

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **034766**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.03.18

(21) Номер заявки
201791427

(22) Дата подачи заявки
2015.12.22

(51) Int. Cl. **C08F 2/34** (2006.01)
C08F 2/42 (2006.01)
C08F 10/00 (2006.01)

(54) **СПОСОБ ПЕРЕХОДА МЕЖДУ НЕСОВМЕСТИМЫМИ КАТАЛИЗАТОРАМИ**

(31) **14199685.0**

(32) **2014.12.22**

(33) **EP**

(43) **2018.01.31**

(86) **PCT/EP2015/080943**

(87) **WO 2016/102546 2016.06.30**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**САБИК ГЛОУБЛ ТЕКНОЛОДЖИЗ
Б.В. (NL)**

(72) Изобретатель:
**Банат Яхья (NL), Аль-Хумуди
Абдулазиз Хамад, Феллахи Саид (SA)**

(74) Представитель:
Воробьев В.А., Фелицына С.Б. (RU)

(56) **US-A1-2001020072
US-A1-2006160965
EP-A1-1731535
JP-A-2003064105
US-A-5672666
EP-A1-2610269
EP-A1-2216347**

(57) Изобретение относится к способу перехода от первой реакции непрерывной полимеризации в газофазном реакторе, проводимой в присутствии первого катализатора, ко второй реакции полимеризации, проводимой в присутствии второго катализатора в газофазном реакторе, где первый и второй катализаторы несовместимы, при этом способ включает: (a) прерывание подачи первого катализатора из системы подачи первого катализатора в реактор; (b) введение катализаторного яда для, по меньшей мере, частичной дезактивации первого катализатора в реакторе и (c) введение в реактор второго катализатора из системы подачи второго катализатора, отдельной от системы подачи первого катализатора.

B1

034766

**034766
B1**

Изобретение относится к способу перехода между системами несовместимых катализаторов полимеризации. В частности, изобретение относится к способу перехода от реакции полимеризации олефина, использующей систему традиционного катализатора Циглера-Натта, к реакции полимеризации олефина, использующей систему металлоценового катализатора на основе переходного металла с объемистым лигандом, и наоборот.

Металлоцены претерпели революционные изменения в последнее десятилетие вследствие разработки продуктов, которые обладают улучшенными характеристиками по сравнению с продуктами на основе традиционных катализаторов Циглера-Натта. Продукты на основе металлоценовых и одноцентровых катализаторов обеспечили получение (1) более узкого молекулярно-массового распределения, (2) лучшего включения сомономеров и (3) меньших плотностей при сравнении с продуктами на основе обычных катализаторов Циглера-Натта. Данные характеристики обеспечили достижение нескольких преимуществ на уровне конечного пользователя, включающих (1) ударную прочность, (2) прозрачность, (3) органолептические свойства, (4) характеристики термосваривания и, что наиболее важно, возможность уменьшения толщины изделия.

Металлоценовый полимер ЛПЭНП использовался для получения однослойной и многослойной пленки, получаемой путем экструдирования с раздувом, и в упаковочных областях применения. Коммерческие области применения полимера ЛПЭНП в значительной мере относятся к использованию пленки, получаемой путем экструдирования с раздувом и отливки, такой как растягивающаяся пленка, а также мешков для мусора и мешков повышенной прочности. Этот полимер позволил конечным пользователям добиться множества преимуществ, таких как (1) увеличенные скорости упаковывания вследствие пониженной температуры начала сваривания, повышенной клейкости при высокой температуре и уменьшенного слипания; (2) уменьшенное разрушение упаковки вследствие повышенной ударной вязкости и превосходной стойкости к воздействию нагрузки; (3) улучшенная эстетичность упаковки вследствие уменьшенной мутности и увеличенного блеска; и (4) улучшенное качество упакованного продукта вследствие уменьшения взаимодействия упаковка-продукт, пониженного запаха и экстрагируемости и тому подобного. Полимер ЛПЭНП, предназначенный для получения пленок, требует отсутствия гелеобразования во время получения полимера ЛПЭНП.

Зачастую необходимо осуществлять переход от одного типа системы катализатора, обеспечивающей получение полимеров, демонстрирующих определенные свойства и характеристики, к другой системе катализатора, способной обеспечивать получение полимеров, характеризующихся другими химическими и/или физическими признаками. Переход между системами схожих катализаторов Циглера-Натта или системами совместимых катализаторов обычно происходит легко. Совместимыми катализаторами являются соответствующие катализаторы, характеризующиеся схожими кинетиками обрыва цепи и включения мономера и сомономера (сомономеров) и/или не взаимодействующие друг с другом неблагоприятным образом.

Однако этот процесс обычно осложняется в случае несовместимости систем катализаторов или принадлежности их к различным типам. Например, в случае перехода между двумя системами несовместимых катализаторов, такими как система катализатора Циглера-Натта и система металлоценового катализатора, как это было установлено, некоторые из компонентов системы катализатора Циглера-Натта будут играть роль ядов для системы металлоценового катализатора. Следовательно, компоненты системы катализатора Циглера-Натта предотвращают промотирование полимеризации с использованием системы металлоценового катализатора.

Кроме того, конкретно в случае непрерывного процесса перехода взаимодействие между двумя несовместимыми катализаторами может приводить к получению высоких уровней содержания небольших частиц с размерами менее приблизительно 120 мкм, которые обозначаются термином "мелочь". Мелочь может приводить к возникновению проблем с пригодностью к эксплуатации в реакторе и/или к развитию обрастания и облепления пленкой.

В прошлом для осуществления эффективного перехода между несовместимыми катализаторами процесс первой катализируемой полимеризации олефина останавливали с использованием различных методик, известных на современном уровне техники. После этого реактор опорожняли, перезагружали и в реактор вводили систему второго катализатора. Такие преобразования катализаторов являются времязатратными и дорогостоящими вследствие необходимости в выведении реактора из эксплуатации на продолжительный период времени во время перехода, а также получения некондиционного материала.

Предпринималось множество попыток усовершенствования способа перехода между несовместимыми катализаторами.

Само собой разумеется, что для ингибирования полимеризации, обусловленной первым несовместимым катализатором, необходимо прервать нагнетание катализатора в реактор. Прекращение подачи первого катализатора в реактор непосредственно не прекращает прохождение реакций полимеризации, протекающих в реакторе, поскольку псевдооживленный слой содержит частицы катализатора, которые все еще могут обеспечивать протекание полимеризации в течение продолжительного периода времени. Даже если позволить реакциям полимеризации продолжаться в реакторе в течение дополнительного периода времени, катализатор в реакторе не является полностью дезактивированным в течение значитель-

ного периода времени.

Таким образом, для существенного прекращения данных реакций полимеризации в реакторе используют ингибиторы полимеризации или "катализаторные яды". Существует два общих типа ингибиторов полимеризации: обратимые катализаторные яды и необратимые катализаторные яды. Обратимые катализаторные яды обычно сначала ингибируют активность катализатора и полимеризацию на определенный период времени, но не дезактивируют катализатор необратимо. Собственно говоря, по истечении определенного периода времени в обычных условиях проведения полимеризации катализаторы повторно активируются, и полимеризация будет продолжаться. Данные обратимые катализаторные яды могут быть использованы при любой комбинации или в любом порядке введения в процесс. Необратимые катализаторные яды необратимо инактивируют способность катализатора обеспечивать полимеризацию олефинов. Использование ядов и/или дезактиваторов для катализатора раскрывается в патентах США №№ 5442019, 5753786 и 6949612 В2 авторов Agariou et al., патенте США № 5672666 авторов Muhle et al. и патенте США № 6858684 В2 авторов Burdett et al.

В публикации US 5672666 описывается способ перехода от катализатора Циглера-Натта к металлоценовому катализатору, при котором в реактор вводят дезактиватор (CO_2), реактор продувают для удаления остающегося дезактиватора и в реактор вводят металлоценовый катализатор в отсутствие какого-либо материала акцептора. В публикации US 5672666 упоминается удаление, по существу, всех активирующих и/или акцептирующих соединений, например соединения ТЭА, перед введением металлоценового катализатора.

Выгодно было бы получить способ перехода между катализаторами, который обеспечивает исключение влияния системы первоначального катализатора. Кроме того, выгодно было бы получение способа перехода между катализаторами без необходимости в приостановке прохождения реакции полимеризации, опорожнении реактора для освобождения его от системы первоначального катализатора и повторном запуске прохождения реакции полимеризации с использованием системы другого катализатора. В дополнение к этому выгодно было бы, если бы способ перехода позволял уменьшить количество некондиционного материала, получаемого в ходе способа перехода, уменьшить время перехода, увеличить надежность и стабильность способа перехода и избежать необходимости в открытии реактора для загрузки слоя затравки.

Одна цель настоящего изобретения заключается в получении способа, с использованием которого разрешаются описанные выше и/или другие проблемы.

В соответствии с этим настоящее изобретение раскрывает способ перехода от первой реакции непрерывной полимеризации в газофазном реакторе, проводимой в присутствии первого катализатора, ко второй реакции полимеризации, проводимой в присутствии второго катализатора в газофазном реакторе, где первый и второй катализаторы являются несовместимыми, при этом способ включает:

(a) прерывание подачи первого катализатора из системы подачи первого катализатора в газофазный реактор;

(b) введение катализаторного яда для, по меньшей мере, частичной дезактивации первого катализатора в реакторе и

(c) подачу в реактор второго катализатора из системы подачи второго катализатора, отделенной от системы подачи первого катализатора.

Для целей описания изобретения и прилагаемой формулы изобретения термин "несовместимые катализаторы" понимается как обозначение соответствующих катализаторов, которые удовлетворяют одному или нескольким следующим далее положениям: 1) это те катализаторы, которые в присутствии друг друга уменьшают производительность по меньшей мере одного из катализаторов более чем на 50%; 2) это такие катализаторы, когда в одних и тех же условиях проведения реакции один из катализаторов обеспечивает получение полимеров, имеющих молекулярную массу (M_w), более чем в два раза превышающую молекулярную массу, наблюдаемую для любого другого катализатора в системе; и 3) это те катализаторы, которые различаются по коэффициенту включения или константе сополимеризации сомономеров в одних и тех же условиях более чем на приблизительно 30%.

Термин "производительность" в настоящем документе понимается как обозначающий кг продукта в расчете на один кг катализатора на протяжении определенного периода времени. Термин " M_w " в настоящем документе понимается в качестве обозначения среднечисловой молекулярной массы согласно измерению с использованием метода ЭХР (эксклюзионная хроматография размеров, использующая 1,2,4-трихлорбензол в качестве элюента и откалиброванная с использованием стандартов на основе линейных полиэтиленов). Включение сомомера измеряют с использованием аналитического фракционирования с элюированием при повышении температуры (АФЭПТ), осуществляемого в соответствии с методом, описанным в патенте США № 4798081 и публикации Wilde, L.; Ryle, T.R.; Knobloch, D.C.; Peat, L.R.; Determination of Branching Distributions in Polyethylene and Ethylene Copolymers, J. Polym. Sci., 20, 441-455 (1982), которые во всей своей полноте посредством ссылки включаются в настоящий документ. Анализируемую композицию растворяют в химически чистом 1,2-дихлорбензоле, фильтруют с использованием фильтра на 0,2 мкм и обеспечивают ее кристаллизацию в колонке, содержащей инертный носитель, (колонке, заполненной шариками из нержавеющей стали с размером 150 мкм, объем 2500 мкл) пу-

тем медленного уменьшения температуры до 20°C при скорости охлаждения 0,1°C/мин. Колонку снабжают инфракрасным детектором. После этого формируют кривую хроматограммы метода АФЭПТ в результате элюирования образца кристаллизованного полимера из колонки в результате медленного увеличения температуры элюирующего растворителя (1,2-дихлорбензола) от 20 до 130°C при скорости 1°C/мин.

Используемым прибором может быть прибор Polymer Char Crystaf-TREF 300.

Стабилизаторы: 1 г/л продукта Toranol + 1 г/л продукта Irgafos 168.

Образец: приблизительно 70 мг в 20 мл.

Объем образца: 0,3 мл.

Производительность насоса: 0,50 мл/мин.

Для получения спектров может быть использовано программное обеспечение от прибора Polymer Char Crystaf-TREF-300.

Настоящее изобретение в своей основе имеет тот факт, что даже следовое количество катализатора может оказывать отравляющее воздействие на несовместимый катализатор, и не должно быть никакого контакта между несовместимыми катализаторами не только в реакторе, но даже и в системе подачи катализатора. Катализатор подают из системы подачи катализатора, включающей, например, емкость для подачи катализатора и нагнетательную трубу, присоединенную к емкости для подачи катализатора и реактору. Вышеупомянутая система подачи катализатора необязательно также может включать и насос. Еще один пример подходящей для использования системы подачи катализатора может включать камеру хранения, дозирующее устройство и промежуточную камеру, через которую высвобождается инертный газообразный носитель с использованием быстрооткрывающегося клапана для сдувания порошка в реактор (такая система описывается, например, в публикации US 4774299). Один дополнительный пример подходящей для использования системы подачи катализатора для доставки катализатора может использовать компримированный газ (такая система описывается, например, в публикации US 3790036). Еще один пример подходящей для использования системы подачи катализатора может действовать при проведении стадий разделения, улавливания, экспонирования и дросселирования катализатора в результате открытия и закрытия линии подачи катализатора (такая система описывается, например, в публикации JP 49-17426). Другие примеры систем подачи катализатора описываются в публикациях EP 0596111, EP 0961784, US 4610574, US 5195654, US 5209607, US 5738249 или WO 9201722. Как было обнаружено, даже в случае отсутствия катализатора (и других отравляющих компонентов, происходящих из остатков катализатора) в реакторе в нагнетательной трубе все еще остается следовое количество катализатора, достаточное для отравления второго катализатора, которое не может быть удалено путем продувки.

Катализаторами полимеризации, используемыми в настоящем изобретении, являются твердые катализаторы. В реактор может подаваться твердый катализатор полимеризации в виде суспензии в растворителе, например углеводородном растворителе и тому подобном, или в инертном газе, таком как азот. Твердый катализатор полимеризации также можно нагнетать в реактор и в виде сухого катализатора. Как было обнаружено, следовое количество остающегося катализатора не оказывает неблагоприятного воздействия на плотность и индекс плавления. Продувка достаточна для удаления катализатора до уровня, который не оказывает воздействия на плотность и индекс расплава. Авторы изобретения неожиданно обнаружили, что следовое количество остаточного катализатора, остающегося в системе подачи катализатора, приводит к появлению избыточного уровня содержания геля, что делает полученный полимер неподходящим для использования в определенных областях применения, как, например, в случае полимера ЛПЭНП для областей применения, связанных с пленками.

Деактивация катализатора, остающегося в реакторе, уже была подробно исследована. Примеры данных исследований можно найти в публикациях US 6949612, US 20050059784, WO 2004060931, US 5747612, US 5442019, US 5672665, US 5753786. Ни в одном из данных документов предшествующего уровня техники не упоминаются эффект от следового количества несовместимого катализатора и возможность того, что катализатор может оставаться в системе подачи катализатора даже после интенсивной продувки.

В публикации US 5672666 описывается способ перехода от катализатора Циглера-Натта к металлоценовому катализатору, при котором в реактор вводят дезактиватор, и реактор продувают перед введением металлоценового катализатора. В публикации US 5672666 упоминается удаление, по существу, всех активирующих и/или акцептирующих соединений, например соединения ТЭА, перед введением металлоценового катализатора. В публикации US 5672666, кроме того, упоминается важность, по существу, полного отсутствия остаточного катализатора в общей системе подачи катализатора в случае использования таковой.

Как неожиданно обнаружили авторы изобретения, использование общей системы подачи катализатора, очищенной путем продувки, может привести только к получению системы, которая, по существу, свободна от остаточного катализатора, что является удовлетворительным с точки зрения плотности и индекса расплава, но не с точки зрения уровня содержания геля. При переходе с целью получения полиэтилена, характеризующегося также и желательным низким уровнем содержания геля, система подачи катализатора, по существу, свободная от остаточного катализатора, чего добиваются путем продувки,

недостаточна, и требуется система подачи катализатора, полностью свободная от остаточного катализатора. В соответствии с этим настоящее изобретение раскрывает использование двух отдельных систем подачи катализатора. В публикации US 5672666 не упоминается необходимость разделения подачи катализатора вследствие необходимости полного освобождения системы подачи катализатора от остаточного катализатора и недостаточности общей системы подачи катализатора, которую сделали, по существу, свободной от остаточного катализатора, например путем продувки.

Проблем, создаваемых остающимся первым катализатором, также можно избежать путем физической очистки системы подачи первого катализатора. Это обеспечивает возможность использования системы подачи первого катализатора в качестве системы подачи второго катализатора. Однако физическая очистка системы подачи катализатора обычно занимает 6-8 часов. Вместо времязатратной физической очистки в способе по изобретению используют две отдельные системы подачи катализатора для двух несовместимых катализаторов.

Первый катализатор при подаче может иметь вид сухого катализатора, и второй катализатор при подаче может иметь вид сухого катализатора.

Первый катализатор при подаче может иметь вид сухого катализатора, а второй катализатор при подаче может иметь вид суспензии в растворителе.

Первый катализатор при подаче может иметь вид суспензии в растворителе, а второй катализатор при подаче может иметь вид сухого катализатора.

Первый катализатор при подаче может иметь вид суспензии в растворителе, и второй катализатор при подаче может иметь вид суспензии в растворителе.

В частности, первый катализатор может быть катализатором Циглера-Натта и при подаче может иметь вид суспензии в растворителе, а второй катализатор может быть металлоценовым катализатором и при подаче может иметь вид сухого катализатора.

В частности, первый катализатор может быть катализатором Циглера-Натта и при подаче может иметь вид сухого катализатора, а второй катализатор может быть металлоценовым катализатором и при подаче может иметь вид сухого катализатора.

Для целей описания изобретения и прилагаемой формулы изобретения термины "катализаторы" и "системы катализаторов" используются взаимозаменяемым образом.

Полимеризация

Реакция первой полимеризации и реакция второй полимеризации могут представлять собой непрерывную полимеризацию одного или нескольких α -олефиновых мономеров, из которых по меньшей мере один представляет собой этилен или пропилен. Предпочтительные α -олефиновые мономеры включают, например, α -олефины, содержащие от 4 до 8 атомов углерода. Однако при желании могут быть использованы и небольшие количества α -олефиновых мономеров, содержащих более 8 атомов углерода, например от 9 до 18 атомов углерода, такие как, например, сопряженный диен. Таким образом, можно получать гомополимеры этилена или пропилена или сополимеры этилена и/или пропилена с одним или несколькими α -олефиновыми мономерами, включающие α -олефиновые мономеры, содержащие от 4 до 8 атомов углерода. Предпочтительные α -олефиновые мономеры включают нижеследующее, но не ограничиваются только этим: бут-1-ен, изобутен, пент-1-ен, гекс-1-ен, гексадиен, изопрен, стирол, 4-метилпент-1-ен, окт-1-ен и бутадиев. Примеры α -олефиновых мономеров, содержащих более 8 атомов углерода, которые могут быть сополимеризованы с мономерными этиленом и/или пропиленом или которые могут быть использованы в качестве частичной замены α -олефиновых мономеров, включающих α -олефиновые мономеры, содержащие от 4 до 8 атомов углерода, включают нижеследующее, но не ограничиваются только этим: дец-1-ен и этилиденнорборнен.

В случае использования способа по изобретению для сополимеризации этилена и/или пропилена с α -олефиновыми мономерами в качестве основного компонента сополимера предпочтительно будут использовать этилен и/или пропилен. Например, количество этилена и/или пропилена, присутствующих в сополимере, составляет по меньшей мере 65 мас.%, например по меньшей мере 70 мас.%, например по меньшей мере 80 мас.% в расчете на совокупный сополимер.

Под терминами "непрерывная полимеризация одного или нескольких α -олефинов" или "непрерывное получение полиолефина" в настоящем документе подразумеваются запитывание реактора одним или несколькими α -олефиновыми мономерами, по меньшей мере один из которых представляет собой этилен или пропилен, и (полу)непрерывный отбор получаемого таким образом полиолефина через систему выгрузки полимера, присоединенную к реактору.

Непрерывная полимеризация одного или нескольких α -олефиновых мономеров будет приводить к получению полиолефинов в форме частиц, в настоящем документе также обозначаемых термином "полиолефин". Примеры полиолефинов, которые могут быть получены, включают широкий спектр полимеров, например полиэтилен, например линейный полиэтилен низкой плотности (ЛПЭНП), который, например, может быть получен из этилена и бут-1-ена, 4-метилпент-1-ена или гекс-1-ена, полиэтилен высокой плотности (ПЭВД), который, например, может быть получен из этилена или из этилена с небольшой частью α -олефинового мономера, содержащего от 4 до 8 атомов углерода, например бут-1-ена,

пент-1-ена, гекс-1-ена или 4-метилпент-1-ена. Другие примеры включают нижеследующее, но не ограничиваются только этим: пластимеры, эластомеры, полиэтилен средней плотности, гомополимерные полипропилены и сополимерные полипропилены, в том числе статистические сополимеры и блочный или многоблочный сополимер и этилен-пропиленовый каучук (ЭПК).

Предпочтительно в способе по изобретению полученный полиолефин представляет собой полиэтилен, более предпочтительно линейный полиэтилен низкой плотности.

Псевдооживленный слой

Способ по изобретению может быть использован в любом процессе газофазной полимеризации в газофазном реакторе. Газофазный реактор может быть любым реактором, подходящим для использования в случае газофазных полимеризаций, и может быть, например, вертикально, горизонтально механически перемешиваемым реактором или реактором с псевдооживленным слоем. Предпочтительным является способ газофазной полимеризации в реакторе с псевдооживленным слоем. В одном типичном способе непрерывной газофазной полимеризации в псевдооживленном слое для получения полимера из мономера газовый поток, содержащий мономер, пропускают через реактор с псевдооживленным слоем в присутствии катализатора в условиях проведения реакции.

В установках для газофазной полимеризации в псевдооживленном слое в общем случае используют непрерывный газовый цикл. В одной части цикла в реакторе газовый поток цикла нагревают с использованием тепла полимеризации. Тепло отводят в другой части цикла с использованием системы охлаждения, внешней по отношению к реактору. В одном варианте осуществления газовый поток цикла охлаждают для получения смесевой газожидкостной фазы, которую после этого вводят в реактор. Полимерный продукт отбирают из реактора. За подробным описанием газофазного способа можно обратиться к патентам США №№ 4543399 и 4588790, которые полностью включены в настоящий документ посредством ссылки.

Использование способа полимеризации в псевдооживленном слое приводит к существенному снижению потребностей в энергии по сравнению с другими способами полимеризации и, что наиболее важно, уменьшению капитальных вложений, требуемых для осуществления такого способа полимеризации. В предпочтительных вариантах осуществления в ходе способа по изобретению псевдооживленный слой поддерживают в псевдооживленном состоянии.

Существует множество типов реакторов с псевдооживленным слоем, в число которых входят барботажный реактор с псевдооживленным слоем, циркуляционный реактор с псевдооживленным слоем, кольцевой реактор с псевдооживленным слоем, многозонный реактор с псевдооживленным слоем и однократный импульсный реактор.

Способ по изобретению предпочтительно осуществляют в многозонном реакторе с псевдооживленным слоем.

Под термином "псевдооживленный слой" в настоящем документе подразумевается, что определенное количество твердых частиц (в данном случае предпочтительно твердого катализатора и/или твердого катализатора, к которому прикреплен мономер) в смеси твердое вещество/текучая среда выступает в качестве текучей среды. Этого можно добиться путем размещения определенного количества твердых частиц в соответствующих условиях, например путем подачи текучей среды через твердые частицы на скорости, достаточно высокой для суспендирования твердых частиц и стимулирования их поведения в качестве текучей среды.

Один пример способа, использующего псевдооживленный слой для получения полиолефинов, раскрывается в патенте США № 4882400. Другие примеры способов, использующих псевдооживленный слой для получения полиолефинов, описываются, например, в патентах США №№ 3709853; 4003712; 4011382; 4302566; 4543399; 4882400; 5352749; 5541270; 7122607 и 7300987. Нижняя часть реактора с псевдооживленным слоем (РПС) может, например, включать впускное отверстие, соединенное с системой подачи реакционной композиции, такой как этилен, азот (N₂), водород (H₂), сомономер, триизобутиламин (ТИБА)-амин и триэтилалюминий (ТЭА). Средняя зона в реакторе выше распределительной плиты включает впускное отверстие для катализатора полимеризации, которым реактор может быть запитан в комбинации с азотом (N₂). Средняя зона реактора также включает выпускное отверстие, ведущее в резервуар для выгрузки продукта. Верхняя зона реактора включает выпускное отверстие для верхнего потока рецикла, где выпускное отверстие для верхнего потока рецикла соединяется с впускным отверстием компрессора. Компрессор включает выпускное отверстие для сжатых текучих сред, и выпускное отверстие компрессора соединяется с впускным отверстием для сжатых текучих сред блока охлаждения. Блок охлаждения включает выпускное отверстие для получения нижнего потока рецикла, где данное выпускное отверстие блока охлаждения соединяется с впускным отверстием в нижней части реактора.

Один пример системы многозонного реактора с псевдооживленным слоем (РПС) продемонстрирован на чертеже. Многозонный реактор из данного примера является многозонным реактором, эксплуатируемым в конденсированном режиме, где данный многозонный реактор включает первую зону, вторую зону, третью зону, четвертую зону и распределительную плиту,

где первая зона отделяется от второй зоны с использованием распределительной плиты,

где многозонный реактор является вытянутым в вертикальном направлении,
где вторая зона в многозонном реакторе располагается выше первой зоны,
где третья зона в многозонном реакторе располагается выше второй зоны,
и где четвертая зона в многозонном реакторе располагается выше третьей зоны,

где вторая зона включает внутреннюю стенку, где по меньшей мере часть внутренней стенки во второй зоне имеет форму с постепенно увеличивающимся внутренним диаметром или с непрерывным раскрытием конуса, где диаметр или раскрытие увеличиваются в вертикальном направлении снизу вверх в многозонном реакторе,

где третья зона включает внутреннюю стенку, где по меньшей мере часть внутренней стенки в третьей зоне имеет форму с постепенно увеличивающимся внутренним диаметром или с непрерывным раскрытием конуса, где диаметр или раскрытие увеличиваются в вертикальном направлении снизу вверх в многозонном реакторе,

где наибольший диаметр внутренней стенки в третьей зоне является большим, чем наибольший диаметр внутренней стенки во второй зоне.

РПС из данного примера может функционировать в так называемом "режиме конденсирования" или "конденсированном режиме", который является эффективным для отвода тепла, вырабатываемого во время экзотермической полимеризации. В данном режиме отвод тепла достигается в результате охлаждения газового потока рецикла до температуры ниже его температуры точки росы, что в результате приводит к конденсированию по меньшей мере части потока рецикла с образованием нижнего потока рецикла, содержащего жидкость и газ. После этого полученный таким образом нижний поток рецикла вводят в полимеризационный реактор с псевдооживленным слоем, где жидкая часть будет переходить в парообразное состояние под воздействием тепла реактора и где данный переход в парообразное состояние будет отводить тепло из реактора и сделает возможным подачу в него одного или нескольких очень высокоактивных катализаторов. Детали РПС, функционирующего в режиме конденсирования, дополнительно описываются в заявке № EP 13195141.0, включенной в настоящий документ посредством ссылки.

Чертеж иллюстрирует систему РПС, включающую многозонный реактор (8), компрессор (400) и блок охлаждения (5).

Многозонный реактор (8) из данного примера является вытянутым в вертикальном направлении и включает четыре зоны реакции (1), (2), (3) и (4). Зона (4) предпочтительно может быть расположена выше зоны (3), зона (3) может быть расположена выше зоны (2), а зона (2) может быть расположена выше зоны (1) в вертикальном направлении снизу вверх в реакторе.

Первая зона (1) включает первое впускное отверстие для приема нижнего потока рецикла (10) и первая зона (1) отделяется от второй зоны (2) с использованием распределительной плиты (6). Вторая зона (2) включает первое впускное отверстие для приема твердого катализатора полимеризации (20). Третья зона (3) включает первое выпускное отверстие для получения полиолефина (30). Данное выпускное отверстие также может располагаться и во второй зоне (2). По меньшей мере одна зона, выбираемая из второй зоны (2) или третьей зоны (3), может включать по меньшей мере одну секцию, где внутренняя стенка реактора имеет форму с постепенно увеличивающимся внутренним диаметром или с непрерывным раскрытием конуса в вертикальном направлении снизу вверх в реакторе. В данном случае как вторая зона (2), так и третья зона (3) включают такие секции, обозначенные соответственно символами 2А и 3А. Во второй зоне (2) по меньшей мере одна секция, где внутренняя стенка реактора имеет форму с постепенно увеличивающимся внутренним диаметром или с непрерывным раскрытием конуса в вертикальном направлении снизу вверх в реакторе (2А), предпочтительно может быть расположена непосредственно выше распределительной плиты (6). Тем самым, термин "непосредственно выше распределительной плиты (6)" предпочтительно может обозначать то, что можно избежать накопления жидкости или снизить его. Кроме того, по меньшей мере одна зона, выбираемая из второй зоны (2) или третьей зоны (3), может включать по меньшей мере одну секцию, где внутренняя стенка реактора имеет форму цилиндра. В данном случае как вторая зона (2), так и третья зона (3) включают такие секции, обозначенные соответственно символами 2В и 3В. Четвертая зона (4) включает первое выпускное отверстие для верхнего потока рецикла (40), которые соединяется с первым впускным отверстием компрессора (400) через первое средство соединения (АА). Тем самым четвертая зона является зоной разъединения, которая может быть выполнена таким образом, чтобы частицы полимера предпочтительно не достигали данной зоны или оставались в данной зоне по возможности в наименьшей степени, а вместо этого возвращались в третью зону (3) или вторую зону (2), в особенности, например, во избежание забивания компрессора (400). Средство соединения (АА) включает первое впускное отверстие для приема исходного сырья (60).

Компрессор (400) включает первое выпускное отверстие для сжатых жидких сред (50), которое соединяется с первым впускным отверстием для сжатых жидких сред блока охлаждения (5) через второе средство соединения (ВВ). Второе средство соединения (ВВ) включает впускное отверстие для приема исходного сырья (70). Блок охлаждения (5) включает первое выпускное отверстие для получения нижнего потока рецикла (10), которое соединяется с первым впускным отверстием первой зоны (1).

Система РПС может, кроме того, включать систему отбора полимера, систему дегазации полимера

и систему извлечения из газообразного сброса (не показаны на чертеже). Выпускное отверстие для извлеченных компонентов (в жидкой форме) (80) системы извлечения из газообразного сброса может осуществлять транспортирование к первому выпускному отверстию (70) второго средства соединения (ВВ) с использованием насоса (7).

Данная система может выгодным образом использоваться в процессе непрерывной полимеризации, включающем

подачу во вторую зону (2) твердого катализатора полимеризации с использованием первого выпускного отверстия для приема твердого катализатора полимеризации (20),

подачу исходного сырья (60), содержащего α -олефиновый мономер, в первое средство соединения (АА),

необязательную подачу исходного сырья (70), содержащего конденсируемые инертные компоненты, во второе средство соединения (ВВ),

отбор полиолефина (30) с использованием первого выпускного отверстия второй зоны (2) и/или третьей зоны (3) и

циркуляцию текучих сред с их переводом из первого выпускного отверстия четвертой зоны (4) в первое выпускное отверстие первой зоны,

где текучие среды циркулируют при

компримировании исходного сырья (60) и верхнего потока рецикла (40) с использованием компрессора (400) с образованием компримированных текучих сред (50),

последующем охлаждении компримированных текучих сред (50) с использованием блока охлаждения (5) до температуры ниже температуры точки росы компримированных текучих сред с образованием нижнего потока рецикла (10) и

подачи нижнего потока рецикла (10) в первую зону многозонного реактора (8) через выпускное отверстие для приема нижнего потока рецикла первой зоны, и

где расход газа на единицу сечения потока в данном способе находится в диапазоне от 0,5 до 5 м/с.

Исходное сырье (60) содержит передатчик цепи, например водород, и может, кроме того, содержать газообразные α -олефиновые мономеры и инертные газообразные компоненты, например азот.

Исходное сырье (70) содержит конденсируемые инертные компоненты, например конденсируемый инертный компонент, выбираемый из группы алканов, содержащих от 4 до 20 атомов углерода, предпочтительно от 4 до 8 атомов углерода, и их смесей, например пропана, н-бутана, изобутена, н-пентана, изопентана, неопентана, н-гексана, изогексана или других насыщенных углеводородов, содержащих 6 атомов С, н-гептана, н-октана и других насыщенных углеводородов, содержащих 7 или 8 атомов С, и любых их смесей; и может, кроме того, содержать конденсируемые α -олефиновые мономеры, α -олефиновые сомономеры и/или их смеси.

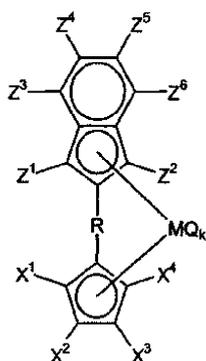
Вышеупомянутая система РПС имеет преимущество, заключающееся в возможности введения повышенных количеств жидкости без дестабилизации псевдооживленного слоя.

Катализаторы

Несмотря на то, что способ по изобретению в предпочтительном варианте осуществления конкретно относится к переходу между традиционным катализатором Циглера-Натта и металлоценовым катализатором, в объем данного изобретения попадает и применение способа по изобретению для любого перехода между несовместимыми катализаторами. Например, для перехода между традиционным катализатором Циглера-Натта и хромовым катализатором, или для перехода между хромовым катализатором и металлоценовым катализатором, или даже между традиционным титановым катализатором Циглера-Натта и ванадиевым катализатором Циглера-Натта. Данное изобретение предусматривает отсутствие ограничений на направление перехода между несовместимыми катализаторами, однако предпочтительным является способ перехода изобретения от любого другого катализатора, несовместимого с металлоценовым катализатором.

Традиционные катализаторы Циглера-Натта на современном уровне техники обычно содержат галогенид переходного металла, такой как галогенид титана или ванадия, и металлоорганическое соединение для металла из групп 1, 2 или 3, обычно триалкилалюминиевые соединения, которые действуют в качестве активатора для галогенида переходного металла. Некоторые системы катализаторов Циглера-Натта включают внутренний донор электронов, который закомплексован с алкилалюминием или переходным металлом. Галогенид переходного металла может быть нанесен на носитель в виде галогенида магния или закомплексован с ним. Данный активный катализатор Циглера-Натта также может быть импрегнирован на неорганическом носителе, таком как диоксид кремния или оксид алюминия. Для целей описания изобретения в качестве традиционных катализаторов Циглера-Натта также рассматриваются и хромоценовые катализаторы, например описанные в патенте США № 4460755, который включается в настоящий документ посредством ссылки. За более детальной информацией в отношении традиционных катализаторов Циглера-Натта можно обратиться, например, к патентам США №№ 3687920, 4086408, 4376191, 5019633, 4482687.4, 4101445, 4560671, 4719193, 4755495, 5070055, все из которых включаются в настоящий документ посредством ссылки.

Металлоценовым катализатором предпочтительно является металлоценовый катализатор приведенной ниже общей формулы (I):



Формула I

где

M представляет собой переходный металл, выбираемый из группы, состоящей из лантаноидов и металлов из групп 3, 4, 5 или 6 периодической системы элементов; M предпочтительно выбирают из группы, состоящей из Ti, Zr и Hf, при этом наиболее предпочтительным является Zr;

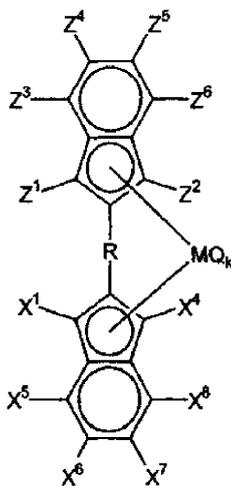
Q представляет собой анионный лиганд для M;

k представляет собой количество анионных лигандов Q и равняется валентности M за вычетом двух, поделенной на валентность анионного лиганда Q;

R представляет собой углеводородную мостиковую группу, такую как алкил; R предпочтительно содержит по меньшей мере один sp²-гибридизованный атом углерода, который связан с индентильной группой в положении 2;

Z и X представляют собой заместители.

В еще одном предпочтительном варианте осуществления металлоценовый катализатор описывается приведенной ниже общей формулой II:



Формула II

где

M представляет собой переходный металл, выбираемый из группы, состоящей из лантаноидов и металлов из групп 3, 4, 5 или 6 периодической системы элементов; M предпочтительно выбирают из группы, состоящей из Ti, Zr и Hf, при этом наиболее предпочтительным является Zr;

Q представляет собой анионный лиганд для M;

k представляет собой количество анионных лигандов Q и равняется валентности M за вычетом двух, поделенной на валентность анионного лиганда Q;

R представляет собой углеводородную мостиковую группу, такую как алкил; R предпочтительно содержит по меньшей мере один sp²-гибридизованный атом углерода, который связан с индентильной группой в положении 2;

Z и X представляют собой заместители.

Мостиковая группа R в металлоценовых катализаторах, описываемых приведенными выше общими формулами I и II, предпочтительно содержит по меньшей мере одну арильную группу. Например, арильная группа может быть моноарильной группой, такой как фениленовая или нафталиновая, или биарильной группой, такой как бифенилиденная или бинафтильная. Предпочтительно мостиковая группа R представляет собой арильную группу, предпочтительно R представляет собой фениленовую или бифени-

лиденую группу. Мостиковая группа R соединяется с инденильными группами через sp²-гибридизованный атом углерода, например фениленовая группа может быть соединена через положения 1 и 2, бифениленовая группа может быть соединена через положения 2 и 2', нафталиновая группа может быть соединена через положения 2 и 3, бинафтильная группа может быть соединена через положения 2 и 2'. Предпочтительно R представляет собой фениленовую группу, которая соединена с инденильными группами через положения 1 и 2. R может представлять собой 2,2'-бифенилен.

Каждый из заместителей X в приведенных выше формулах I и II отдельно может представлять собой атом водорода или углеводородную группу, содержащую 1-20 атомов углерода (например, алкильную, арильную, арилалкильную). Примерами алкильных групп являются метильная, этильная, пропильная, бутильная, гексильная и децильная. Примерами арильных групп являются фенильная, мезитильная, толильная и кумолильная. Примерами арилалкильных групп являются бензильная, пентаметилбензильная, ксилильная, стирильная и трифенилметильная. Примерами других заместителей являются галогениды, такие как хлорид, бромид, фторид и иодид, метокси, этокси и фенокси. Также два соседних углеводородных радикала могут быть соединены друг с другом в кольцевой системе. X также может представлять собой заместитель, который вместо атома углерода и/или атома водорода или в дополнение к ним может содержать один или несколько гетероатомов из групп 14, 15 или 16 периодической системы элементов. Примерами таких гетероатомсодержащих заместителей являются алкилсульфиды (подобные MeS-, PhS-, n-бутил-S-), амины (подобные Me₂N-, n-бутил-N-), Si- или B-содержащие группы (подобные Me₃Si- или Et₂B-) или P-содержащие группы (подобные Me₂P- или Ph₂P-). Предпочтительно заместители X представляют собой атом водорода.

Каждый из заместителей Z в приведенных выше формулах I и II отдельно может представлять собой заместитель, соответствующий представленному выше определению изобретения для заместителя X. Заместители Z1 и Z2 совместно с заместителями X1 и X4 могут формировать второй мостик, который соединяет инденильную группу с циклопентаденильной группой в инденильном соединении.

Примерами металлоценовых катализаторов, предназначенных для использования в настоящем изобретении, являются [орто-бис(4-фенил-2-инденил)бензол]цирконийдихлорид, [орто-бис(5-фенил-2-инденил)бензол]цирконийдихлорид, [орто-бис(2-инденил)бензол]цирконийдихлорид, [орто-бис(2-инденил)бензол]гафнийдихлорид, [орто-бис(1-метил-2-инденил)бензол]цирконийдихлорид, [2,2'-(1,2-фенилдиил)-1,1'-диметилсиллилбис(инден)]цирконийдихлорид, [2,2'-(1,2-фенилдиил)-1,1'-дифенилсиллилбис(инден)]цирконийдихлорид, [2,2'-(1,2-фенилдиил)-1,1'-(1,2-этандиил)бис(инден)]цирконийдихлорид, [2,2'-бис(2-инденил)бифенил]цирконийдихлорид и [2,2'-бис(2-инденил)бифенил]гафнийдихлорид.

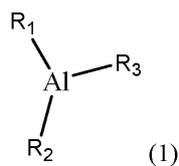
Металлоценовый катализатор предпочтительно содержит цирконий в качестве металлсодержащей группы M. Количество циркония в композиции катализатора предпочтительно находится в диапазоне 0,02-1 мас.%, предпочтительно 0,15-0,30 мас.% в расчете на композицию катализатора.

Металлоценовый катализатор может быть нанесен на носитель, необязательно совместно с активатором катализатора и необязательно модификатором. Второй катализатор предпочтительно представляет собой композицию металлоценового катализатора, содержащую носитель, содержащий металлоценовый катализатор, активатор катализатора и модификатор, описанную в публикации EP 2610269 посредством ссылки, включенной в настоящий документ. Такая композиция катализатора имеет преимущество, заключающееся в уменьшении обрастания реактора. Согласно наблюдениям такая композиция катализатора была особенно чувствительна к проблеме с гелеобразованием в случае использования общей системы подачи катализатора.

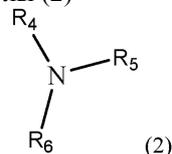
Термин "активатор катализатора" в настоящем документе следует понимать как обозначение любого соединения, которое может активировать одноцентровый катализатор таким образом, что он будет способен обеспечивать полимеризацию мономеров, в частности олефинов. Предпочтительно активатор катализатора представляет собой алюминоксан, перфторфенилборан и/или перфторфенилборат, предпочтительно алюминоксан, более предпочтительно метилалюмоксан и/или модифицированный метилалюмоксан.

Носитель в композиции катализатора по настоящему изобретению может представлять собой органический или неорганический материал и предпочтительно является пористым. Примерами органического материала являются сшитый или функционализированный полистирол, полимер ПВХ, сшитый полиэтилен. Примерами неорганического материала являются диоксид кремния, оксид алюминия, диоксид кремния-оксид алюминия, неорганические хлориды, такие как MgCl₂, тальк и цеолит. Могут быть использованы смеси двух и более данных носителей. Предпочтительный размер частиц носителя находится в диапазоне от 1 до 120 мкм, предпочтительно от 20 до 80 мкм, а предпочтительный средний размер частиц находится в диапазоне от 40 до 50 мкм. Предпочтительный носитель представляет собой диоксид кремния. Объем пор носителя предпочтительно находится в диапазоне от 0,5 до 3 см³/г. Предпочтительная площадь удельной поверхности материала носителя находится в диапазоне от 50 до 500 м²/г. Диоксид кремния, использующийся в данном изобретении, перед использованием для получения композиции катализатора предпочтительно дегидратируют.

Предпочтительно модификатор представляет собой продукт реакции между соединением алюминия общей формулы (1)



и аминовым соединением общей формулы (2)



где

R1 представляет собой атом водорода или разветвленную или прямоцепочечную, замещенную или незамещенную углеводородную группу, содержащую 1-30 атомов углерода,

R2 и R3 являются идентичными или различными и выбираются из разветвленных или прямоцепочечных, замещенных или незамещенных углеводородных групп, содержащих 1-30 атомов углерода, и

R4 представляет собой атом водорода или функциональную группу, содержащую по меньшей мере один активный атом водорода,

R5 представляет собой атом водорода или разветвленную, прямоцепочечную или циклическую, замещенную или незамещенную углеводородную группу, содержащую 1-30 атомов углерода,

R6 представляет собой разветвленную, прямоцепочечную или циклическую, замещенную или незамещенную углеводородную группу, содержащую 1-30 атомов углерода.

В одном предпочтительном варианте осуществления изобретения количества соединения алюминия и аминного соединения выбирают таким образом, чтобы в модификаторе молярное соотношение между Al и N находилось в диапазоне от 1:3 до 5:1, предпочтительно от 1:2 до 3:1, более предпочтительно от 1:1,5 до 1,5:1. В пределах данного диапазона может быть получена хорошая комбинация из технических эффектов по настоящему изобретению. В случае молярного соотношения между Al и N, меньшего, чем 1:3, могут иметь место обрастание и/или облепление пленкой, в то время как в случае молярного соотношения между Al и N более 5:1 уменьшится производительность катализатора, то есть уменьшится количество полимера, получаемого в расчете на один грамм катализатора. Наиболее предпочтительное молярное соотношение представляет собой 1:1.

В соединении общей формулы (2) R4 представляет собой атом водорода или функциональную группу, содержащую по меньшей мере один активный атом водорода, R5 представляет собой атом водорода или разветвленную, прямоцепочечную или циклическую, замещенную или незамещенную углеводородную группу, содержащую 1-30 атомов углерода, R6 представляет собой разветвленную, прямоцепочечную или циклическую, замещенную или незамещенную углеводородную группу, содержащую 1-30 атомов углерода (атомы углерода заместителей включаются). Разветвленная, прямоцепочечная или циклическая, замещенная или незамещенная углеводородная группа, содержащая 1-30 атомов углерода, предпочтительно является алкильной группой, содержащей 1-30 атомов углерода, например алкильной группой, содержащей 1-30 атомов углерода, например прямоцепочечной, разветвленной или циклической алкильной, аралкильной группой, содержащей 1-30 атомов углерода, или алкарильной группой, содержащей 1-30 атомов углерода.

Аминовое соединение, использующееся в реакции для получения модификатора, может быть одним аминовым соединением или смесью двух и более различных аминовых соединений.

Аминовое соединение, использующееся для получения модификатора по настоящему изобретению, предпочтительно содержит углеводородную группу, содержащую по меньшей мере восемь атомов углерода, более предпочтительно по меньшей мере двенадцать атомов углерода, например алкильную группу, содержащую от 1 до пятнадцати атомов углерода. Аминовое соединение может представлять собой первичный, вторичный или третичный амин. Аминовое соединение предпочтительно представляет собой первичный амин.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения аминовое соединение выбирают из группы, состоящей из октадециламина, этилгексиламина, циклогексиламина, бис(4-аминоциклогексил)метана, гексаметилендиамина, 1,3-бензолдиметанамина, 1-амино-3-аминометил-3,5,5-триметилциклогексана и 6-амино-1,3-диметилаурацила.

Соединение алюминия, использующееся в реакции для получения модификатора, может быть одним соединением алюминия или смесью двух и более различных соединений алюминия. Каждый из R1, R2 и R3 может независимо представлять собой разветвленную или прямоцепочечную, замещенную или незамещенную углеводородную группу, содержащую 1-30 атомов углерода, например каждый может независимо представлять собой алкил, предпочтительно все из R1, R2 и R3 представляют собой алкил, более предпочтительно R1, R2 и R3 являются идентичными.

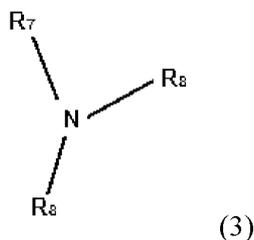
Соединение алюминия по настоящему изобретению предпочтительно представляет собой триалки-

лалюминий ($R_1=R_2=R_3$ =алкил) или диалкилалюминийгидрид (R_1 = атом водорода, $R_2=R_3$ =алкил). В одном варианте осуществления настоящего изобретения соединение алюминия выбирают из группы, состоящей из триметилалюминия, триэтилалюминия, трипропилалюминия, трибутилалюминия, триизопропилалюминия, триизобутилалюминия или диметилалюминийгидрида, диэтилалюминийгидрида, дипропилалюминийгидрида, дибутилалюминийгидрида, диизопропилалюминийгидрида, диизобутилалюминийгидрида. Данные материалы легко доступны и характеризуются хорошей реакционной способностью по отношению к аминам. Термин "алкил" в настоящем документе будет пониматься специалистами в соответствующей области техники как обозначение углеводородной группы, которая содержит только атомы углерода и водорода и является производным алканов, таких как метан, этан, пропан, бутан, пентан, гексан и тому подобное. Алкил может быть разветвленным, прямоцепочечным или циклическим. Предпочтительно каждый из R_1 , R_2 и R_3 может независимо представлять собой прямоцепочечный или разветвленный алкил.

В одном предпочтительном варианте осуществления соединения алюминия представляет собой триалкилалюминий, а аминовое соединение представляет собой первичный амин, предпочтительно аминовое соединение выбирают из группы, состоящей из октадециламина, этилгексилламина, циклогексилламина, бис(4-аминоциклогексил)метана, гексаметилендиамина, 1,3-бензолдиметанамина, 1-амино-3-аминометил-3,5,5-триметилциклогексана и 6-амино-1,3-диметилаурацила.

Предпочтительно модификатор представляет собой продукт реакции между циклогексилламином и триизобутилалюминием.

В некоторых вариантах осуществления модификатор представляет собой аминовое соединение общей формулы (3)



где R_7 представляет собой атом водорода или линейную или разветвленную алкильную группу, содержащую от 1 до 50 атомов углерода;

R_8 представляет собой гидроксигруппу радикала $(CH_2)_x$, и где x представляет собой целое число в диапазоне от 1 до 50. Один пример данных модификаторов поверхности включает доступный на коммерческих условиях продукт Atmer 163. Согласно наблюдениям такая композиция катализатора была особенно чувствительна к проблеме с гелеобразованием в случае использования общей системы подачи катализатора.

Модификатор поверхности может быть выбран из по меньшей мере одного из группы соединений, описываемых следующими далее химическими формулами: $C_{18}H_{37}N(CH_2CH_2OH)_2$, $C_{12}H_{25}N(CH_2CH_2OH)_2$ и $(CH_3(CH_2)_7(CH_2)_2(CH_2)_7)OCOSCH_2(CH_2OH)_4CH_2OH$. Модификатор поверхности может представлять собой производное сорбитальмоноолеината или третичный этоксилированный амин.

Стадия (а).

Стадию (а) предпочтительно проводят таким образом, чтобы сохранялось соотношение между первым катализатором и сокатализатором первого катализатора. Стадия (а) в общем случае может быть проведена путем снижения количества первого катализатора и его сокатализатора в течение определенного периода времени в 1-4 ч.

После прекращения введения первого катализатора и его сокатализатора газовую композицию реактора для первой полимеризации предпочтительно выдерживают в течение определенного периода времени, например 1-4 ч. Это позволяет израсходовать сокатализатор и постепенно снизить выработку.

Обычно процессы газофазной полимеризации в типичном варианте осуществляют непрерывно, поэтому температуру реактора с псевдооживленным слоем контролируют выдерживают на, по существу, изотермическом уровне путем непрерывного отвода тепла полимеризации посредством подачи газа, выходящего из псевдооживленного слоя, на циркулирование в конденсатор/теплообменник вне реактора и повторного направления охлажденного газового потока в ходе циркулирования обратно в реактор. Когда температура рециркулирующего потока, введенного или отправленного на рецикл в полимеризационный реактор с псевдооживленным слоем, превышает температуру точки росы, по существу, никакой жидкости образовываться не будет. Данный способ известен под наименованием способа в "сухом режиме". Один способ максимизации возможности теплоотвода в ходе всего функционирования заключается в уменьшении температуры потока газообразного исходного сырья в реакторе до наименьшего возможного значения.

В соответствии с процессом в "конденсированном режиме" в качестве псевдооживляющей среды в псевдооживленном слое используют двухфазную смесь, содержащую жидкость и газ, жидкая часть которой переходит в парообразное состояние при воздействии на нее тепла реактора. Текущая среда может быть получена путем охлаждения потока рецикла, отбираемого из реактора, до температуры ниже тем-

пературы точки росы и тем самым превращения части газа в жидкость, а после этого охлажденный поток рецикла может быть повторно введен в полимеризационный реактор с псевдооживленным слоем. В данном случае цель заключается в использовании эффекта охлаждения, создаваемого в результате перехода в парообразное состояние, то есть в результате снижения температуры псевдооживленного слоя до той точки, когда можно избежать разложения полимера и катализатора, и могут быть предотвращены агломерирование полимера и комкование. Жидкие фаза/часть формирует та часть газов рецикла, которая включает мономеры и низкокипящие жидкие углеводороды, инертные по отношению к условиям проведения реакции, требуемым для полимеризации, и к конденсированию. Способы полимеризации в реакторе с псевдооживленным слоем в конденсированном режиме раскрываются, например, в публикациях US 4543399 и US 4588790. В данных публикациях описывается введение инертной жидкости в поток рецикла для увеличения температуры точки росы потока рецикла и обеспечения функционирования способа на уровнях, достигающих вплоть до 17,4 мас.% жидкости в расчете на совокупную массу охлажденного потока рецикла. Способ в конденсированном режиме является выгодным, поскольку его способность отводить увеличенные количества тепла, вырабатываемого в результате проведения полимеризации, обеспечивает увеличение объема выработки полимера в полимеризационном реакторе с псевдооживленным слоем. Один обычный жидкий углеводород, использующийся в жидкой фазе/части, представляет собой изопентан, который кипит при приблизительно 27°C и, следовательно, становится паром в линии рецикла с учетом тепла, имеющегося у газов рецикла. Газы рецикла покидают реактор, охлаждаются, а после этого конденсируются в такой степени, что образуются паровые фаза/часть и жидкие фаза/часть. Скорость газожидкостной смеси рецикла должна быть достаточной для обеспечения существования псевдооживленного слоя, но достаточно низкой для предотвращения избыточного захвата мелочи. Охлаждающая способность должна быть достаточной для улучшения выработки в том, что касается объема/времени/выхода.

Способы полимеризации в реакторе с псевдооживленным слоем в "суперконденсированном режиме" функционируют в присутствии более чем 17,4 мас.% жидкости в охлажденном потоке рецикла в соответствии с описанием, например в публикации US 5352749. Они должны находиться в определенных более специфических и ограничивающих условиях в пределах определенного ограниченного и известного диапазона рабочих условий для предотвращения дестабилизации псевдооживленного слоя и, тем самым, приостановки способа.

В случаях, когда процесс первой полимеризации функционирует в конденсированном режиме или суперконденсированном режиме, переход будут осуществлять из конденсированного режима или суперконденсированного режима в "сухой режим". Это также может быть осуществлено на стадии (а) и/или, таким образом, предпочтительно, например, до стадии (b).

Кроме того, реактор с псевдооживленным слоем может быть подвергнут процедуре "миниотравления" или "частичного отравления", при которой вводят обратимый катализаторный яд, предпочтительно CO, для перевода первого катализатора в неактивное состояние или, другими словами, в состояние, неспособное обеспечивать прохождение полимеризации (даже временно), например на стадии (а). Термин "обратимый катализаторный яд" тем самым может означать, что в отсутствие и/или при очень низких концентрациях (например менее 0,1 ч./млн) обратимого катализаторного яда и/или по истечении определенного периода времени активность катализатора может быть восстановлена. Это может обеспечить быстрый переход процесса из конденсированного режима в сухой режим. Обычно обратимый катализаторный яд, в особенности, например, CO, можно нагнетать в реактор, где его концентрация внутри реактора не превышает, например, 20 ч./млн от композиции газового потока цикла. Предпочтительно концентрация обратимого катализаторного яда внутри реактора может находиться в диапазоне, например, от 0,1 до 10 ч./млн, предпочтительно от 0,1 до 5 ч./млн, более предпочтительно от 0,1 до 3 ч./млн.

После введения в реактор желательного количества обратимого катализаторного яда, в особенности, например, CO, реактор может быть выдержан в состоянии ожидания в течение короткого периода времени для прохождения "частичного отравления". Таким образом может быть использован по меньшей мере один обратимый катализаторный яд, например до, после по меньшей мере одного необратимого катализаторного яда или совместно с ним. Предпочтительно по меньшей мере один обратимый катализаторный яд может быть использован (например, на стадии (а)) до использования необратимого катализаторного яда, такого как в особенности, например, циклогексиламин (например, на стадии (b)).

После этого отбор продукта может быть прекращен и/или систему выгрузки полимера отделяют от бункера сбора продувок продукта и системы извлечения из сброса, предпочтительно на стадии (а) и/или, таким образом, предпочтительно, например, до стадии (b).

Существуют различные методики и системы для удаления летучих углеводородов из полимеров. См., например, патенты США №№ 4197399, 3594356 и 3450183, в которых в качестве продувочного устройства используют емкость в виде колонны (прямого цилиндра), что обозначают терминами "бункер сбора продувок полимера" или "бункер сбора продувок продукта". В патенте США № 4372758 раскрывается способ дегазации или продувки для удаления углеводородов, таких как алкены, из твердых олефиновых полимеров. Данные методики и системы могут быть использованы для/в качестве бункера сбора продувок продукта в целях удаления летучих углеводородов из полимеров. Способ продувки в общем

случае включает подачу твердого полимера (например, в гранулированной форме) в бункер сбора продувок полимера и введение полимера в бункере сбора продувок в контакт с противоточным газовым потоком продувки для выдувания газообразных углеводородов, которые выделяются из полимера. Наиболее часто всю продувку проводят с использованием инертного газа, такого как азот. Однако возможно также и использование газа, обогащенного по легкому углеводороду, для выдувания более тяжелых углеводородов на первой ступени, а после этого использование инертного газа на второй ступени для реализации сравнительно легкой задачи выдувания легких углеводородов, которые остаются в смоле и вокруг нее после первой ступени.

Систему извлечения из сброса обычно используют для извлечения углеводородов из смесового углеводородного/инертного газового потока продувки, покидающего продувочную емкость. Существующие способы извлечения углеводородов из потока сброса блока полимеризации включают, например, а) компримирование и конденсирование с использованием водяного и/или механического охлаждения (например, охлаждения до -10°C); и б) разделение с использованием короткоциклового адсорбирования (КЦА) или мембран. В существующих установках для газофазного полиэтилена наиболее часто используют опцию (а), но также использовали и комбинацию из (а) и (б).

В системе компримирования и конденсирования, такой как описанная в патенте США № 5391656, поток сброса бункера сбора продувок полимера, который содержит инертные газы, такие как азот, и различные мономеры, подвергают обработке на последовательности стадий, которые включают охлаждение для конденсирования части газового потока реактора; отделение сконденсированных жидкостей от остающихся неконденсируемых газов; компримирование неконденсируемых газов; охлаждение компримированного потока для промотирования дальнейшего конденсирования, дальнейшего разделения жидкости/газа и дальнейшего отправления на рецикл сконденсированных мономеров. Система извлечения из сброса с использованием компримирования и охлаждения обеспечивает извлечение большей доли содержащихся более тяжелых углеводородов, например бутена, изопентана, гексена, гексана и других тяжелых алкенов и алканов, с использованием способа конденсирования.

Еще один способ извлечения, применяемый в уровне техники, включает криогенное извлечение из сброса, где конденсирование мономера из потоков сброса, содержащих азот, осуществляют в результате перехода жидкого азота в парообразное состояние. Доступные на коммерческих условиях системы криогенного извлечения из сброса, используемые для криогенного извлечения из сброса, обычно полагаются на импортное жидкого азота из другого агрегата в том же месте, импортное жидкого азота из агрегата со стороны или отправку сброса в агрегат на стороне для извлечения конденсируемых углеводородов в качестве потока отбросов.

Способы полимеризации, в которых используют только компримирование/конденсирование в результате некриогенного охлаждения газообразного сброса для извлечения углеводородов, могут обеспечивать извлечение большей части C_4 и более тяжелых углеводородов, но обычно будут обеспечивать извлечение только приблизительно от 0 до 50% этиленового сброса. Кроме того, неконденсированный азот содержит значительные количества тяжелых углеводородов, которые могут не допустить его использование в качестве газа для высушивания или продувки смолы. Для достижения более высокого качества извлечения этилена и получения более высокого качества извлеченного газа требуется дополнительная переработка для извлечения из сброса.

В патенте США № 6576043 описывается способ разделения газовой смеси, содержащей азот и по меньшей мере один углеводород из установки для получения полиэтилена или полипропилена, в которой для продувки твердых частиц полимерного продукта используют азот. Газовую смесь разделяют в слое адсорбента с использованием способа короткоциклового адсорбирования (КЦА).

В патенте США № 6706857 описывается способ получения полиолефина, где олефиновый мономер полимеризуют, а остаточный мономер извлекают из газового потока, содержащего мономер и азот. В данном способе также используют способ КЦА, при котором мономер адсорбируют на периодически регенерируемом адсорбенте в виде силикагеля или оксида алюминия для извлечения очищенного газового потока, содержащего олефин, и потока, обогащенного по азоту.

В патенте США № 5769927 описывается способ обработки потока сброса продувки из процесса изготовления полимера, при этом поток сброса содержит олефин, такой как этилен или пропилен, и газ продувки, такой как азот. Изобретение включает конденсирование, мгновенное испарение и мембранное разделение. В способе компримируют и охлаждают поток сброса продувки; подвергают мгновенному испарению конденсированную часть для частичного удаления количества газа продувки; подвергают обработке неконденсированную часть в блоке мембранного разделения; и проводят рециркулирование потока мгновенного испарения и смесового потока от мембраны на стадию конденсирования.

В патенте США № 5741350 раскрываются способ и аппарата для извлечения углеводородов из газа продувки полиалкиленового продукта, которое приводит к получению алкенового мономера, отправляемого на рецикл в способ полимеризации, и инертного газа, обогащенного по парам. Алкеновый мономер конденсируют и отделяют при низкой температуре от инертного газа, подвергают мгновенному испарению и переводу в парообразное состояние в целях обеспечения охлаждения для стадии конденсирования и отправляют на рецикл в способ полимеризации.

Другие справочные материалы в данном отношении включают патенты США №№ 4188793, 4727723, 5035732, 5421167, 5497626, 5626034, 5979177, 6560989, 6576805, 6712880 и 7128827 и публикации патентных заявок США №№ 2005/0229634 и 2005/0159122.

Стадия (b).

На стадии (b) для существенного обрыва цепи данных реакций полимеризации в реакторе используют ингибиторы полимеризации или "катализаторные яды", предпочтительно включающие по меньшей мере один необратимый катализаторный яд. Для целей описания изобретения катализаторные яды не включают ту минимальную часть катализаторных ядов, которая может содержаться в потоках мономерного или сомономерного исходного сырья во время обычных условий проведения полимеризации (например, внутренние олефины). В качестве необратимого катализаторного яда может быть использован циклогексиламин. Таким образом, для, по меньшей мере, частичной дезактивации первого катализатора может быть введен циклогексиламин. Термин "по меньшей мере, частичная дезактивация" в настоящем документе понимается как обозначение уменьшения производительности катализатора по меньшей мере на 80%, предпочтительно по меньшей мере 90%. Предпочтительно производительность катализатора уменьшается приблизительно на 100%, то есть катализатор дезактивируется.

Существуют два общих типа ингибиторов полимеризации. Во-первых, обратимые катализаторные яды, которые могут быть использованы в изобретении, представляют собой соединения, такие как ниже следующее, но не ограничивающиеся только этим: например, монооксид углерода (CO), диоксид углерода (CO₂), внутренние олефины, 2-бутен и тому подобное, внутренние диены, 2,4-гексадиен и тому подобное, алкены и бутадienes. Обратимые катализаторные яды обычно сначала ингибируют активность катализатора и полимеризацию на определенный период времени, но не дезактивируют катализатор необратимо. Действительно, по истечении определенного периода времени в обычных условиях проведения полимеризации катализатор снова активируется, и полимеризация будет продолжаться. Также могут быть использованы и два и более обратимых катализаторных яда в комбинации. Данные обратимые катализаторные яды могут быть использованы в любых комбинации или порядке введения в способ по изобретению.

Во-вторых, существуют необратимые катализаторные яды, которыми являются соответствующие яды, которые необратимо инактивируют способность катализатора обеспечивать прохождение полимеризации олефинов. В соответствии с изобретением в качестве необратимого катализаторного яда используют циклогексиламин.

В некоторых вариантах осуществления изобретения в качестве необратимого катализаторного яда используют только циклогексиламин.

В некоторых вариантах осуществления изобретения могут быть использованы один или несколько известных дополнительных необратимых катализаторных ядов, например кислород, вода (H₂O), спирты, гликоли, фенолы, простые эфиры, карбонильные соединения, такие как кетоны, альдегиды, карбоновые кислоты, сложные эфиры, жирные кислоты, алкины, такие как ацетилен, нитрилы, соединения трехвалентного азота, пиридин, пирролы, карбонилсульфид (COS) и меркаптаны. В качестве дополнительного необратимого катализаторного яда также могут быть использованы и амины, отличные от циклогексиламина. Аминовые соединения, использующиеся в качестве необратимых катализаторных ядов в настоящем изобретении, предпочтительно могут представлять собой амин, содержащий углеводородную группу, содержащую по меньшей мере восемь атомов углерода, более предпочтительно по меньшей мере двенадцать атомов углерода. Таким образом, аминовое соединение, использующееся в качестве необратимого катализаторного яда, предпочтительно может представлять собой первичный амин. Указанным образом также могут быть использованы и два и более необратимых катализаторных яда в комбинации.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения аминовое соединение, использующееся в качестве необратимого катализаторного яда, выбирают из группы, состоящей из октадециламина, этилгексиламина, циклогексиламина, бис(4-аминоциклогексил)метана, гексаметилендиамина, 1,3-бензолдиметанамина, 1-амино-3-аминометил-3,5,5-триметилциклогексана и 6-амино-1,3-диметилурацила.

Данные необратимые катализаторные яды могут быть использованы в любых комбинациях или в любом порядке введения в процесс по изобретению.

По меньшей мере один необратимый катализаторный яд, в особенности, например, циклогексиламин, также может быть использован совместно с одним или несколькими другими необратимыми катализаторными ядами и/или одним или несколькими обратимыми катализаторными ядами, в особенности, например, на стадии (b) в соответствии с настоящим изобретением.

Таким образом, возможность объединения смеси из одного или нескольких данных обратимых и необратимых катализаторных ядов до введения в реактор не выходит за рамки объема данного изобретения, однако специалисты в соответствующих областях техники должны осознавать, что некоторые из данных ядов могли бы вступать в реакцию друг с другом, и, таким образом, лучше их вводить раздельно.

Предпочтительно сразу после прерывания подачи первого несовместимого катализатора в реактор вводят обратимый катализаторный яд в течение периода времени, достаточного для существенной дезактивации катализатора в реакторе и, таким образом, существенного предотвращения дальнейшего прохо-

ждения полимеризации. Это может быть осуществлено, например, на стадии (а) или на стадии (b). Использование обратимого катализаторного яда приводит к уменьшению вероятности облепления пленкой и/или обрастания в реакторе, когда в реакторе осуществляется процесс по изобретению, в котором полимеризация протекала с использованием первого катализатора. В варианте осуществления изобретения перед введением необратимого катализаторного яда первый катализатор может быть переведен, по существу, в неактивное состояние или, иными словами, в состояние, по существу неспособное обеспечить прохождение полимеризации, в результате введения/использования обратимого катализаторного яда. Предпочтительные обратимые катализаторные яды по изобретению представляют собой CO и/или CO₂. Количество используемого обратимого катализаторного яда зависит от размера реактора и количества и типа катализаторов и сокатализаторов в реакторе.

Предпочтительно обратимый катализаторный яд по изобретению может быть использован, например, в количестве, полученном в расчете на совокупное количество грамм-атомов компонентов катализатора на основе переходных металлов. Однако в случае использования совместно с первым катализатором какого-либо активатора или сокатализатора и наличия у таких активатора или сокатализатора способности вступать в реакцию со вторым катализатором, обратимый катализаторный яд может быть использован, например, в количестве, полученном в расчете на совокупное количество грамм-атомов компонентов катализатора на основе переходного металла и любого активатора.

В некоторых вариантах осуществления обратимый яд используют в количестве, большем, чем 1 молярный эквивалент, предпочтительно большем, чем 2 молярных эквивалента, в расчете на совокупное количество грамм-атомов переходного металла катализатора в реакторе.

В некоторых вариантах осуществления сразу после введения обратимого катализаторного яда в реактор и до введения необратимого катализаторного яда проходит определенный период времени в диапазоне приблизительно от 5 мин до 24 ч, предпочтительно от 1 до 12 ч, более предпочтительно от 1 до 6 ч, а наиболее предпочтительно от 1 до 2 ч. Прохождение данного периода времени подразумевается переводом реактора в режим ожидания. Данная продолжительность может зависеть от природы и количества катализатора и объема реактора. В газофазном реакторе имеется слой затравки, который обычно очень велик по размеру и количеству полимера. Таким образом, требуется прохождение достаточного периода времени для обеспечения диспергирования обратимого катализаторного яда по всему объему реактора, в частности по всему объему любого полимерного продукта в реакторе.

Сразу после введения в реактор обратимого катализаторного яда в одном предпочтительном варианте осуществления в реактор вводят необратимый катализаторный яд. В соответствии с представленным выше описанием изобретения в качестве необратимого катализаторного яда используют циклогексилламин.

В одном предпочтительном варианте осуществления количество необратимого катализаторного яда, введенного в реактор, находится в диапазоне от 0,1 до 1000 молярного соотношения между необратимым катализаторным ядом и совокупным количеством металла катализатора и любого активатора в реакторе, предпочтительно от 0,1 до 100, более предпочтительно от приблизительно 1 до приблизительно 10, еще более предпочтительно от приблизительно 1 до приблизительно 5, а наиболее предпочтительно от более чем приблизительно 1 до менее чем приблизительно 2. Однако в случае использования совместно с первым катализатором какого-либо активатора или сокатализатора и наличия у таких активатора или сокатализатора способности вступать в реакцию со вторым катализатором, необратимый катализаторный яд может быть использован в количестве, полученном в расчете на совокупное количество грамм-атомов компонентов катализатора на основе переходных металлов и любого активатора. В еще одном варианте осуществления необратимый катализаторный яд может быть использован в количестве в диапазоне от 100 до 125% от соответствующего количества, необходимого для полной инактивации всего активного первого катализатора. Это делает возможной существенную дезактивацию первого катализатора (так что он сам также предпочтительно не будет обладать реакционной способностью) перед введением второго несовместимого катализатора. Это также используется для недопущения избыточных количеств необратимого яда, которые могли бы оставаться в реакторе и частично или полностью дезактивировать второй несовместимый катализатор при его подаче в реактор.

Как указано выше, количество добавляемого необратимого катализаторного яда может быть определено на основании измерения статического заряда реактора.

В еще одном варианте осуществления после введения в реактор необратимого катализаторного яда до продолжения осуществления способа перехода проходит определенный период времени в диапазоне от приблизительно 5 мин до приблизительно 24 ч, предпочтительно от приблизительно 1 до приблизительно 12 ч, более предпочтительно приблизительно от 1 до 6 ч, а наиболее предпочтительно приблизительно от 1 до 2 ч. Опять-таки, продолжительность воздействия обусловлена теми же причинами, что указаны для обратимого катализаторного яда.

Стадия (b2).

Обычно в способе по изобретению важным является существенное освобождение реактора от примесей, в частности от необратимого катализаторного яда, которые могут перевести второй катализатор в неактивное состояние при его введении в реактор. Таким образом, на стадии (b2) в реактор может быть

введено металлоорганическое соединение, которое обладает способностью вступать в реакцию с циклогексилламином.

Металлоорганическое соединение вступает в реакцию с необратимым катализаторным ядом, таким как циклогексилламин. Такие металлоорганические соединения могут включать, например, BX_3 , где X представляет собой атом галогена, R^1R^2Mg , этилмагний, R^4CORMg , $RCNR$, ZnR_2 , CdR_2 , LiR , SnR_4 , где R представляют собой углеводородные группы, которые могли бы быть идентичными или различными.

Подходящими для использования металлоорганическими соединениями являются соответствующие соединения в виде металлоорганических алкилов, алкоксидов и галогенидов металлов из групп 1, 2, 3 и 4. Предпочтительные металлоорганические соединения представляют собой литийалкилы, магний- или цинкалкилы, магнийалкилгалогениды, алюминийалкилы, кремнийалкил, кремнийалкоксиды и кремнийалкилгалогениды. Наиболее предпочтительные металлоорганические соединения представляют собой алюминийалкилы и магнийалкилы.

Наиболее предпочтительным металлоорганическим соединением является соединение алюминия, описываемое формулой (1) в соответствии с представленным выше описанием. Металлоорганические соединения, используемые на стадии с), могут быть теми же или отличными по сравнению с соединением алюминия, описываемым формулой (1) и используемым для получения модификатора поверхности в соответствии с представленным выше описанием.

Металлоорганическое соединение вступает в реакцию с остающимся катализаторным ядом, таким как циклогексилламин, который циркулирует в реакторе в течение определенного периода времени до введения второго катализатора. Реагент действует в качестве добавки, обеспечивающей непрерывность, которая способствует уменьшению обрастания и/или облепления пленкой на стенках реактора и/или компонентов реактора.

Стадия (b3).

Во время полимеризации с использованием первого несовместимого катализатора в реакторе накапливаются газы, которые берут начало в доноре электронов, особенно в случае, когда первый катализатор является катализатором Циглера-Натта. Данные газы обычно оказывают отравляющее воздействие на первый катализатор, в частности на второй несовместимый катализатор. Данные газы для традиционного катализатора Циглера-Натта включают, например, тетрагидрофуран (ТГФ), этанол, этилбензоат и тому подобное. Кроме того, введение обратимых и необратимых катализаторных ядов также приводит к получению побочных продуктов, которые могут оказывать неблагоприятное воздействие на любой процесс полимеризации.

Таким образом, до введения второго несовместимого катализатора содержимое реактора подвергают тому, что в уровне техники известно под наименованием продувки под давлением. Обычно данную методику используют в способе по изобретению при работе с любыми материалами, чувствительными к воздуху/влаге, с целью удаления, продувания или уменьшения количества, например, катализаторных ядов и их побочных продуктов и реагентов до пониженного уровня.

Сразу после завершения данной методики состав газа в системе реактора подстраивают для второго катализатора. Таким образом, в реактор на стадии (b3) вводят газовую композицию для реакции второй полимеризации. Для получения с использованием заданного катализатора заданного продукта, характеризующегося определенными плотностью и индексом расплава, что в общем случае зависит от того, насколько хорошо катализатор обеспечивает включение сомономера, в реакторе должна присутствовать определенная газовая композиция.

В общем случае газ содержит по меньшей мере один альфа-олефин, содержащий от 2 до 20 атомов углерода, предпочтительно 2-15 атомов углерода, например альфа-олефин в виде этилена, пропилена, бутена-1, пентена-1, 4-метилпентена-1, гексена-1, октена-1, децена-1 и циклических олефинов, таких как стирол. Другие мономеры могут включать полярные винильные, диеновые, норборненовые, ацетиленовые и альдегидные мономеры. В предпочтительном варианте осуществления газовая композиция содержит этилен и по меньшей мере один альфа-олефин, содержащий от 3 до 15 атомов углерода.

Обычно газовая композиция также содержит определенное количество водорода для контроля индекса расплава получаемого полимера. В обычных обстоятельствах газ также содержит определенное количество компонента, увеличивающего температуру точки росы, при этом остаток газовой композиции образуют неконденсируемые инертные вещества, например азот.

В зависимости от второго катализатора, вводимого в реактор, для газовой композиции могут быть проведены процедуры увеличения или снижения, например в отношении концентраций газообразных сомономера и водорода. В предпочтительном варианте осуществления для газовой композиции будут проводить операцию снижения, в частности в случае использования в способе по изобретению в качестве второго катализатора металлоценового катализатора.

Обычно газовую композицию реагентов разбавляют в соответствии с представленным выше изложением, например с использованием методик либо продувания под давлением, либо проточного продувания, хорошо известных на современном уровне техники. Во время данной стадии в соответствии с представленным выше обсуждением из катализатора также удаляются и примеси, такие как доноры электронов.

ных частиц, а после этого компримируют, охлаждают и отправляют на рецикл обратно в реактор. Свойства продукта контролируются выдерживают путем подстраивания условий проведения реакции (температуры, давления, расходов и тому подобного).

Полимеризации проводили в газофазном реакторе с псевдооживленным слоем непрерывного действия, характеризующимся внутренним диаметром 45 см и высотой зоны реакции 140 см. Псевдооживленный слой был образован из полимерных гранул. Реактор заполняли слоем из приблизительно 40 кг сухих полимерных частиц, которые интенсивно перемешивали с использованием высокоскоростного газового потока. Слой полимерных частиц в зоне реакции выдерживали в псевдооживленном состоянии с использованием потока рецикла, который выступает в качестве псевдооживляющей среды, а также в качестве средства рассеивания тепла для поглощения экзотермического тепла, вырабатываемого в зоне реакции.

Для поддержки фиксированных целей по составу контролируются выдерживали индивидуальные расходы этилена, водорода и сомономера. Для сохранения постоянного парциального давления этилена контролируются выдерживали концентрацию этилена. Для сохранения относительно стационарного индекса расплава конечной смолы тщательно контролируются выдерживали соотношение расходов водорода/этилена. Концентрации всех газов измеряли с использованием работающего в режиме реального времени газового хроматографа для обеспечения относительно постоянного состава газового потока рецикла.

Твердый катализатор нагнетали непосредственно в псевдооживленный слой с использованием очищенного азота в качестве носителя. Его расход подстраивали для сохранения постоянного объема выработки, составляющего приблизительно 12 кг/ч.

Реагирующий слой растущих полимерных частиц поддерживали в псевдооживленном состоянии с использованием непрерывного течения газа подпиточного исходного сырья и рецикла через зону реакции. Для этого использовали расход газа на единицу сечения потока 0,40 м/с. Реактор функционировал при давлении и температуре, соответствующих приведенным ниже таблицам. При сохранении постоянной температуры реактора температуру газа рецикла непрерывно регулировали вверх или вниз для соответствия любым изменениям в интенсивности выработки тепла вследствие прохождения полимеризации.

Псевдооживленный слой поддерживали при постоянной высоте путем отбора части слоя со скоростью, равной скорости образования дисперсного продукта. С использованием последовательности клапанов продукт удаляли полунепрерывным способом в камеру фиксированного объема. Полученный таким образом продукт продували для удаления захваченных углеводородов и подвергали обработке с использованием небольшого потока увлажненного азота для дезактивации любых следовых количеств остаточного катализатора.

Свойства полимера определяли с использованием следующих далее методов испытаний.

Таблица 1

| | |
|-----------------------|--|
| Индекс расплава | ASTM D-1238 – Condition E (190°C, 2,16 кг) |
| Плотность | ASTM D-1505 |
| Насыпная плотность | Смолу высыпали в цилиндр с фиксированным объемом 400 куб. см. Насыпную плотность измеряют в качестве массы смолы, поделенной на 400 куб. см, с получением значения, выраженного в г/куб. см. |
| Средний размер частиц | Размер частиц измеряют путем определения массы материала, собранного на последовательности стандартных сит США, и определения среднemasсового размера частиц на основании используемой последовательности сит. |
| Мелочь | Мелочь определяют в виде уровня процентного содержания от совокупного распределения, проходящего через стандартное сито в 120 меш. Это соответствует размеру частиц, эквивалентному 120 микронам. |

Осуществляли переход от полимеризации с использованием катализатора Циглера-Натта к металлоценовому катализатору.

Катализатор Циглера-Натта получали путем импрегнирования носителя на основе диоксида кремния комплексом хлорида титана, хлорида магния и тетрагидрофурана (ТГФ) из раствора в ТГФ. Диоксид кремния сначала подвергают дегидратированию при 600°C для удаления воды и химической обработке с использованием триэтилалюминия для дополнительного удаления остающейся воды. Катализатор подвергали обработке путем добавления три-н-гексилалюминия (ТНГА) и диэтилалюминийхлорида (ДЭАХ) в изопентановом растворе и высушиванию для превращения в конечный катализатор Циглера-Натта. Конечный катализатор характеризовался уровнем содержания титана 1%, молярным соотношением ДЭАХ/ТГФ 0,42 и соотношением ТНГА/ТГФ 0,28.

Металлоценовый катализатор получали следующим далее образом.

При комнатной температуре к 36,968 кг 30%-ного метилалюмоксанового раствора (уровень содержания Al 13,58 мас.%) добавляли 0,595 кг дифенил(2-инденил)₂ZrCl₂ и проводили перемешивание в течение 30 мин для получения активированного металлоцена. К 43 кг диоксида кремния silica 955 добавляли приблизительно 172 кг сухого толуола для получения взвеси диоксида кремния. При перемешивании

к взвеси диоксида кремния при приблизительно 30°C добавляли активированный металлоцен. После добавления активированного металлоцена температуру увеличивали до 50°C. По истечении 2 ч при 50°C добавляли продукт Atmer 163 (доступный на коммерческих условиях этоксилированный третичный амин). После добавления смесь выдерживали при 50°C в течение 1 ч. После этого температуру реакции уменьшали до 30°C. Толуол удаляли в результате фильтрации, а полученную композицию катализатора высушивали в результате увеличения температуры до 55°C и использования течения теплого азота. Соотношение Al/Zr, используемое в данном эксперименте, составляло приблизительно 150.

Справочный эксперимент 1.

В реактор установки загружали 45 кг "слоя затравки" из линейного полиэтилена низкой плотности, характеризующегося индексом текучести 1,0 и плотностью 918 кг/м³ и полученного раньше в другом реакторе в результате сополимеризации этилена и бутена-1 с использованием катализатора Циглера-Натта.

Переход начинали путем подачи системы ТИБА-амин приблизительно за час до подачи металлоценового катализатора с расходом 0,12 кг/ч при температуре реактора 85°C, парциальном давлении этилена 8,5 бар и C₆/C₂ 0,115.

Развитие плотности и индекса расплава (ИР) с течением времени при в среднем T=87°C и C₆/C₂=0,115 продемонстрировало обычную стабильность свойств смолы в отношении плотности и индекса расплава в соответствии с непрерывным получением из полупромышленного реактора и проведением анализа каждые 2 ч. Плотность составляла приблизительно 918 кг/м³, а индекс расплава составлял приблизительно 1,0.

Вышеупомянутый катализатор в вышеупомянутых технологических условиях приводил к получению желательного продукта, характеризующегося уровнем содержания геля (совокупная площадь дефектов), соответствующим менее чем 40 ч./млн в соответствии со следующим далее методом.

Метод 1.

Пленку получали с использованием экструдера и пленку исследовали с использованием детектора от компании Optical Control Systems GmbH (OCS). Оборудование от компании OCS измеряет дефекты.

Используемое оборудование состояло из экструдера Optical Control Systems GmbH (OCS) Model ME-20 и системы отливания пленки OCS Model CR-8 и счетчика геля OCS Model FSA-100. Экструдер ME-20 состоит из стандартного червяка на 3/4" (19,05 мм) при степени сжатия 3/1 и L/D 25/1. Он включает зону питания, зону сжатия и зону дозирования. В экструдере используют все полупроводниковые средства управления, привод переменного тока с частотным регулированием для червяка, 5 зон нагревания, в том числе 3 для цилиндра, 1 для зоны измерения температуры и давления расплава и одну для экструзионной головки. Экструзионной головкой являлась экструзионная головка с неподвижными щеками на 150 мм, имеющая конструкцию "рыбьего хвоста", при щелевом зазоре экструзионной головки, составляющем приблизительно 5 мм.

Совокупную площадь дефектов (СПД) пленки определяют в виде:

СПД (ч./млн) = совокупная площадь дефектов (мм²)/исследуемая площадь (м²).

Размер геля (мкм) классифицируют по категориям:

0-300,

300-600,

600-1000,

1000-1200,

> 1200.

Реактор открывали и исследовали стенку реактора. Стенка реактора была чистой без какого-либо обрастания.

Поэтому можно прийти к заключению о том, что в результате проведения сополимеризации с использованием металлоценового катализатора может быть получен удовлетворительный сополимер.

Справочный эксперимент 2.

Систему подачи катализатора загружали катализатором Циглера-Натта с последующими выгрузкой и интенсивной продувкой с использованием азота.

Азотную продувку непрерывно проводили в течение приблизительно трех часов. Сразу после проведения продувки осуществляли заправку с использованием металлоценового катализатора путем подачи 150 г катализатора в систему подачи катализатора с последующим интенсивным смешиванием внутри бака или резервуара для катализатора; невращающийся компонент соседствовал с дозирующим диском.

По истечении одного часа смешивания металлоценовый катализатор, используемый для подачи, выгружали для обильного промывания всей системы подачи, которая включает дозирующий диск; поверхность контакта между дозирующим диском и невращающимся компонентом, вал привода, секцию сбора данных; и нагнетательную трубу.

Сразу после этого проводили интенсивную продувку системы подачи катализатора с использованием очищенного азота в целях удаления любого остающегося "загрязненного" металлоценового катализатора. Вышеупомянутую методику заправки и продувания системы подачи катализатора повторяли три раза с использованием металлоценового катализатора. После этого в систему подачи катализатора вво-

дили 300 г металлоценового катализатора.

Впоследствии следовали той же самой методике загрузки реактора смолой и подачи системы ТИ-БА-амин, что и в справочном эксперименте 1.

Реактор немедленно заработал и в течение четырех часов полимеризации объем выработки достиг приблизительно 9,5 кг/ч. Ни внезапного увеличения объема выработки, ни какого-либо изменения измеренных плотности и индекса расплава не наблюдали.

Поскольку в реакторе отсутствовал свободный ТГФ из предшествующей полимеризации, использующей катализатор Циглера-Натта, то отсутствовало и какое-либо влияние на изменение свойств смолы в виде индекса расплава и плотности.

Проанализировали уровень содержания геля (СПД) для кондиционного порошка в отношении плотности и индекса расплава, который, как было обнаружено, являлся крайне избыточным, превышая среднее значение в 20000 ч./млн.

Такое избыточное количество геля было неожиданным вследствие интенсивной продувки и подготовки, проводимых для системы подачи катализатора.

Справочный эксперимент 3.

После справочного эксперимента 2 проводили заправку и обильное промывание с использованием металлоценового катализатора тем же самым образом, что и в справочном эксперименте 2. После этого систему подачи катализатора загружали с использованием 320 г металлоценового катализатора.

Как и ожидалось, реактор немедленно начал работать, и в течение 2 ч полимеризации объем выработки достиг значения приблизительно 10 кг/ч без какого-либо изменения в измеренных плотностях и индексах расплава.

Поскольку в реакторе отсутствовал свободный ТГФ из предшествующей полимеризации, использующей катализатор Циглера-Натта, то отсутствовало и какое-либо влияние на изменение свойств смолы в виде индекса расплава и плотности.

Проанализировали уровень содержания геля (СПД) для кондиционного порошка в отношении плотности и индекса расплава, который, как это было обнаружено, являлся крайне избыточным, превышая среднее значение в 10500 ч./млн.

Такое избыточное количество геля было неожиданным вследствие интенсивной продувки и подготовки, проводимых для системы подачи катализатора.

Основная часть наблюдаемого геля представляла собой очень высокомолекулярный гель.

Справочный эксперимент 4.

Повторяли справочный эксперимент 2 за исключением проведения физической очистки системы подачи катализатора, заправленной катализатором М1, перед запитыванием металлоценовым катализатором. Уровень содержания геля (СПД) для полученного сополимера находится лишь на уровне до 25 ч./млн.

Получение катализатора М1.

В атмосфере сухого азота в колбу Шленка загружали диоксид кремния (Davison 955, 33 г), предварительно прокаленный при 600°C в течение 4 ч, и к диоксиду кремния добавляли 19 мл раствора триэтилалюминия (ТЭА) в изопентане с концентрацией 1 моль/л для получения взвеси. Взвесь выдерживали при 37°C в течение 1,0 ч. После этого растворяли 4 г $MgCl_2$ и 2,46 г $TiCl_3$ в 1,5 л ТГФ (100%) при 75°C в течение 2 ч в трехгорлой круглодонной колбе (молярное соотношение Mg/Ti 3,1).

После растворения предшественника $MgCl_2-TiCl_3$ в ТГФ раствор переводили в колбу Шленка с ТЭА на диоксиде кремния и проводили смешивание в течение еще 1 ч при 75°C. Высушивание осуществляли при 105°C, после этого при 100°C с азотным продуванием для достижения 14,0 мас.% ТГФ в конечном высушенном порошкообразном катализаторе. В заключение к предварительно высушенному порошку добавляли 4,1 г беспримесного соединения ДЭАХ и проводили смешивание в течение 20 мин с последующим добавлением 4,8 г ТНГА в течение 30 мин, а затем осуществляли высушивание при 65°C для получения легкосыпучего катализатора.

Исходя из справочных экспериментов 2-4, можно прийти к выводу, что причина высокого уровня гелеобразования заключается в наличии катализатора Циглера-Натта, остающегося в системе подачи катализатора. Определенное количество катализатора Циглера-Натта остается в системе подачи катализатора даже после интенсивной продувки, что оказывается достаточным для создания помех для процесса сополимеризации с использованием металлоценового катализатора.

Можно прийти к выводу, что данная проблема может быть разрешена с использованием отдельных систем подачи катализатора для катализатора Циглера-Натта и для металлоценового катализатора.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ перехода от первой реакции непрерывной полимеризации в газофазном реакторе, проводимой в присутствии первого катализатора, ко второй реакции полимеризации, проводимой в присутствии второго катализатора в газофазном реакторе, где первый и второй катализаторы несовместимы, где способ включает стадии, на которых:

(а) прерывают подачу первого катализатора из системы подачи первого катализатора в реактор;

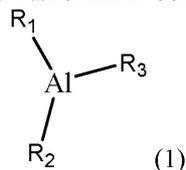
(b) вводят катализаторный яд для, по меньшей мере, частичной дезактивации первого катализатора в реакторе и

(c) в реактор подают второй катализатор из системы подачи второго катализатора, отдельной от системы подачи первого катализатора.

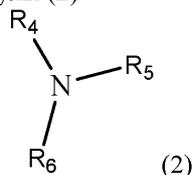
2. Способ по п.1, в котором первым катализатором является катализатор Циглера-Натта, а вторым катализатором является металлоценовый катализатор.

3. Способ по п.1 или 2, в котором второй катализатор представляет собой композицию, содержащую носитель, включающий металлоценовый катализатор, активатор катализатора и необязательный модификатор, где необязательный модификатор предпочтительно представляет собой

[A] продукт реакции между соединением алюминия общей формулы (1)



и аминовым соединением общей формулы (2)



где

R_1 представляет собой атом водорода или разветвленную или прямоцепочечную, замещенную или незамещенную углеводородную группу, содержащую 1-30 атомов углерода,

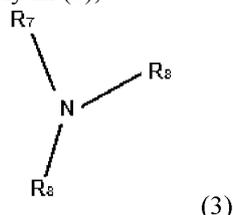
R_2 и R_3 являются идентичными или различными и выбираются из разветвленных или прямоцепочечных, замещенных или незамещенных углеводородных групп, содержащих 1-30 атомов углерода, и

R_4 представляет собой атом водорода или функциональную группу, содержащую по меньшей мере один активный атом водорода,

R_5 представляет собой атом водорода или разветвленную, прямоцепочечную или циклическую, замещенную или незамещенную углеводородную группу, содержащую 1-30 атомов углерода,

R_6 представляет собой разветвленную, прямоцепочечную или циклическую, замещенную или незамещенную углеводородную группу, содержащую 1-30 атомов углерода, или

[B] аминовое соединение общей формулы (3),



где R_7 представляет собой атом водорода или линейную или разветвленную алкильную группу, содержащую от 1 до 50 атомов углерода;

R_8 представляет собой гидроксигруппу радикала $(CH_2)_x$, где x представляет собой целое число в диапазоне от 1 до 50.

4. Способ по п.3, в котором соединение (1) представляет собой триизобутилалюминий, а соединение (2) представляет собой циклогексиламин.

5. Способ по п.3 или 4, в котором металлоценовый катализатор выбирают из группы, состоящей из [орто-бис(4-фенил-2-инденил)бензол]цирконийдихлорида, [орто-бис(5-фенил-2-инденил)бензол]цирконийдихлорида, [орто-бис(2-инденил)бензол]цирконийдихлорида, [орто-бис(2-инденил)бензол]гафнийдихлорида, [орто-бис(1-метил-2-инденил)бензол]цирконийдихлорида, [2,2'-(1,2-фенилдиил)-1,1'-диметилсилилбис(инден)]цирконийдихлорида, [2,2'-(1,2-фенилдиил)-1,1'-дифенилсилилбис(инден)]цирконийдихлорида, [2,2'-(1,2-фенилдиил)-1,1'-(1,2-этанндиил)бис(инден)]цирконийдихлорида, [2,2'-бис(2-инденил)бифенил]цирконийдихлорида и [2,2'-бис(2-инденил)бифенил]гафнийдихлорида.

6. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором катализаторный яд включает циклогексиламин.

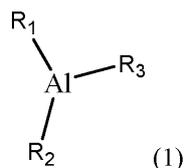
7. Способ по любому из предшествующих пунктов, дополнительно включающий следующие далее стадии (b2), (b3) и (b4) после стадии (b) и перед стадией (c):

(b2) в реактор вводят металлоорганическое соединение для его реакции с катализаторным ядом,

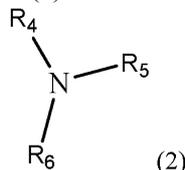
(b3) в реактор вводят газовую композицию для второй реакции полимеризации и

(b4) вводят обеспечивающую непрерывность добавку, представляющую собой продукт реакции со-

единения алюминия общей формулы (1)



и аминного соединения общей формулы (2)



где

R_1 представляет собой атом водорода или разветвленную или прямоцепочечную, замещенную или незамещенную углеводородную группу, содержащую 1-30 атомов углерода,

R_2 и R_3 являются идентичными или различными и выбираются из разветвленных или прямоцепочечных, замещенных или незамещенных углеводородных групп, содержащих 1-30 атомов углерода, и

R_4 представляет собой атом водорода или функциональную группу, содержащую по меньшей мере один активный атом водорода,

R_5 представляет собой атом водорода или разветвленную, прямоцепочечную или циклическую, замещенную или незамещенную углеводородную группу, содержащую 1-30 атомов углерода,

R_6 представляет собой разветвленную, прямоцепочечную или циклическую, замещенную или незамещенную углеводородную группу, содержащую 1-30 атомов углерода.

8. Способ по п.7, в котором соединение (1) представляет собой триизобутилалюминий, а соединение (2) выбрано из группы, содержащей циклогексиламин, октадециламин, 2-этилгексиламин, этилгексиламин, бис(4-аминоциклогексил)метан, гексаметилендиамин, 1,3-бензолдиметанамины, 1-амино-3-аминометил-3,5,5-триметилциклогексан и 6-амино-1,3-диметилаурацил или их смесь.

9. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором полимеризацию проводят в газофазном реакторе с псевдооживленным слоем.

10. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором первую реакцию непрерывной полимеризации проводят в конденсированном режиме, при котором 5-17,4 мас.% от газовой композиции, поступающей в газофазный реактор, приходится на жидкость, или в суперконденсированном режиме, при котором более чем 17,4 мас.% от газовой композиции, поступающей в газофазный реактор, приходится на жидкость.

11. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором газофазным реактором является многозонный реактор, эксплуатируемый в конденсированном режиме, где данный многозонный реактор включает первую зону, вторую зону, третью зону, четвертую зону и распределительную плиту,

где первая зона отделена от второй зоны распределительной плитой,

где многозонный реактор является вытянутым в вертикальном направлении,

где вторая зона в многозонном реакторе располагается выше первой зоны,

где третья зона в многозонном реакторе располагается выше второй зоны,

где четвертая зона в многозонном реакторе располагается выше третьей зоны,

где вторая зона включает внутреннюю стенку, где по меньшей мере часть внутренней стенки во второй зоне имеет форму с постепенно увеличивающимся внутренним диаметром или с непрерывным раскрытием конуса, где указанные диаметр или раскрытие увеличиваются в вертикальном направлении снизу вверх в многозонном реакторе,

где третья зона включает внутреннюю стенку, где по меньшей мере часть внутренней стенки в третьей зоне имеет форму с постепенно увеличивающимся внутренним диаметром или с непрерывным раскрытием конуса, где указанные диаметр или раскрытие увеличиваются в вертикальном направлении снизу вверх в многозонном реакторе,

причем наибольший диаметр внутренней стенки в третьей зоне больше, чем наибольший диаметр внутренней стенки во второй зоне.

12. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором для перевода первого катализатора в неактивное состояние вводят обратимый катализаторный яд, предпочтительно CO.

