

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **201992652** (13) **A1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки
2020.04.17

(51) Int. Cl. **C08F 2/01** (2006.01)
B01J 8/08 (2006.01)
C08F 10/00 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2018.06.15

(54) **СПОСОБ, УСТРОЙСТВО И ПРИМЕНЕНИЕ УСТРОЙСТВА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРА**

(31) **17176804.7**

(32) **2017.06.20**

(33) **EP**

(86) **PCT/EP2018/065938**

(87) **WO 2018/234175 2018.12.27**

(71) Заявитель:
БОРЕАЛИС АГ (AT)

(72) Изобретатель:

**Канеллопулос Василиос (AT),
Краллис Апостолос, Ньюфорс Клаус,
Эловайни Эрно (FI)**

(74) Представитель:

**Поликарпов А.В., Соколова М.В.,
Путинцев А.И., Черкас Д.А., Игнатъев
А.В., Билык А.В., Дмитриев А.В. (RU)**

(57) Способ и устройство для получения полимера, включающие проведение полимеризации в реакторе, имеющем верхнюю зону в общем конической формы; среднюю зону, расположенную ниже упомянутой верхней зоны в непосредственном контакте с ней и имеющую в общем цилиндрическую форму; нижнюю зону, имеющую в общем коническую форму, осуществляя таким образом полимеризацию по меньшей мере одного олефина в присутствии катализатора полимеризации и псевдоожигающего газа, с получением (i) первого потока, содержащего псевдоожигающий газ и частицы олефинового полимера, (ii) второго потока, содержащего псевдоожигающий газ и агломераты олефинового полимера, (iii) третьего потока продукта - олефинового полимера; направление первого потока, содержащего псевдоожигающий газ и частицы олефинового полимера, в группу по меньшей мере из трех циклонов, соединенных последовательно с реактором с псевдоожигенным слоем; отделение агломератов олефинового полимера от второго потока, отбирая из реактора полимеризации с псевдоожигенным слоем третий поток продукта - олефинового полимера.

A1

201992652

201992652

A1

СПОСОБ, УСТРОЙСТВО И ПРИМЕНЕНИЕ УСТРОЙСТВА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРА

Область техники, к которой относится изобретение

Данное изобретение относится к способу, устройству и к применению данного устройства для получения полимера.

Предпосылки создания изобретения

Обычные реакторы с псевдооживленным слоем, то есть реакторы полимеризации олефинов с барботажем газовой фазы, известны на существующем уровне техники. Обычно они работают при умеренных значениях приведенной скорости газового потока, особенно для производства полиэтилена, чтобы обеспечить достижение достаточной эффективности смешивания газа с твердым веществом и ограничить явления уноса/захвата твердых веществ. Обычно применяемые значения приведенной скорости газового потока для полиэтилена составляют 0,35 – 0,5 м/с, а для полипропилена 0,40 – 0,70 м/с. Однако, в зависимости от сорта полимера, который должен быть получен, может быть введен ряд аспектов работоспособности, относящихся к качеству псевдооживления, сегрегации твердых веществ и однородности слоя. В работе Dompazis et al., 2008, Development of a multi-scale, multi-phase, multi-zone dynamic model for the prediction of particle segregation in catalytic olefin polymerization FBRs (Разработка многомасштабной, многофазной, многозонной динамической модели для прогнозирования сегрегации частиц в FB-реакторах каталитической полимеризации олефинов) by G.Dompazis, V.Kanellopoulos, V.Touloupides, C.Kiparissides, Chem. Eng. Sci. 63, 2008, сс. 4735-4753, показано распределение частиц по размерам по продольной оси реактора с кипящим псевдооживленным слоем для достаточных и недостаточных условий перемешивания, при различных приведенных скоростях газового потока (u_0). Следует отметить, что, как предполагают, в обычных реакторах с псевдооживленным слоем значительный унос (захват) частиц приводит к особенно высокому риску прекращения работы реактора из-за забивания компрессора и блока охлаждения.

Реакторные установки и относящиеся к ним способы, при так называемой «двухконусной структуре реактора», были представлены, например, в ЕР 2495037, ЕР 2495038, ЕР 2913346, ЕР 2913345, ЕР 2890490, ЕР 3103818. Однако ни один из этих документов не относится к способу или устройству по данному изобретению, включающему по меньшей мере три циклона и удаление агломератов. Более конкретно, ни один из этих патентов не относится к способу или устройству для получения полимера с узким распределением частиц по размерам.

Краткое описание изобретения

Целью данного изобретения является обеспечить способ, устройство и применение данного устройства (аппарата) для получения полимера, а более конкретно для получения полимера с узким распределением частиц по размерам (particle size distribution, PSD/РЧР), так, чтобы частично снять недостатки существующего уровня техники. Целей данного изобретения достигают посредством способа, устройства и применения данного устройства, которые отличаются тем, что указано в независимых пунктах формулы изобретения. Предпочтительные примеры воплощения данного изобретения раскрыты в зависимых пунктах формулы изобретения.

Данное изобретение основано на идее использования специальной конструкции реактора с псевдооживленным слоем, то есть так называемого двухконусного реактора, с по меньшей мере тремя циклонами, присоединенными к нему в последовательном расположении, с удалением из реактора агломерата, что позволяет работать при высоких приведенных скоростях газового потока, осуществляя циркуляцию частиц полимера. В способе и устройстве по данному изобретению маленькие частицы полимера (мелочь) вынуждают оставаться в реакционных условиях в течение более длительного времени пребывания, в то время как очень крупные частицы полимера (агломераты) удаляют, обычно из нижней части реактора. Это имеет то преимущество, что таким образом получают более узкое распределение частиц по размерам и более высокую однородность псевдооживленного слоя по сравнению с обычными реакторами с барботажным псевдооживленным слоем. Кроме того, данное изобретение, с уникальной конструкцией «двухконусного реактора», соединенного с по меньшей мере тремя, то есть тремя или более, циклонами, а также с возможностью удаления более крупных частиц полимера из нижней зоны реактора, имеет то преимущество, что в данном реакторе нет необходимости применять ни смешивающих устройств, ни зон разъединения, ни

распределительных пластин; и по сравнению с обычными способами и/или устройствами получают высокий выход продукта в единицу времени на единицу объема катализатора, а также малые объемы реактора. В способе и устройстве по данному изобретению гидродинамическая схема течения газа и твердых веществ соответствует условиям поршневого/быстрого псевдооживления, что улучшает возможности смешивания газа и твердых веществ, увеличивая производство полимера с повышенной однородностью (например, распределения частиц по размерам)). Особенно предпочтительные гидродинамические условия приводят к уменьшению явлений сегрегации в газофазном реакторе, другими словами, распределение частиц по размерам является одним и тем же в различных зонах реактора (то есть в нижней, средней и верхней зонах реактора).

Было обнаружено, что поток газа, необходимый для получения хороших условий, с одной стороны, без избыточного уноса полимера из слоя, а с другой стороны с пониженной адгезией полимера к стенкам, зависит от свойств порошка полимера. Для реакторов с отношением длины средней зоны к ее диаметру (L/D), равным 4 или более, предпочтительно 5 или более, было обнаружено, что скорость газа следует выбирать таким образом, чтобы безразмерный коэффициент N_{Br} находился в диапазоне от 2,5 до 7, более предпочтительно от 2,5 до 5. Коэффициент N_{Br} можно рассчитать с использованием уравнения (I):

$$N_{Br} = \frac{\frac{d_{90} - d_{10}}{d_{50}}}{\frac{U_s}{U_t}} \quad (I)$$

В уравнении (I) d_{90} обозначает наименьший эквивалентный диаметр частиц, такой что 90% всех частиц в пределах слоя имеет эквивалентный диаметр меньше, чем d_{90} ; d_{10} обозначает наименьший эквивалентный диаметр частиц, такой что 10% всех частиц в пределах слоя имеет эквивалентный диаметр, меньше чем d_{10} ; d_{50} представляет собой средний эквивалентный диаметр частиц в пределах слоя; U_s является приведенной скоростью газового потока в пределах средней зоны; и U_t представляет собой предельную скорость частиц в пределах реактора. Согласно Geldart (Gas Fluidization Technology, John Wiley & Sons, 1986), уравнение 6.16, предельную скорость при турбулентном режиме можно рассчитать из нижеприведенного уравнения (II):

$$U_t = \sqrt{\frac{4}{3} \cdot \frac{(\rho_p - \rho_g) \cdot g \cdot d_v}{K_N \cdot \rho_g}} \quad (\text{II})$$

В уравнении (II) ρ_p обозначает плотность частиц (которая представляет собой массу частицы, деленную на ее гидродинамический объем; в гидродинамический объем включен возможный объем пор, см. разъяснения в разделе 6.12 работы Geldart); ρ_g представляет собой плотность псевдоожигающего газа, g представляет собой ускорение свободного падения ($9,81 \text{ м/с}^2$), d_v представляет собой объемный диаметр частиц (средний объемный диаметр, если частицы обладают различными диаметрами), и K_N является поправочным коэффициентом. Согласно Geldart, K_N можно рассчитать из уравнения (III).

$$K_N = 5.31 - 4.88 \cdot \psi \quad (\text{III})$$

В уравнении (III) ψ обозначает отношение площади поверхности сферы с эквивалентным объемом к площади поверхности частицы, или $(d_v/d_s)^2$, где d_v представляет собой (средний) объемный диаметр, а d_s представляет собой (средний) поверхностный диаметр частицы (см. Раздел 2.2 в работе Geldart).

Величины d_{90} , d_{10} и d_{50} в уравнении представляют собой, допустимо и предпочтительно, объемные диаметры, а проценты 90%, 10% и 50% рассчитаны на основе массы частиц. Однако, так как отношение является безразмерным, не является абсолютно обязательным, чтобы d_{90} , d_{10} и d_{50} представляли собой объемный диаметр, но они также могут представлять собой другую величину, например, поверхностный на единицу объема или поверхностный диаметр, лишь бы все они представляли собой одинаковый диаметр.

Теперь было обнаружено, что коэффициент N_{Bf} является полезной характеристикой для описания режима псевдоожигания в псевдоожиганном слое. При низких значениях N_{Bf} слой находится в условиях переноса. Если N_{Bf} возрастает, слой выходит за пределы условий переноса, сначала до псевдоожигания с уносом, а затем до барботажного псевдоожиганного слоя и, наконец, до минимального псевдоожигания. Для низких значений N_{Bf} (менее 2,5) слой находится в условиях переноса. При этом

происходит существенный унос полимера из слоя, в зависимости от размера частиц и их распределения по размерам. Работа в этом режиме повышает риск получения мелочи из-за истирания частиц. Перемешивание порошка будет уменьшаться, так как в основном происходит перенос. Эффективность разделения в циклоне также снижается, и риск забивания транспортных линий для твердых веществ возрастает. С другой стороны, для высоких значений N_{Br} более 7, слой находится в стандартных условиях барботажа; таким образом, массо- и теплоперенос в пределах слоя остаются недостаточными. Перемешивание твердых веществ может быть неэффективным, что увеличивает риск обрастания и агломерации частиц. Работа реактора может стать менее стабильной, что приводит к повышенному риску остановки реактора.

Преимущество данного изобретения заключается в том, что при производстве полимера с узким распределением частиц по размерам в соответствии с данным способом и устройством достигают пониженной сегрегации частиц и более однородного перемешивания в псевдооживленном слое, даже если не используют смешивающего устройства или распределительной пластины; таким образом, получают лучшие эксплуатационные качества и характеристики реактора. В случае данного изобретения реактор обладает меньшим риском появления явлений сегрегации твердых веществ; обладает большей однородностью с точки зрения распределения частиц по размерам (то есть распределение частиц по размерам является одинаковым в различных местоположениях в реакторе); не так велик риск перегрева частиц в результате отсутствия частиц больших размеров; качество псевдооживления является высоким (весьма достаточное смешивание газа с твердым веществом), так как в ходе псевдооживления отсутствуют возмущения, вызванные большим размером частиц.

Дополнительным преимуществом данного изобретения является то, что из-за циркуляции твердых веществ через по меньшей мере три циклона и возможности удаления агломератов из нижней зоны реактора частицы малого размера дольше остаются в псевдооживленном слое, а крупные частицы и агломераты проводят здесь меньше времени, по сравнению с обычными конструкциями реакторов с псевдооживленным слоем. Таким образом получают узкое распределение частиц по размерам; обычно можно зафиксировать уменьшение диапазона распределения частиц по размерам по меньшей мере на 20% в сравнении с распределением частиц по размерам для полимеров, полученных в обычных газофазных реакторах.

Дополнительное преимущество данного изобретения заключается в том, что, имея возможность псевдоожигать полимерные частицы с узким распределением частиц по размеру, осуществляют плавную работу реактора, с улучшенным массо- и теплопереносом. Это позволяет уменьшить эксплуатационные проблемы, относящиеся к образованию агломератов частиц, а также снизить концентрацию мелочи в реакторе по сравнению с работой обычного газофазного реактора. Это вносит существенный вклад в улучшение качества псевдоожигания (то есть в достаточное взаимодействие между твердыми и газообразными компонентами) и в увеличение однородности псевдоожиганного слоя в отношении узкого распределения частиц по размерам, таким образом внося вклад в получение полимера с повышенной однородностью микроструктуры цепи; другими словами полимеров, обладающих одинаковыми молекулярными свойствами (распределение молекулярного веса, молекулярный вес (M_w), коэффициент полидисперсности, включение сомономеров и т.д.)

Дополнительное преимущество данного изобретения заключается в том, что, благодаря узкому распределению частиц по размерам, материал в виде частиц можно легко переработать в расположенных далее блоках пересыпных или очистных бункеров, где удаляют непрореагировавшие реагенты и растворители. Поскольку частицы больших размеров были удалены в производственной линии, легче эффективно удалять все оставшиеся углеводороды (то есть этилен, пропилен, пропан, 1-бутен, 1-гексен и т.д.), так что полимерный материал будет удовлетворять необходимым требованиям к качеству продукта. В противоположном случае, когда в ходе последующей переработки присутствуют частицы большого размера и агломераты, углеводороды с высоким молекулярным весом (например, пропан, 1-бутен и 1-гексен) невозможно удалить в достаточной степени, и значительное их количество остается в полимерных частицах, что не удовлетворяет требованиям по свойствам продукта, особенно для применения в пленках, где важны органолептические свойства.

Краткое описание чертежей

Далее данное изобретение описано более подробно, посредством предпочтительных воплощений, со ссылкой на прилагаемые чертежи, в которых:

Фиг. 1 представляет собой технологическую схему одного из примеров воплощения данного изобретения.

Подробное описание изобретения

Данное изобретение относится к способу получения частиц полимера; более конкретно данное изобретение относится к способу получения частиц полимера, имеющих узкое распределение частиц по размерам (РЧР), при этом данный способ включает:

- проведение полимеризации в реакторе с псевдооживленным слоем, где реактор содержит псевдооживленный слой и имеет верхнюю зону в общем конической формы, среднюю зону, расположенную ниже упомянутой верхней зоны в непосредственном контакте с ней и имеющую в общем цилиндрическую форму, нижнюю зону, расположенную ниже средней зоны в непосредственном контакте с ней и имеющую в общем коническую форму, осуществляя таким образом полимеризацию по меньшей мере одного олефина, возможно, по меньшей мере одного сомономера и, возможно, водорода, в присутствии катализатора полимеризации и псевдооживляющего газа, с получением:

(i) первого потока, содержащего псевдооживляющий газ и частицы олефинового полимера,

(ii) второго потока, содержащего псевдооживляющий газ и агломераты олефинового полимера,

(iii) третьего потока продукта – олефинового полимера,

- направление первого потока, содержащего псевдооживляющий газ и частицы олефинового полимера, в группу из по меньшей мере трех циклонов, соединенных последовательно с реактором с псевдооживленным слоем, получая при этом из последнего в группе циклона конечный поток псевдооживляющего газа, обедненного по частицам олефинового полимера, а из циклонов в группе – конечного потока частиц олефинового полимера, отделенных от псевдооживляющего газа,

- отделение агломератов олефинового полимера от второго потока, содержащего псевдооживляющий газ и агломераты олефинового полимера, и удаление отделенных агломератов из нижней зоны реактора,

- отбор из реактора полимеризации с псевдооживленным слоем третьего потока продукта – олефинового полимера.

Третий поток продукта – олефинового полимера обычно имеет узкое распределение частиц по размерам.

Данное изобретение относится также к устройству для получения частиц полимера, конкретнее для получения частиц полимера, имеющих узкое распределение частиц по размеру (РЧР), при этом данное устройство включает:

- реактор полимеризации с псевдооживленным слоем, где реактор содержит псевдооживленный слой и имеет верхнюю зону в общем конической формы, среднюю зону, находящуюся ниже упомянутой верхней зоны в непосредственном контакте с ней и имеющую в общем цилиндрическую форму, нижнюю зону, находящуюся ниже средней зоны в непосредственном контакте с ней и имеющую в общем коническую форму, обычно без газораспределительной решетки, для проведения полимеризации по меньшей мере одного олефина, возможно по меньшей мере одного сомомера и, возможно, водорода, в присутствии катализатора полимеризации и псевдооживляющего газа, с получением:

- первого потока, содержащего псевдооживляющий газ и мелкие частицы олефинового полимера,

- второго потока, содержащего псевдооживляющий газ и агломераты олефинового полимера,

- третьего потока продукта – олефинового полимера,

- группу из по меньшей мере трех циклонов, соединенных последовательно с реактором с псевдооживленным слоем, с получением таким образом из последнего в группе циклона конечного потока псевдооживляющего газа, обедненного по частицам олефинового полимера, а циклонов в группе – конечного потока частиц олефинового полимера, отделенных от псевдооживляющего газа,

- средства отделения агломератов олефинового полимера от второго потока, включающего псевдооживляющий газ и агломераты олефинового полимера, и средства удаления отделенных агломератов из нижней зоны реактора,

- средства отбора третьего потока продукта – олефинового полимера.

Данное изобретение относится также к использованию вышеупомянутых устройств для получения олефинового полимера, конкретнее, для получения олефинового полимера, имеющего узкое распределение частиц по размерам.

Данное описание и параметры, а также оборудование, описанное ниже и относящееся к способу по данному изобретению, относятся также к устройству (аппарату) и к применению данного устройства, описанного выше.

Способ дополнительно включает направление первого потока, содержащего псевдооживляющий газ и частицы олефинового полимера, в группу из по меньшей мере

трех циклонов, соединенных последовательно с реактором с псевдооживленным слоем. Группа из по меньшей мере трех циклонов обычно включает первый циклон, второй циклон и третий циклон. Обычно в данном изобретении из последнего (обычно третьего) циклона в группе получают конечный поток псевдооживляющего газа, обедненного по частицам олефинового полимера, а из циклонов в группе получают конечный поток частиц олефинового полимера, отделенных от псевдооживляющего газа. Конечный поток частиц олефинового полимера можно получить из любого одного, или из двух, или из трех, или из больше, или из всех циклонов, соединенных последовательно, в любой комбинации; и эти потоки могут быть объединены с образованием конечного потока отделенных частиц олефинового полимера. Например, в группе из трех циклонов, соединенных последовательно с реактором полимеризации с псевдооживленным слоем, первый поток, содержащий псевдооживляющий газ и частицы олефинового полимера, направляют в первый циклон, удаляя тем самым первую часть частиц олефинового полимера из первого потока и получая четвертый поток, содержащий псевдооживляющий газ и уменьшенное количество частиц олефинового полимера, и пятый поток отделенных частиц олефинового полимера. Четвертый поток, содержащий псевдооживляющий газ и уменьшенное количество частиц олефинового полимера, далее направляют во второй циклон, удаляя тем самым из четвертого потока вторую часть частиц олефинового полимера в виде шестого потока, с получением седьмого потока, содержащего псевдооживляющий газ и дополнительно обедненного по частицам олефинового полимера. Седьмой поток, содержащий псевдооживляющий газ и все еще некоторое количество частиц олефинового полимера, направляют в третий циклон, в котором удаляют третью часть частиц олефинового полимера; таким образом из третьего циклона удаляют восьмой поток псевдооживляющего газа, обедненного по частицам олефинового полимера, в качестве конечного потока псевдооживляющего газа, обедненного по частицам олефинового полимера. Третья часть частиц олефинового полимера, отделенная в третьем циклоне, представляет собой девятый поток, то есть обычно конечный поток отделенных частиц олефинового полимера. Следует отметить, что любой один, два, или три, или более, или все потоки (16), (22) и (23) олефинового полимера, полученные из циклонов, соединенных последовательно, может формировать конечный поток частиц олефинового полимера, который следует или извлечь, или рециркулировать. Эти потоки могут также быть извлечены или рециркулированы по отдельности или в любой комбинации.

Дополнительно способ включает отделение агломератов олефинового полимера от второго потока, содержащего псевдоожижающий газ и агломераты олефинового полимера, и удаление отделенных агломератов из нижней зоны реактора; дополнительно способ включает отбор третьего потока продукта – олефинового полимера. Обычно поток продукта – олефинового полимера имеет узкое распределение частиц по размерам.

Согласно одному из воплощений данного изобретения, способ и устройство используют для получения полимера, имеющего узкое распределение частиц по размерам.

В способе и устройстве по данному изобретению диапазон распределения частиц по размерам (РЧР) полученного продукта – олефинового полимера в третьем потоке, то есть потоке продукта, обычно равно 1,5 или менее, типично составляет от 1,0 до 1,5, более типично от 1,1 до 1,4. Это означает, что полимер имеет узкое распределение частиц по размерам или, другими словами, узкий диапазон распределения частиц по размерам. Обычно одновременно диапазон распределения частиц катализатора по размерам составляет от 0,1 до 1,0.

Распределение частиц по размерам можно охарактеризовать, указывая как средний размер частиц (d_{50}), так и диапазон распределения частиц по размерам. Диапазон обычно определяют как $(d_{90} - d_{10})/d_{50}$, где d_{90} представляет собой размер частиц, для которого 90% масс. частиц имеют диаметр, который меньше, чем d_{90} ; d_{10} представляет собой размер частиц, для которого 10% масс. частиц имеют диаметр, который меньше, чем d_{10} ; и d_{50} представляет собой средний размер частиц, для которого 50% масс. частиц имеют диаметр, который меньше, чем d_{50} .

Данный текст ссылается на диаметр и эквивалентный диаметр. В случае несферических объектов эквивалентный диаметр обозначает диаметр сферы или окружности, которая имеет такой же объем или площадь (в случае окружности), как и данный несферический объект. Следует понимать, что даже если данный текст иногда ссылается на диаметр, обсуждаемый объект не обязательно должен быть сферическим, если только конкретно не указано иное. Тогда в случае несферических объектов (частиц или сечений) подразумевают эквивалентный диаметр.

Как хорошо известно в данной области, приведенная скорость газового потока означает скорость газа в пустой конструкции. Таким образом, приведенная скорость газового потока в пределах средней зоны представляет собой объемный расход газа (в

$\text{м}^3/\text{с}$), деленный на площадь сечения средней зоны (в м^2); и таким образом площадью, занятой частицами, пренебрегают.

Олефины, которые полимеризуют в процессе по данному изобретению, обычно представляют собой альфа-олефины, имеющие от 2 до 10 атомов углерода. Предпочтительно такими олефинами являются этилен или пропилен, возможно совместно с одним или более альфа-олефинов, имеющих от 2 до 8 атомов углерода. Особенно предпочтительно способ по данному изобретению применяют для полимеризации этилена, возможно совместно с одним или более сомономеров, выбранных из альфа-олефинов, имеющих от 4 до 8 атомов углерода; этилена; или пропилена, возможно совместно с одним или более сомономеров, выбранных из этилена и альфа-олефинов, имеющих от 4 до 8 атомов углерода.

Под псевдоожигающим газом подразумевают газ, содержащий мономер и, возможно, сомономер(ы), агент переноса цепи и инертные компоненты, которые образуют протекающий снизу вверх газ в реакторе с псевдоожиженным слоем, и в котором суспендированы полимерные частицы в псевдоожиженном слое. Непрореагировавший газ собирают в верхней части реактора, обычно сжимают, охлаждают и возвращают в нижнюю часть реактора. Как понятно специалисту, в ходе цикла состав псевдоожигающего газа не является постоянным. Реакционноспособные компоненты потребляют в реакторе, а в циркуляционный контур добавляют новые реакционноспособные компоненты, чтобы скомпенсировать потери.

Если только конкретно не указано иное, используемые в заявке величины процентов относятся к массовым процентам.

Способ по данному изобретению обычно является непрерывным способом.

Катализатор

Полимеризацию проводят в присутствии катализатора полимеризации олефинов. Катализатор может представлять собой любой катализатор, который способен производить желаемый олефиновый полимер. Среди прочих, подходящими катализаторами являются катализаторы Циглера-Натта на основе переходного металла, такие как титановые, циркониевые и/или ванадиевые катализаторы. Катализаторы Циглера-Натта являются особенно пригодными, так как они могут производить олефиновые полимеры в широком диапазоне молекулярной массы, с высокой производительностью.

Подходящие катализаторы Циглера-Натта предпочтительно содержат соединение магния, соединение алюминия и соединение титана, нанесенные на подложку в виде частиц.

Подложка в виде частиц может представлять собой подложку из неорганического оксида, такого как оксид кремния, оксид алюминия, оксид титана, алюмосиликат и оксид кремния-оксид титана. Предпочтительно подложка представляет собой оксид кремния.

Средний размер частиц подложки из оксида кремния обычно может составлять от 10 до 100 мкм. Однако было выяснено, что можно получить особые преимущества, если подложка имеет средний размер частиц от 6 до 90 мкм, предпочтительно от 6 до 70 мкм.

Соединение магния представляет собой продукт реакции диалкилмагния и спирта. Спирт является линейным или разветвленным алифатическим одноатомным спиртом. Предпочтительно спирт имеет от 6 до 16 атомов углерода. Особенно предпочтительными являются разветвленные спирты, и одним из примеров предпочтительных спиртов является 2-этил-1-гексанол. Диалкилмагний может быть любым соединением магния, связанного с двумя алкильными группами, которые могут быть одинаковыми или различными. Одним из примеров предпочтительных диалкилмагниев является бутилоктилмагний.

Соединение алюминия представляет собой хлорсодержащий алкилалюминий. Особенно предпочтительными соединениями являются дихлориды алкилалюминия и сесквихлориды алкилалюминия.

Соединение титана представляет собой галогенсодержащее соединение титана, предпочтительно хлорсодержащее соединение титана. Особенно предпочтительным соединением титана является тетрахлорид титана.

Катализатор можно приготовить путем последовательного приведения носителя в контакт с вышеупомянутыми соединениями, как описано в EP-A-688794 или WO-A-99/51646.

В качестве альтернативы его можно получить, сначала приготовив раствор из компонентов, а затем приводя этот раствор в контакт с носителем, как описано в WO-A-01/55230.

Другая группа пригодных катализаторов Циглера-Натта содержит соединение титана совместно с соединением – галогенидом магния, которое играет роль подложки.

Таким образом, катализатор содержит соединение титана на дигалогениде магния, таком как дихлорид магния. Такие катализаторы раскрыты, например, в WO-A-2005/118655 и EP-A-810235.

Еще одним типом катализаторов Циглера-Натта являются катализаторы, полученные способом, в котором формируют эмульсию, где активные компоненты образуют диспергированную, то есть дискретную фазу в эмульсии, состоящей из по меньшей мере двух жидких фаз. Данную диспергированную фазу, в форме капель, отверждают из эмульсии, при этом образуется катализатор в виде твердых частиц. Принципы получения таких типов катализаторов приведены в заявке WO-A-2003/106510 (Borealis).

Катализатор Циглера-Натта применяют совместно с активатором. Пригодными активаторами являются металл-алкильные соединения, а особенно алюминий-алкильные соединения. Эти соединения включают галогениды алкилалюминия, такие как дихлорид этилалюминия, хлорид диэтилалюминия, сесквихлорид этилалюминия, хлорид диметилалюминия и т.п. Они включают также соединения триалкилалюминия, например, триметилалюминий, триэтилалюминий, три-изобутилалюминий, тригексилалюминий и три-н-октилалюминий. Кроме того, они включают окси-соединения алкилалюминия, такие как метилалюминийоксан (MAO), гексаизобутилалюминийоксан (ГИБАО) и тетраизобутилалюминийоксан (ТИБАО). Также можно использовать другие соединения алкилалюминия, такие как изопренилалюминий. Особенно предпочтительными активаторами являются соединения триалкилалюминия, из которых в частности используют триэтилалюминий, триметилалюминий и триизобутилалюминий. Если это необходимо, активатор может также включать внешний донор электрона. Пригодные соединения – доноры электрона раскрыты в WO-A-95/32994, US-A-4107414, US-A-4186107, US-A-4226963, US-A-4347160, US-A-4382019, US-A-4435550, US-A-4465782, US-A-4472524, US-A-4473660, US-A-4522930, US-A-4530912, US-A-4532313, US-A-4560671 и US-A-4657882. Также в уровне техники известны доноры электрона, состоящие из органосилановых соединений, содержащих связи Si-OCOR, Si-OR и/или Si-NR₂, в которых кремний играет роль центрального атома, а R представляет собой алкил, алкенил, арил, арилалкил или циклоалкил с 1-20 атомами углерода. Такие соединения описаны в US-A-4472524, US-A-4522930, US-A-4560671, US-A-4581342, US-A-4657882, EP-A-45976, EP-A-45977 и EP-A-1538167.

Количество, в котором используют активатор, зависит от конкретного катализатора и активатора. Обычно триэтилалюминий используют в таком количестве, чтобы мольное отношение алюминия к переходному металлу, например, Al/Ti, составляло от 1 до 1000, предпочтительно от 3 до 100, и в частности примерно от 5 до 30 моль/моль.

Также можно использовать металлоценовые катализаторы. Металлоценовые катализаторы включают соединение переходного металла, которое содержит лиганд циклопентадиенил, инденил или флуоренил, которые могут быть соединены мостиковой связью посредством группы, предпочтительно содержащей атом(ы) кремния и/или углерода. Кроме того, лиганды могут иметь заместители, такие как группы алкила, группы арила, группы арилалкила, группы алкиларила, группы силила, силокси-группы, алкокси-группы или другие группы с гетероатомом или т.п. Подходящие металлоценовые катализаторы известны на существующем уровне техники и раскрыты, помимо прочего, в WO-A-95/12622, WO-A-96/32423, WO-A-97/28170, WO-A-98/32776, WO-A-99/61489, WO-A-03/010208, WO-A-03/051934, WO-A-03/051514, WO-A-2004/085499, EP-A-1752462 и EP-A-1739103.

Стадии предварительной полимеризации

Полимеризации в псевдооживленном слое могут предшествовать стадии предварительной полимеризации, такие как преполимеризация или другая стадия полимеризации, проводимая в суспензии или в газовой фазе. Такие стадии полимеризации, если они присутствуют, можно проводить в соответствии с методиками, хорошо известными в уровне техники. Соответствующие процессы, включающие полимеризацию и другие технологические стадии, которые могут предшествовать процессу полимеризации по данному изобретению, раскрыты в WO-A-92/12182, WO-A-96/18662, EP-A-1415999, WO-A-98/58976, EP-A-887380, WO-A-98/58977, EP-A-1860125, GB-A-1580635, US-A-4582816, US-A-3405109, US-A-3324093, EP-A-479186 и US-A-5391654. Как это хорошо понятно специалисту, катализатор должен оставаться активным после стадий предварительной полимеризации.

Полимеризация в псевдооживленном слое

В реакторе полимеризации с псевдооживленным слоем полимеризация происходит в газовой фазе, в псевдооживленном слое, образованном растущими

частицами полимера, в потоке газа, движущемся снизу вверх. В псевдооживленном слое полимерные частицы, содержащие активный катализатор, контактируют с реакционными газами, например, с мономером, возможно, сомономером (сомономерами) и, возможно, водородом, что вызывает образование полимера на частицах.

Полимеризация происходит в реакторе, включающем нижнюю зону, среднюю зону и верхнюю зону. Нижняя зона образует нижнюю часть реактора, в которой формируется основание псевдооживленного слоя. Основание слоя формируется в нижней зоне, обычно в отсутствии газораспределительной решетки, решетки псевдооживления или газораспределительной пластины. Выше нижней зоны и в непосредственном контакте с ней находится средняя зона. Средняя зона и верхняя часть нижней зоны содержат псевдооживленный слой. Если решетка псевдооживления отсутствует, происходит свободный обмен газа и частиц между различными областями в пределах нижней зоны и между нижней зоной и средней зоной. Наконец, выше средней зоны и в непосредственном контакте с ней находится верхняя зона.

Как хорошо понятно специалисту, скорость уноса полимера зависит от высоты слоя и скорости псевдооживления. Обычно поток уноса порошка составляет от 0,1 до 70 кг/(с*м²), например, от 0,3 до 40 кг/(с*м²), при этом поток уноса задают как расход порошка, вынесенного из реактора псевдооживляющим газом (в кг/с), деленный на площадь сечения трубы, через которую псевдооживляющий газ отбирают из верхней части реактора с псевдооживленным слоем. Процесс по данному изобретению является особенно полезным, если поток уноса находится на верхнем конце диапазона, например, от 0,5 до 30 кг/(с*м²).

Соответственно, нижняя зона реактора имеет в общем коническую форму, сужающуюся книзу. Из-за такой формы зоны скорость газа постепенно снижается по высоте в пределах упомянутой нижней зоны. Скорость газа в самой нижней части больше, чем скорость переноса, и частицы, в конечном счете находящиеся в газе, перемещаются газом снизу вверх. На некоторой высоте в пределах нижней зоны скорость газа становится меньше, чем скорость переноса, и начинает формироваться псевдооживленный слой. Когда скорость газа становится еще меньше, слой становится более плотным, и полимерные частицы распределяют газ по всему поперечному сечению слоя.

Предпочтительно эквивалентный диаметр поперечного сечения нижней зоны монотонно возрастает по направлению течения псевдооживляющего газа через реактор с псевдооживленным слоем. Так как псевдооживляющий газ протекает снизу вверх по

отношению к основанию, эквивалентный диаметр сечения нижней зоны монотонно увеличивается по вертикали.

Нижняя зона предпочтительно имеет форму круглого конуса. Более предпочтительно угол раскрытия конуса имеющей коническую форму нижней зоны составляет от 5 до 30°, еще более предпочтительно от 7 до 25° и наиболее предпочтительно от 9 до 18°, при этом угол раскрытия конуса представляет собой угол между осью конуса и боковой поверхностью. Однако в данном предпочтительном примере воплощения не является необходимым, чтобы нижняя зона имела форму идеального конуса; она может также иметь форму усеченного конуса.

Также нижнюю зону можно представить, как составленную из нескольких конических секций, имеющих различные углы раскрытия конуса. В таком случае предпочтительно, чтобы по меньшей мере та коническая секция, где формируется основание псевдооживленного слоя, имела угол раскрытия конуса в вышеупомянутых пределах. В одном из наиболее предпочтительных примеров воплощения все конические секции, формирующие нижнюю зону, имеют углы раскрытия конуса в вышеуказанных пределах. Если нижняя зона включает многочисленные конические секции, является предпочтительным, чтобы более круто сходящиеся секции, с более узким углом раскрытия конуса, находились на ниже расположенном конце нижней зоны, а секции с более широким углом раскрытия конуса находились на выше расположенном конце нижней зоны. Полагают, что такое расположение увеличивает усилия сдвига на стенках реактора, таким образом способствуя предотвращению прилипания полимера к стенкам.

Также является предпочтительным, чтобы эквивалентный диаметр нижней зоны возрастал примерно от 0,1 до 1 метра на один метр высоты нижней зоны (м/м). Более предпочтительно диаметр увеличивается от 0,15 до 0,8 м/м, в частности от 0,2 до 0,6 м/м.

Предпочтительные углы раскрытия конуса приводят к дополнительному улучшению поведения в отношении псевдооживления и позволяют избежать образования застойных зон. В результате улучшается качество полимера и стабильность процесса. В частности, слишком широкий угол раскрытия конуса приводит к неравномерному псевдооживлению и плохому распределению газа в пределах слоя. В то время как чрезвычайно узкий угол не оказывает вредного воздействия на псевдопсевдооживляющее поведение, но в любом случае приводит к получению более высокой нижней зоны, чем это необходимо, что, таким образом, является неэкономичным.

Может быть выполнена по меньшей мере одна дополнительная зона, расположенная под нижней зоной. Предпочтительно, чтобы эта по меньшей мере одна дополнительная зона, или, если имеются более одной дополнительной зоны, то общая величина дополнительных зон, добавляла максимально до 15% к общей высоте реактора, более предпочтительно 10% к общей высоте реактора и наиболее предпочтительно менее 5% к общей высоте реактора. Типичным примером дополнительной зоны является зона входа газа.

Обычно реактор с псевдооживленным слоем по данному изобретению не содержит газораспределительной решетки или пластины. Равномерного распределения псевдооживляющего газа в пределах слоя достигают за счет формы нижней зоны. Отсутствие газораспределительной решетки уменьшает число местоположений, где может начаться налипание и образование комков.

Термины «газораспределительная решетка» или «газораспределительная пластина» или «решетка псевдооживления» используют как синонимы, чтобы обозначить находящуюся внутри реактора металлическую пластину или конструкцию, целью которой является равномерно распределить псевдооживляющий газ по площади сечения реактора. В реакторах, где применяют газораспределительную решетку, она обычно образует основание псевдооживленного слоя.

Средняя зона реактора с псевдооживленным слоем имеет в общем цилиндрическую форму. Предпочтительно она может иметь форму прямого цилиндра с круглым сечением, который здесь обозначают как просто цилиндр. С точки зрения функциональных перспектив, средняя зона будет по существу формировать область, в которой приведенная скорость потока псевдооживляющего газа является по существу постоянной.

Обычно средняя зона содержит большую часть псевдооживленного слоя. В то время как этот слой распространяется также на нижнюю и верхнюю зоны, его основная часть находится в пределах средней зоны.

Средняя зона имеет отношение высоты к диаметру (L/D), равное по меньшей мере около 4, предпочтительно по меньшей мере около 5. Обычно высота превышает диаметр не более чем в 15 раз, предпочтительно не более чем в 10 раз.

Скорость газа в пределах средней зоны является такой, чтобы получить эффективную циркуляцию твердых веществ. Это приводит к хорошему тепло- и массопереносу в пределах слоя, что снижает риск образования комков и налипания. В

частности, было обнаружено, что хорошее течение порошка вблизи стенок реактора снижает адгезию полимера к стенке реактора. Удобно, если приведенная скорость потока псевдоожигающего газа находится в диапазоне от 0,35 до 1,0 м/с. Процесс по данному изобретению является особенно успешным, если приведенная скорость потока псевдоожигающего газа находится в пределах диапазона от 0,40 до 0,9 м/с, предпочтительно от 0,45 до 0,9 м/с, особенно предпочтительно от 0,50 до 0,90 м/с и, в частности, от 0,55 до 0,90 м/с.

Высота L средней зоны представляет собой расстояние от самой нижней точки в общем цилиндрической части реактора до самой высокой точки в общем цилиндрической части реактора. Самая нижняя точка в общем цилиндрической части представляет собой самую нижнюю точку, выше которой диаметр реактора больше не возрастает по высоте реактора, но остается постоянным. Самая высокая точка в общем цилиндрической части представляет собой самую нижнюю точку, выше которой диаметр реактора больше не остается постоянным по высоте реактора, но уменьшается. Диаметр D средней зоны представляет собой (эквивалентный) диаметр реактора в пределах в общем цилиндрической части.

Верхней зоне реактора придают такую форму, чтобы создать вблизи внутренних стенок поток газа и частиц, направленный сверху вниз, к основанию. Этот поток газа и частиц приводит к превосходному распределению частиц в газе и к превосходному теплопереносу. Кроме того, высокая скорость газа и частиц вблизи внутренних стенок минимизирует образование комков и пластов. Соответственно верхняя зона имеет в общем коническую, сужающуюся кверху форму. Дополнительно является предпочтительным, чтобы отношение высоты верхней зоны к диаметру средней зоны находилось в диапазоне от 0,3 до 1,5, более предпочтительно от 0,5 до 1,2 и наиболее предпочтительно от 0,7 до 1,1.

Особенно предпочтительно, чтобы конус, образующий верхнюю зону, представлял собой прямой круглый конус, а цилиндр, образующий среднюю зону, представлял собой цилиндр с круглым сечением. Более предпочтительно угол раскрытия конуса конической верхней зоны составляет от 10° до 50° , наиболее предпочтительно от 15° до 45° . Как определено выше, угол раскрытия конуса представляет собой угол между осью конуса и боковой поверхностью.

Конкретные углы раскрытия конуса конической верхней зоны дополнительно повышают тенденцию обратного течения частиц, противотоком к псевдоожигающему

газу. Полученный уникальный баланс давления приводит к интенсивному схлопыванию пузырьков, при этом дополнительно возрастают выход в единицу времени на единицу объема катализатора и концентрация твердых веществ. Кроме того, как упомянуто выше, скорость течения у стенки, то есть скорость частиц и газа вблизи внутренних стенок, является достаточно высокой для того, чтобы избежать образования комков и пластов.

В одном из предпочтительных воплощений изобретения реактор, применяемый для способа по данному изобретению, имеет верхнюю зону, которая имеет в общем коническую, сужающуюся кверху форму; среднюю зону, расположенную ниже упомянутой верхней зоны в непосредственном контакте с ней, которая имеет в общем цилиндрическую форму; и нижнюю зону, расположенную ниже средней зоны в непосредственном контакте с ней, которая имеет в общем коническую форму, сужающуюся книзу.

Отделение мелких частиц

Движущийся снизу вверх поток газа устанавливают посредством отбора потока псевдоожижающего газа из верхней зоны реактора, обычно в самой верхней его точке. Отобранный из реактора поток газа затем направляют в группу из по меньшей мере трех циклонов, соединенных с реактором последовательно. Циклонное разделение является способом удаления из газа веществ в виде частиц без использования фильтров, посредством вихревого разделения. При удалении вещества в виде частиц из газа применяют газовые циклоны. Геометрия газового циклона, совместно с расходом, определяют границу разделения циклона, которая представляет собой размер мелких частиц, которую будут удалены из потока с по меньшей мере 50% эффективностью, так что частицы с размером, большим чем граница разделения, будут удаляться с более высокой эффективностью, а более мелкие частицы с более низкой эффективностью.

Удаление/отделение мелких фракций в способе и устройстве по данному изобретению происходит в группе из по меньшей мере трех стадий циклонного разделения, с использованием обычных (известных в уровне техники) газовых циклонов (устройств для отделения твердых веществ от газа). Эти три циклона являются идентичными с точки зрения работы и геометрических отличительных особенностей (отношение длины к диаметру и т.д.), но различными по размеру. Обычно первые два циклона являются одинаковыми по размеру.

Обычно отношение диаметра внутренней трубы первого циклона к диаметру внутренней трубы второго циклона находится в диапазоне от 2 до 5, более типично от 3 до 4. Обычно отношение диаметра цилиндрической части первого циклона к диаметру цилиндрической части второго циклона находится в диапазоне от 3 до 6, более типично от 4 до 5. Обычно отношение общей высоты первого циклона к общей высоте второго циклона находится в диапазоне от 2 до 5, более типично от 3 до 4.

В общем частицы большего размера собираются в нижнем потоке двух первых циклонов (плотная фаза), а частицы мелкого размера (мелкие фракции) присутствуют в обедненной фазе второго циклона, которую направляют в третий циклон для того, чтобы просто собрать их. Затем мелкие фракции или возвращают обратно в реактор, или их полностью удаляют из процесса (в зависимости от качества продукта и функциональности реактора).

В данном случае под мелкими фракциями подразумевают частицы полимера мелкого размера (то есть размер частиц полиэтилена составляет <150 мкм, а размер для полипропилена <220 мкм), которые имеют тенденцию к уносу и обычно вызывают проблемы с работоспособностью газофазных реакторов (то есть разделение слоя, плохое качество псевдооживления, электростатические заряды), а также вопросы к качеству продукции (то есть неоднородность продукта, белые пятна). Частицы большего размера означают для полиэтилена размер не менее 150 мкм, для полипропилена размер не менее 220 мкм.

Расход потока газ-твердое вещество уменьшается от первого циклона ко второму циклону, и от второго циклона к третьему циклону. Обычно расход, поступающий в первый циклон, составляет от 1 до 120 т/ч. Расход, поступающий во второй циклон, обычно составляет в диапазоне $(0,01 - 0,07) \times (1 - 120 \text{ т/ч})$, другими словами $0,01 \times$ расход, поступающий в первый циклон – $0,07 \times$ расход, поступающий в первый циклон. Расход, поступающий в третий циклон, обычно составляет в диапазоне $(0,01 - 0,05) \times$ расход, поступающий во второй циклон.

Точнее, первый поток, содержащий псевдооживающий газ и частицы олефинового полимера, направляют в первый циклон, удаляя в нем из первого потока первую часть частиц олефинового полимера, с получением четвертого потока, содержащего псевдооживающий газ и уменьшенное количество частиц олефинового полимера, и пятого потока отделенных частиц олефинового полимера. Четвертый поток, содержащий псевдооживающий газ и уменьшенное количество частиц олефинового

полимера, в дальнейшем направляют во второй циклон, в котором из четвертого потока удаляют вторую часть частиц олефинового полимера в виде шестого потока, с получением седьмого потока, содержащего псевдоожигающий газ и обедненного по частицам олефинового полимера.

Обычно третий (или последний, если последовательно соединены более трех циклонов) циклон применяют для удаления мелких фракций (частиц с очень малым размером) из потока псевдоожигающего газа, полученного из предшествующих циклонов и все еще содержащего частицы полимера.

Обычно способ включает следующие стадии: (а) определение массовой доли полимера в потоке, полученном из последнего (обычно третьего) из последовательно соединенных циклонов; (b) определение средней массовой доли полимера в потоке, полученном из последнего (обычно третьего) из последовательно соединенных циклонов, на основе массовой доли, измеренной в течение некоторого периода времени; и (с) направление потока, полученного из последнего (обычно третьего) из последовательно соединенных циклонов, в реактор с псевдоожигенным слоем, если измеренная массовая доля полимера по меньшей мере на 20% меньше, чем средняя массовая доля полимера. Преимущество заключается в том, что целесообразно идентифицировать, являются ли собранные мелкие фракции (мелкие фракции, отделенные посредством циклонов) активными (которые все еще полимеризуются), или пассивными. В последнем случае мелкие фракции состоят из неактивных небольших частиц катализатора, которые следует удалить из процесса, поскольку их присутствие вызывает проблемы с работоспособностью (сцепляемость, электростатические силы, забивание реактора) и проблемы, связанные с качеством (белые пятна и т.д.). Поэтому в ходе динамической работы реактора количество мелких фракций, собранных циклонами, непрерывно измеряют и отслеживают с использованием любого устройства для определения потока или массы твердых веществ. Если достигают стационарной работы в слое (то есть 3-5 времен пребывания), массу мелких фракций используют в качестве контрольного (эталонного) значения. Если в ходе динамической работы данного способа измеренная масса мелких фракций возрастает на 20%, то мелкие фракции удаляют из процесса, и их не возвращают в реактор.

Согласно одному из воплощений данного изобретения в первом потоке, содержащем псевдоожигающий газ и мелкие частицы олефинового полимера, d_{50} мелких частиц олефинового полимера составляет менее 100 мкм, обычно менее 80 мкм, более

типично менее 50 мкм. Эта величина может изменяться, в зависимости от полученного сорта полимера. Показатель d_{50} означает средний размер частиц.

Обычно в изобретении имеется три циклона, соединенных последовательно с реактором полимеризации с псевдооживленным слоем. Однако также можно применять большее количество циклонов, например, 4, 5 или 6 циклонов, соединенных последовательно.

В простейшей форме циклон представляет собой контейнер, в котором устанавливают циркуляционный поток. Конструкция циклона хорошо описана в литературе. Особенно пригодные циклоны описаны в источнике Kirk-Othmer, *Encyclopaedia of Chemical Technology* (Энциклопедия химической технологии), 2-е издание (1966), т. 10, сс. 340-342.

Содержание полимера в потоке псевдооживляющего газа, отобранного из верхней части реактора (12) с псевдооживленным слоем и направленного в группу из по меньшей мере трех последовательных циклонов (средства разделения газа и твердого вещества), составляет в диапазоне от 0,25% до 30%. Из циклонов (средства разделения газа и твердого вещества) отбирают верхний поток и рециркулируемый поток твердых веществ. Верхний поток содержит по массе меньше твердых веществ, чем рециркулируемый поток твердых веществ.

Предпочтительно верхний поток содержит менее 5,0% масс., более предпочтительно менее 3,0% масс. и еще более предпочтительно менее 1,0% масс., еще более предпочтительно менее 0,75% масс. и наиболее предпочтительно менее 0,5% масс. твердых веществ. Предпочтительно количество газа в верхнем потоке составляет более 95,0%, более предпочтительно более 97,0%, еще более предпочтительно более 99,0%, еще более предпочтительно более 99,25% и наиболее предпочтительно более 99,5% масс.

Рециркулируемый поток твердых веществ, то есть потоки, удаленные из нижней части циклона(ов), обычно содержит в основном твердый материал и включает некоторое количество газа между частицами. Соответственно, рециркулируемый поток твердых веществ содержит большую часть массы полимерных частиц, которые были увлечены из реактора с псевдооживленным слоем потоком (12) псевдооживляющего газа. Обычно рециркулируемый поток твердых веществ (16, или 22, или 23) содержит по меньшей мере 75%, предпочтительно 80% и более предпочтительно 85% масс. твердых веществ, и только максимум 25%, предпочтительно 20% и наиболее предпочтительно 15% масс. газа.

Согласно одному из воплощений данного изобретения данные способ и устройство включают по меньшей мере три последовательно соединенных циклона, то есть первый циклон, второй циклон и третий циклон. Обычно первый циклон имеет эффективность разделения от 93 до 99% масс. от всех частиц олефинового полимера, содержащихся в первом потоке после полимеризации, и обычно эффективность разделения второго циклона составляет от 98,5 до 99,0% масс. от всех частиц олефинового полимера, содержащихся в первом потоке после полимеризации. Эффективность разделения третьего циклона составляет от 99,0 до 99,9% масс. Если применяют более трех циклонов, эффективность разделения обычно составляет выше 99,8% масс. Эффективность разделения определяют как отношение расхода твердых веществ, выходящих из нижней части циклона, к расходу твердых веществ, поступающих в циклон.

Согласно одному из воплощений данного изобретения пятый поток отделенных частиц олефинового полимера, полученный из первого циклона, рециркулируют обратно в реактор полимеризации с псевдооживленным слоем, и/или извлекают и смешивают с полученным потоком продукта – олефинового полимера. В соответствии с дополнительным воплощением данного изобретения, частицы олефинового полимера, полученные из второго циклона, также можно рециркулировать обратно в реактор полимеризации с псевдооживленным слоем, и/или извлечь и смешать с полученным потоком продукта – олефинового полимера. Другими словами, полученный из второго циклона шестой поток частиц олефинового полимера можно снова рециркулировать в реактор полимеризации с псевдооживленным слоем, и/или извлечь и смешать с полученным потоком продукта – олефинового полимера. Из третьего циклона получают восьмой и девятый потоки. Восьмой поток представляет собой обедненный по частицам полимера псевдооживляющий газ, который обычно направляют обратно в реактор. Девятый поток представляет собой поток отделенных частиц полимера.

Обычно восьмой поток сжимают и снова вводят в нижнюю зону реактора. Предпочтительно перед подачей в компрессор газ фильтруют. Соответствующим образом, в линию циркуляции газа вводят дополнительный мономер, возможно, сомономер(ы), возможно, водород и инертный газ. Предпочтительно анализировать состав циркулирующего газа, например, путем использования встроенного в линию газового хроматографа, и регулировать добавление газообразных компонентов таким образом, чтобы поддерживать их содержание на желаемых уровнях.

Таким образом, пятый поток и/или шестой поток и/или девятый поток можно вернуть в реактор с псевдооживленным слоем, или его можно отобрать в виде полимерного продукта. Согласно одному из воплощений данного изобретения по меньшей мере часть полимера, извлеченного из циклона, возвращают в реактор с псевдооживленным слоем.

Удаление агломератов

Обычно во втором потоке, содержащем псевдооживляющий газ и агломераты олефинового полимера, d_{50} частиц, то есть агломератов и/или частиц катализатора, обычно составляет выше 25 мм.

Согласно одному из воплощений данного изобретения агломераты олефинового полимера, которые могут образоваться в ходе динамической работы, отделяют от псевдооживляющего газа и отбирают из нижней зоны реактора, обычно используя ловушку для агломератов.

Отбор агломератов

Агломераты, возможно присутствующие в реакторе, можно отобрать с использованием ловушки для агломератов, расположенной под нижней зоной и, предпочтительно, ниже основания псевдооживленного слоя. После извлечения агломераты можно разместить в виде отходов, или их можно измельчить и смешать с продуктом.

Если агломераты достигают определенного размера, они больше не могут оставаться во взвешенном состоянии за счет псевдооживляющего газа, но начинают падать в слое, сверху вниз. Если они достаточно велики, они падают через нижнюю зону в ловушку для агломератов. Критический размер зависит от скорости псевдооживления, с одной стороны, и от плотности псевдооживленного слоя, с другой стороны. Особенно сильное воздействие на время пребывания агломератов в слое, перед тем, как они выпадают из слоя, оказывает плотность слоя. При нормальных рабочих условиях, как описано выше, например, при плотности слоя от 180 до 320 кг/м³ и скорости псевдооживления в средней зоне от 0,55 до 0,95 м/с, время пребывания агломератов в слое обычно составляет не более 300 секунд, а предпочтительно не более 180 секунд. Обычно агломерат не падает мгновенно через слой, а остается в нем примерно как минимум 5 секунд.

Ловушка для агломератов обычно включает цилиндр, который изолирован от нижней зоны и расположенного ниже по ходу технологического потока оборудования, например, двумя клапанами. Клапаны работают поочередно, чтобы дать возможность заполнять и опустошать цилиндр.

Измеряют содержание агломератов в ловушке, или технологический параметр, который указывает на содержание агломератов. Такое измерение может включать измерение плотности содержимого ловушки для агломератов, например, посредством измерения радиоактивности.

Другой возможностью является измерение температуры в ловушке для агломератов. Полимер и полимерные агломераты все еще содержат активный катализатор и, следовательно, их нагревает теплота полимеризации. Авторы изобретения обнаружили, что температура в ловушке для агломератов может существенно повышаться, если ловушка содержит агломераты, например, по меньшей мере на $2,5^{\circ}\text{C}$, или по меньшей мере на 3°C , например, от 4°C до 30°C , или даже более, или от 5°C до 20°C , или даже более. Преимуществом измерения температуры является то, что данное измерение является безопасным, оно дешево, его легко осуществить и точность является высокой.

Вместо измерения температуры в ловушке для агломератов можно также измерять разность температур, например, между температурой в ловушке для агломератов и в нижней зоне реактора, или разность температур в ловушке для агломератов в ходе двух различных технологических стадий.

Открытие и закрытие изолирующих устройств, таких как клапаны, соответствующим образом контролируют регулятором последовательности. В соответствии с одним из приемлемых режимов работы соединение с нижней зоной реактора поддерживают открытым. В соответствующий момент времени это соединение закрывают и активируют выпуск содержимого ловушки для агломератов в расположенный ниже по ходу технологического потока процесс. Когда выпуск завершен, соединение с нижней зоной реактора снова открывают.

В соответствии с одним из предпочтительных примеров воплощения открытие и закрытие клапанов можно регулировать таким образом, чтобы в случае, когда измерение показывает наличие агломератов в ловушке для агломератов, соединение с нижней зоной закрывали и активировали выпуск. После завершения выпуска соединение с нижней зоной снова открывают.

В соответствии с другим предпочтительным примером воплощения регулятор последовательности, например, программируемый логический контроллер, поддерживает соединение с нижней зоной открытым в течение заданного периода. По истечении данного периода соединение с нижней зоной закрывают и активируют выпуск. После завершения выпуска соединение с нижней зоной снова открывают.

Важно, чтобы в ходе работы соединение между ловушкой для агломератов и нижней зоной реактора, с одной стороны, и выпускное отверстие ловушки для агломератов, с другой стороны, не были открыты одновременно. Если бы это произошло, это привело бы к выпуску большого количества газа из реактора, что привело бы к нестабильному процессу.

Для опорожнения ловушки можно вводить в ловушку для агломератов сжатый газ по отдельной линии. Сжатый газ может представлять собой инертный газ, например, азот, или же это может быть циркуляционный газ, из линии циркуляционного газа, которая возвращает псевдоожижающий газ из верхней части реактора в его нижнюю часть.

Как понятно специалисту, ловушка для агломератов, включающая соединительные линии и клапаны, должна быть сконструирована таким образом, чтобы агломераты могли стекать из нижней зоны в ловушку. Также должна иметься возможность выпускать агломераты из ловушки для агломератов. Обычно агломераты имеют размер от 25 до 100 мм, или даже больше. Таким образом, конструкция должна позволять осуществлять удаление по меньшей мере 25 мм объектов. Соответственно, минимальный диаметр труб и оборудования в ловушке для агломератов составляет по меньшей мере 50 мм, предпочтительно по меньшей мере 100 мм, а более предпочтительно по меньшей мере 150 мм.

Отбор продукта

Из реактора отбирают третий поток полимерного продукта. Третий поток полимерного продукта имеет узкое распределение частиц по размерам. Обычно является предпочтительным отбирать полимер из средней зоны реактора.

Полимер отбирают из средней зоны любым известным на существующем уровне техники способом, или периодически, или непрерывно. Предпочтительно отбирать полимер непрерывно, поскольку тогда условия в реакторе изменяются в меньшей степени, чем при периодическом отборе. Оба способа хорошо известны на существующем уровне

техники. Непрерывный отбор раскрыт, помимо прочего, в WO-A-00/29452, EP-A-2330135 и EP-A-2594433. Периодический отбор раскрыт, помимо прочего, в US-A-4621952, EP-A-188125, EP-A-250169 и EP-A-579426.

В предпочтительном непрерывном способе отбора полимер отбирают через открытую трубу. В одном из предпочтительных примеров воплощения труба снабжена регулирующим клапаном, положение которого автоматически регулируют для поддержания желаемой скорости вытекания. Положение клапана может задавать, например, устройство, регулирующее уровень слоя в реакторе. В другом предпочтительном примере воплощения труба выпускает полимер в емкость, давление в которой регулируют для поддержания желаемой разницы давления между реактором и данной емкостью. Таким образом, эта разность давлений задает расход полимера из реактора в емкость.

В соответствии с одним из воплощений данного изобретения поток продукта – олефинового полимера, имеющего узкое распределение частиц по размерам, дополнительно подвергают действию технологических стадий, расположенных ниже по ходу технологического потока, таких как удаление углеводов на стадии пост-реакторной обработки, смешивание с добавками и экструзия.

Пост-реакторная обработка

После того, как полимер удалили из реактора полимеризации, его подвергают действию технологических стадий для удаления из полимера углеводов. Такие процессы хорошо известны в уровне техники и могут включать стадии снижения давления, стадии продувки, стадии отгонки легких фракций, стадии экстракции и т.д. Также возможны комбинации различных стадий.

В соответствии с одним из предпочтительных способов часть углеводов удаляют из порошка полимера путем снижения давления. Затем порошок приводят в контакт с паром при температуре от 90 до 110°C, в течение периода от 10 минут до 3 часов. После этого порошок продувают инертным газом, например, азотом, в течение периода от 1 до 60 минут, при температуре от 20 до 80°C.

В соответствии с другим предпочтительным способом порошок полимера подвергают действию пониженного давления, как было описано выше. После этого его продувают инертным газом, например, азотом, в течение периода от 20 минут до 5 часов, при температуре от 50 до 90°C. Инертный газ может содержать от 0,0001 до 5%,

предпочтительно от 0,001 до 1% масс. компонентов для дезактивации катализатора, который содержится в полимере; например, пара.

Стадии продувки предпочтительно проводят непрерывно, в уплотненном движущемся слое. Полимер перемещается сверху вниз, в режиме поршневого течения, а продувочный газ, который вводят в нижнюю часть слоя, течет снизу вверх.

Подходящие способы удаления углеводородов из полимера раскрыты в WO-A-02/088194, EP-A-683176, EP-A-372239, EP-A-47077 и GB-A-1272778. После удаления остаточных углеводородов полимер предпочтительно смешивают с добавками, как это хорошо известно в уровне техники. Такие добавки включают антиоксиданты, технологические стабилизаторы, нейтрализаторы, смазки, зародышеобразователи, пигменты и т.д.

Частицы полимера смешивают с добавками и экструдуют в виде гранул, как хорошо известно в уровне техники. Предпочтительно на стадии экструзии применяют двухшнековый экструдер с вращением в противоположных направлениях. Такие экструдеры изготавливает, например, компания Kobe and Japan Steel Works. Подходящий пример таких экструдеров раскрыт в EP-A-1600276.

Данное изобретение относится также к применению устройства по данному изобретению для получения олефинового полимера, имеющего узкое распределение частиц по размерам; при этом определяемое как $(d_{90} - d_{10})/d_{50}$ распределение частиц по размерам полученного продукта – олефинового полимера, в третьем потоке, не превышает 1,4, обычно от 1,0 до 1,4.

Описание чертежей

Применяемые численные сноски:

- 2 реактор полимеризации с псевдооживленным слоем
- 4 верхняя зона
- 5 восьмой поток псевдооживляющего газа, обедненного по частицам олефинового полимера (возможно, направляемый обратно в реактор 2)
- 6 средняя зона
- 8 нижняя зона
- 10 подача катализатора и, возможно, подача полимера с предшествующих стадий

- 12 первый поток, содержащий псевдоожигающий газ и частицы олефинового полимера
- 14 четвертый поток, содержащий псевдоожигающий газ и пониженное количество частиц олефинового полимера
- 15 седьмой поток, содержащий псевдоожигающий газ (и) пониженное количество частиц олефинового полимера
- 16 пятый поток из первой части отделенных частиц олефинового полимера
- 18 первый циклон
- 20 второй циклон
- 22 шестой поток, содержащий вторую часть отделенных частиц олефинового полимера
- 23 девятый поток, содержащий частицы олефинового полимера (конечный поток частиц олефинового полимера)
- 26 первая линия рециркуляции отделенных мелких частиц олефинового полимера
- 28 третий циклон
- 30 третий поток продукта – олефинового полимера
- 34 выпускное отверстие для удаления агломератов
- 36 первый трехходовой клапан
- 37 второй трехходовой клапан
- 38 третья линия для извлечения частиц олефинового полимера
- 39 четвертая линия для извлечения частиц олефинового полимера
- 40 третий трехходовой клапан
- 41 пятая линия для извлечения частиц олефинового полимера

Фиг. 1 представляет пример воплощения способа и устройства по данному изобретению, для получения частиц полимера с узким распределением частиц по размерам (РЧР), в котором данное изобретение включает реакторную систему, содержащую реактор (2), который имеет нижнюю зону (8), среднюю зону (6) и верхнюю зону (4). Псевдоожигающий газ, полученный из третьего (или последнего) циклона (28), вводят в нижнюю зону (8) по линии (5). В то время как газ протекает снизу вверх через нижнюю зону (8), его приведенная скорость снижается из-за увеличивающегося диаметра. Псевдоожиганный слой начинает образовываться в пределах нижней зоны (8). Газ

продолжает протекать снизу вверх через среднюю зону (6), где скорость газа является постоянной, а слой – полностью сформировавшимся. Наконец, газ достигает верхней зоны (4), откуда, совместно с увлеченными твердыми веществами, проходит по линии в качестве первого потока (12), в первый циклон (18). Первый циклон (18) удаляет первую часть увлеченных твердых веществ из циркуляционного газа, который проходит, вместе с неотделенными твердыми веществами, через выпускную линию для газа в виде четвертого потока (14), во второй циклон (20). Второй циклон (20) удаляет из газа почти все оставшиеся увлеченные твердые вещества, в виде седьмого потока (15), который проходит в третий циклон (28). В третьем циклоне (28) удаляют третью часть полимерных частиц. Из третьего циклона (28) псевдоожижающий газ получают в виде восьмого потока (5) и, возможно, направляют в компрессор (не показан на Фиг. 1), а затем, возможно, в охлаждающее устройство (не показано на Фиг. 1); а из охлаждающего устройства газ может быть введен в реактор (2).

Пятый, шестой и девятый потоки отделенных частиц олефинового полимера проходят из первого, второго и третьего циклонов (18), (20) и (28) в линиях (16), (22) и (23), в качестве пятого, шестого и девятого потоков, посредством лопастных питателей (не показаны на Фиг. 1), или любых других устройств для подачи порошков, чтобы регулировать расход твердых веществ (не показаны на Фиг. 1). Ниже лопастных питателей (не показаны на Фиг. 1) по ходу технологического потока находятся первый, второй и третий трехходовые клапаны (36), (37) и (40), которые или направляют поток порошка по первой, второй и третьей линиям (38), (39) и (41) на расположенные ниже технологические стадии, или возвращают потоки порошка в реактор (2) по первой линии (26). Следует отметить, что любые один, два или три, или все потоки (16), (22) и (23) олефинового полимера, полученные из циклонов, соединенных последовательно, могут образовывать конечный поток частиц олефинового полимера, который следует или извлечь, или рециркулировать. Также эти потоки можно извлечь или рециркулировать индивидуально или в любой комбинации.

Полимерный продукт отбирают из реактора (2) через одно или более выпускных отверстий (30) в виде третьего потока. Катализатор, возможно диспергированный в частицах полимера с предшествующей стадии полимеризации, вводят в реактор (2) по линии (10). Агломераты удаляют через выпускное отверстие (34).

Примеры

В последующих примерах H₂ обозначает водород, C₂ обозначает этилен, C₃ обозначает пропан и C₄ обозначает 1-бутен.

Пример 1

Частицы катализатора Циглера-Натта, имеющие распределение частиц по размеру с d_{10} равным 10 мкм, d_{50} равным 25 мкм и d_{90} равным 40 мкм (то есть диапазон = 1,0), полимеризовали в реакторе непрерывного действия для предварительной полимеризации ПЭ при температуре, равной 70°C и давлении, равном 6,5 МПа (65 бар изб.), с использованием в качестве растворителя пропана (2300 кг/ч), расходом этилена 350 кг/ч, 0,1 кг H₂/т C₃, 40 кг C₄/т C₃, в течение среднего времени пребывания 30 мин и со средней измеренной активностью катализатора, равной 2 кг/г кат/ч. Затем полимерный материал перемещали в суспензионный петлевой реактор, где его полимеризовали при температуре, равной 85°C, и давлении, равном 6,3 МПа (63 бар) (изб.), при отношении водорода к этилену (выраженному в молях на киломоль), равном 300 (H₂/C₂ = 300), отношении 1-бутена к этилену (выраженному в молях на киломоль), равном 600 (C₄/C₂ = 600), при концентрации твердых веществ в суспензионном петлевом реакторе, равной 37% масс., в течение среднего времени пребывания 60 минут и при средней измеренной активности катализатора, равной 18 кг/г кат/ч. После петлевого реактора остаточные углеводороды отмывали, и частицы полимера переносили в обычный газофазный реактор с барботажным псевдооживленным слоем (ГФР), снабженный распределительной пластиной и имеющий внутренний диаметр, равный 4,0 м, и высоту цилиндрической секции, равную 15 м. Приведенная скорость газового потока была равна 0,5 м/с, и полимеризацию проводили при температуре, равной 80°C, и общем давлении, равном 1,9 МПа (19 бар) (изб.). Применяли парциальное давление этилена 0,55 МПа (5,5 бар), а также добавляли 1-бутен (условия сополимеризации). Отношение водорода к этилену (выраженное в молях на киломоль) было равно 8 (H₂/C₂ = 8), а отношение 1-бутена к этилену (выраженное в молях на киломоль) было равно 100 (C₄/C₂ = 100). В ГФР частицы полимера полимеризовали в течение среднего времени пребывания, равного 2 часам, и со средней измеренной активностью катализатора, равной 12 кг/г кат/ч. Измеряли d_{10} , d_{50} и d_{90} частиц полимера, полученных в газофазном реакторе (см. Таблицу 1). Можно видеть, что было получено широкое распределение частиц по размерам (то есть диапазон > 2,2), что значительно затрудняет работу реактора и создает проблемы нестабильного псевдооживления (сегрегация твердых веществ и плохие характеристики).

В данном эксперименте по полимеризации не было зафиксировано значительного количества агломератов.

Таблица 1. Распределение частиц катализатора и полимера по размерам в реакторе с псевдооживленным слоем, имеющем распределительную пластину ($C_4/C_2 = 100$ моль/кмоль).

Характеристики распределения частиц по размерам	Катализатор (мкм)	Частицы полимера в ГФР (мкм)
d_{10}	15	15
d_{50}	25	800
d_{90}	40	2050
Диапазон	1,0	2,4

Пример 2:

Повторяли первый пример, при этом единственным отличием были рабочие условия в обычном газофазном реакторе с барботажным псевдооживленным слоем (ГФР). Так, полимеризацию проводили при температуре, равной 85°C , и общем давлении, равном 1,9 МПа (19 бар) (изб.); использовали парциальное давление этилена 0,45 МПа (4,5 бар), а также добавляли 1-бутен (условия сополимеризации). Отношение водорода к этилену (выраженное в молях на киломоль) было равно 8 ($H_2/C_2 = 8$), а отношение 1-бутена к этилену (выраженное в молях на киломоль) было равно 650 ($C_4/C_2 = 650$). В ГФР частицы полимера полимеризовали в течение среднего времени пребывания, равного 2 часам, и при средней измеренной активности катализатора, равной 18 кг/г кат/ч. Измеряли d_{10} , d_{50} и d_{90} частиц полимера, полученных в газофазном реакторе (см. Таблицу 2). Можно видеть, что получено широкое распределение частиц по размерам (то есть диапазон $> 2,5$), что значительно затрудняет работу реактора и создает проблемы нестабильного псевдооживления (сегрегация твердых веществ и плохие характеристики). Следует упомянуть, что было получено большое количество агломератов (то есть частиц, имеющих размер более 5 см), что вызывало значительные проблемы с псевдооживлением; псевдооживленный слой был нестабильным. Агломерированные частицы не рассматривали при анализе распределения частиц по размерам.

Таблица 2. Распределение частиц катализатора и полимера по размерам в реакторе с псевдооживленным слоем, имеющем распределительную пластину ($C_4/C_2 = 650$ моль/кмоль)

Характеристики распределения частиц по размерам	Катализатор (мкм)	Частицы полимера в ГФР (мкм)
d_{10}	15	180
d_{50}	25	830
d_{90}	40	2350
Диапазон	1,0	2,6

Пример 3:

Повторили второй пример с тем единственным отличием, что после стадии промывки частицы полимера подавали в газофазный реактор, имеющий конические нижнюю и верхнюю зоны, при отсутствии распределительной пластины, имеющий внутренний диаметр, равный 3,6 м и высоту цилиндрической секции, равную 16 м. Приведенная скорость газового потока была равна 0,7 м/с, и реактор был последовательно соединен с одним циклоном, имеющим следующие размеры: диаметр впускной трубы, равный 1,0 м, диаметр внутренней трубы, равный 0,9 м, диаметр цилиндрической части, равный 1,8 м и общую высоту, равную 5,7 м. Расход твердых веществ на входе в циклон составлял 80 т/ч, а расход материала, удаляемого из нижней части циклона, составлял 77,60 т/ч. Частицы полимера циркулируют между реактором и циклоном, и частицы полимера малого размера удаляют из верхней части циклона, восходящим потоком. Также было обнаружено, что частицы, имеющие размер выше 2,5 см, в ходе динамической работы собирали в ловушке для агломератов, и их постоянно удаляли из нижней части реактора. Таким образом, получали лучшую однородность по сравнению с обычным ГФР. Как можно видеть, возможно получить частицы полимера, имеющие распределение частиц по размерам с относительно узким диапазоном (то есть диапазон $< 2,0$), что может улучшить однородность слоя, снизить риск сегрегации и повысить технологичность (см. также Таблицу 3). Следует отметить, что эффективность отделения твердых веществ в циклоне была равна 97,0% масс.

Таблица 3. Распределение частиц катализатора и полимера по размерам в конфигурации газофазного реактора с одним циклоном ($C_4/C_2 = 650$ моль/кмоль).

Характеристики распределения частиц по размерам	Катализатор (мкм)	Частицы полимера в ГФР (мкм)
d ₁₀	15	220
d ₅₀	25	850
d ₉₀	40	1820
Диапазон	1,0	1,88

Пример 4:

Повторяли второй пример, с тем лишь отличием, что после стадии промывки частицы полимера направляли в такой же газофазный реактор, как в Примере 2, который снабжен двумя циклонами, соединенными последовательно. Оба циклона имеют одинаковые геометрические характеристики, то есть диаметр впускной трубы, равный 1,0 м, диаметр внутренней трубы, равный 0,9 м, диаметр цилиндрической части, равный 1,8 м и общую высоту, равную 5,7 м.

Расходы твердых веществ на входе в первый и второй циклоны составляли 80 т/ч и 2,4 т/ч, соответственно, в то время как расходы твердых веществ ниже первого и второго циклонов по ходу технологического потока составляли 77,60 т/ч и 2,376 т/ч, соответственно.

Частицы полимера циркулируют между реактором и конфигурацией из двух циклонов, и частицы полимера с малым размером удаляют из верхней части второго циклона, восходящим потоком. Также было обнаружено, что частицы, имеющие размер выше 2,5 см, в ходе динамической работы собирали в ловушке для агломератов, и их непрерывно удаляли из нижней части реактора. Таким образом, получали лучшую однородность частиц по сравнению с обычным газофазным реактором, снабженным распределительной пластиной. Как можно видеть, возможно получить частицы полимера, имеющие значительно более узкий диапазон распределения частиц по размерам по сравнению с обычным газофазным реактором (то есть диапазон $< 1,60$), что может существенно улучшить однородность слоя, снизить риск сегрегации твердых веществ и повысить технологичность (см. также Таблицу 4). Следует подчеркнуть, что эффективности разделения циклонов были равны 97% масс. и 99,0% масс., соответственно.

Таблица 4. Распределение частиц катализатора и полимера по размерам в конфигурации двухконусного реактора с двумя циклонами ($C_4/C_2 = 650$ моль/кмоль).

Характеристики распределения частиц по размерам	Катализатор (мкм)	Частицы полимера в ГФР (мкм)
d_{10}	15	280
d_{50}	25	960
d_{90}	40	1630
Диапазон	1,0	1,51

Пример 5 (по данному изобретению):

Повторили второй пример, с тем единственным отличием, что после стадии промывки частицы полимера подавали в такой же, как в Примере 3, газофазный реактор, снабженный тремя циклонами, соединенными последовательно. Первые два циклона имеют одинаковые геометрические характеристики, то есть диаметр впускной трубы, равный 1,0 м; диаметр внутренней трубы, равный 0,9 м; диаметр цилиндрической части, равный 1,8 м, и общую высоту, равную 5,7 м. Третий циклон имеет диаметр впускной трубы, равный 1,0 м; диаметр внутренней трубы, равный 0,25 м; диаметр цилиндрической части, равный 0,45 м, и общую высоту, равную 1,5 м.

Расходы твердых веществ на входе первого, второго и третьего циклонов составляли 80 т/ч, 2,4 т/ч и 0,024 т/ч, соответственно, в то время как расходы твердых веществ ниже первого, второго и третьего циклонов по ходу технологического потока составляли 77,60 т/ч, 2,376 т/ч и 0,0239 т/ч, соответственно. Частицы полимера циркулируют между реактором и конфигурацией из трех циклонов, и частицы полимера с малым размером удаляют из верхней части второго циклона, восходящим потоком. Также было обнаружено, что в ходе динамической работы частицы, имеющие размер более 2,5 см, собирали в ловушке для агломератов, и их постоянно удаляли из нижней части реактора. Таким образом, получали существенно улучшенную однородность частиц по сравнению с обычным газофазным реактором, снабженным распределительной пластиной. Как можно видеть, возможно получить частицы полимера, имеющие распределение частиц по размерам со значительно более узким диапазоном, по сравнению с газофазным реактором, снабженным двумя циклонами (то есть диапазон $< 1,30$), что может дополнительно улучшить однородность слоя, в значительной степени снизить риск

сегрегации твердых веществ и полностью улучшить технологичность (см. также Таблицу 5). Следует подчеркнуть, что эффективности разделения в циклонах были равны 97% масс., 98,0% масс. и 99,5% масс., соответственно.

Таблица 5. Распределение частиц катализатора и полимера по размерам в конфигурации двухконусного реактора с тремя циклонами ($C4/C2 = 650$ моль/кмоль).

Характеристики распределения частиц по размерам	Катализатор (мкм)	Частицы полимера в ГФР (мкм)
d_{10}	15	350
d_{50}	25	1000
d_{90}	40	1600
Диапазон	1,0	1,25

Пример 6:

Повторили пятый пример при тех же рабочих условиях и составе реагентов. Частицы полимера полимеризовали в газофазном реакторе в течение среднего времени пребывания, равного 2 часам, и со средней измеренной активностью катализатора, равной 18 кг/г кат/ч. Верхний поток второго циклона соединен с третьим циклоном, где частицы с малым размером (мелочь) почти полностью отделяют посредством отходящего газа (газов). Третий циклон был снабжен устройствами для измерения уровня (то есть измерения радиоактивности и измерения ΔP), способными измерять расход твердых веществ, перемещающихся сверху вниз. Экспериментально было измерено (off-line), что размер частиц в третьей емкости был ниже 120 мкм. Расход твердых веществ полимерного материала, собранного в этой емкости, составлял 23,9 кг/ч; этот расход отслеживали, и он оставался постоянным после 10 часов работы. В течение этого времени весь материал твердых веществ, выходящий из нижней части третьего циклона, снова направляли в газофазный реактор. Морфологические характеристики катализатора и конечного порошка описаны в Таблице 6.

Таблица 6. Результаты Примера 6.

Характеристики распределения частиц по размерам	Катализатор (мкм)	Частицы полимера в ГФР (мкм)
d_{10}	15	350
d_{50}	25	1000
d_{90}	40	1600

Диапазон	1,0	1,25
----------	-----	------

Пример 7 (по данному изобретению):

Повторяя шестой пример. Расход по твердому веществу материала, удаленного из третьего циклона, составлял 23,9 кг/ч через 10 часов работы. Затем условия полимеризации в газофазном реакторе изменялись относительно отношения водорода к этилену (выраженного в молях на киломоль), и было выбрано новое значение, равное 0,5 ($H_2/C_2 = 0,5$). Измеренная средняя активность катализатора была равна 18 кг/г кат/ч. Через 30 минут после изменения отношения H_2/C_2 расход по твердому веществу материала, удаленного из нижней части третьего циклона, достигал величины, равной 27 кг/ч; через 2 часа работы - 28,5 кг/ч, а через 3 часа работы он достигал 31 кг/ч. В это время срабатывал регулирующий клапан, и положение последующего трехходового клапана изменяли таким образом, чтобы материал не возвращался обратно в газовый реактор, но попадал в емкость (приемный резервуар), где мелочь выводили из процесса. Экспериментально (off-line) было измерено, что размер таких частиц составлял менее 120 мкм. Морфологические характеристики катализатора и конечного порошка описаны в Таблице 7.

Таблица 7. Результаты Примера 7.

Характеристики распределения частиц по размерам	Катализатор (мкм)	Частицы полимера в ГФР (мкм)
d_{10}	15	400
d_{50}	25	1000
d_{90}	40	1600
Диапазон	1,0	1,20

Для специалиста будет очевидно, что по мере развития технологии концепцию данного изобретения можно будет осуществить различными путями. Данное изобретение и примеры его воплощения не ограничены вышеприведенными примерами, но могут изменяться в пределах объема формулы изобретения.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения частиц полимера, включающий:

- проведение полимеризации в реакторе, включающем псевдооживленный слой, где реактор имеет верхнюю зону в общем конической формы, среднюю зону, находящуюся ниже указанной верхней зоны и в непосредственном контакте с ней, имеющую в общем цилиндрическую форму, нижнюю зону, находящуюся ниже средней зоны и в непосредственном контакте с ней, имеющую в общем коническую форму; полимеризуя при этом по меньшей мере один олефин, возможно, по меньшей мере один сомономер и, возможно, водород, в присутствии катализатора полимеризации и псевдооживляющего газа, с получением

(i) первого потока, содержащего псевдооживляющий газ и частицы олефинового полимера,

(ii) второго потока, содержащего псевдооживляющий газ и агломераты олефинового полимера,

(iii) третьего потока продукта – олефинового полимера,

- направление первого потока, содержащего псевдооживляющий газ и частицы олефинового полимера, в группу из по меньшей мере трех циклонов, соединенных последовательно с реактором с псевдооживленным слоем, с получением при этом из последнего в группе циклона конечного потока псевдооживляющего газа, обедненного по частицам олефинового полимера, а из циклонов в группе конечного потока частиц олефинового полимера, отделенных от псевдооживляющего газа,

- отделение агломератов олефинового полимера от второго потока, содержащего псевдооживляющий газ и агломераты олефинового полимера, и удаление отделенных агломератов из нижней зоны реактора,

- отбор из реактора полимеризации с псевдооживленным слоем третьего потока продукта – олефинового полимера.

2. Способ по п. 1, который предназначен для получения в третьем потоке продукта – олефинового полимера частиц полимера, имеющих узкое распределение частиц по размерам.

3. Способ по п. 1 или 2, в котором узкое распределение частиц по размерам (РЧР), определяемое диапазоном распределения частиц по размерам как $(d_{90} - d_{10})/d_{50}$, для полученного продукта – олефинового полимера в третьем потоке продукта – олефинового

полимера равно 1,5 или менее, обычно составляет от 1,0 до 1,5, более типично от 1,1 до 1,4.

4. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором в первом потоке, содержащем псевдоожигающий газ и частицы олефинового полимера, частицы олефинового полимера имеют величину d_{50} среднего размера частиц менее 150 мкм, обычно менее 120 мкм, более типично менее 80 мкм.

5. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором во втором потоке, содержащем псевдоожигающий газ и агломераты олефинового полимера, агломераты имеют d_{50} , средний размер частиц, равный 25 мм или более.

6. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором группа из по меньшей мере трех циклонов содержит первый циклон, второй циклон и третий циклон, где первый циклон имеет эффективность разделения от 93 до 99% масс. от всех частиц олефинового полимера, содержащихся в первом потоке после полимеризации, и/или второй циклон имеет эффективность разделения от 98,5 до 99,0% масс. от всех частиц олефинового полимера, содержащихся в первом потоке после полимеризации, и/или третий циклон имеет эффективность разделения от 99,0 до 99,9% масс. от всех частиц олефинового полимера, содержащихся в первом потоке.

7. Способ по любому из предшествующих пунктов, включающий следующие стадии: (а) измерение массового расхода полимера в потоке, полученном из соединенного последовательно циклона, (b) определение среднего массового расхода полимера в потоке, полученном из последнего из последовательно соединенных циклонов, на основе массового расхода, измеренного в течение периода времени, и (с) направление потока, полученного из последнего из последовательно соединенных циклонов, в реактор с псевдоожигенным слоем, если измеренный массовый расход полимера по меньшей мере на 20% меньше, чем средний массовый расход полимера.

8. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором агломераты олефинового полимера отделяют от псевдоожигающего газа и отбирают из нижней зоны реактора обычно с использованием ловушки для агломератов.

9. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором поток продукта – олефинового полимера, имеющего узкое распределение частиц по размерам, дополнительно подвергают пост-реакторной обработке с целью удаления непрореагировавших углеводородов.

10. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором реактор с псевдооживленным слоем не снабжен газораспределительной решеткой.

11. Устройство для получения частиц полимера, имеющих узкое распределение частиц по размерам (РЧР), включающее:

- реактор полимеризации, включающий псевдооживленный слой, где реактор имеет верхнюю зону, имеющую в общем коническую форму, среднюю зону, находящуюся ниже указанной верхней зоны и в непосредственном контакте с ней, имеющую в общем цилиндрическую форму, нижнюю зону, расположенную ниже средней зоны и находящуюся в непосредственном контакте с ней, имеющую в общем коническую форму, выполненный для проведения полимеризации по меньшей мере одного олефина, возможно по меньшей мере одного сомономера и, возможно, водорода, в присутствии катализатора полимеризации и псевдооживляющего газа, с получением:

- первого потока, содержащего псевдооживляющий газ и мелкие частицы олефинового полимера,

- второго потока, содержащего псевдооживляющий газ и агломераты олефинового полимера,

- третьего потока продукта – олефинового полимера;

- группу из по меньшей мере трех циклонов, соединенных последовательно с реактором с псевдооживленным слоем, с получением при этом из последнего в группе циклона конечного потока псевдооживляющего газа, обедненного по частицам олефинового полимера и конечного потока частиц олефинового полимера, отделенных от псевдооживляющего газа,

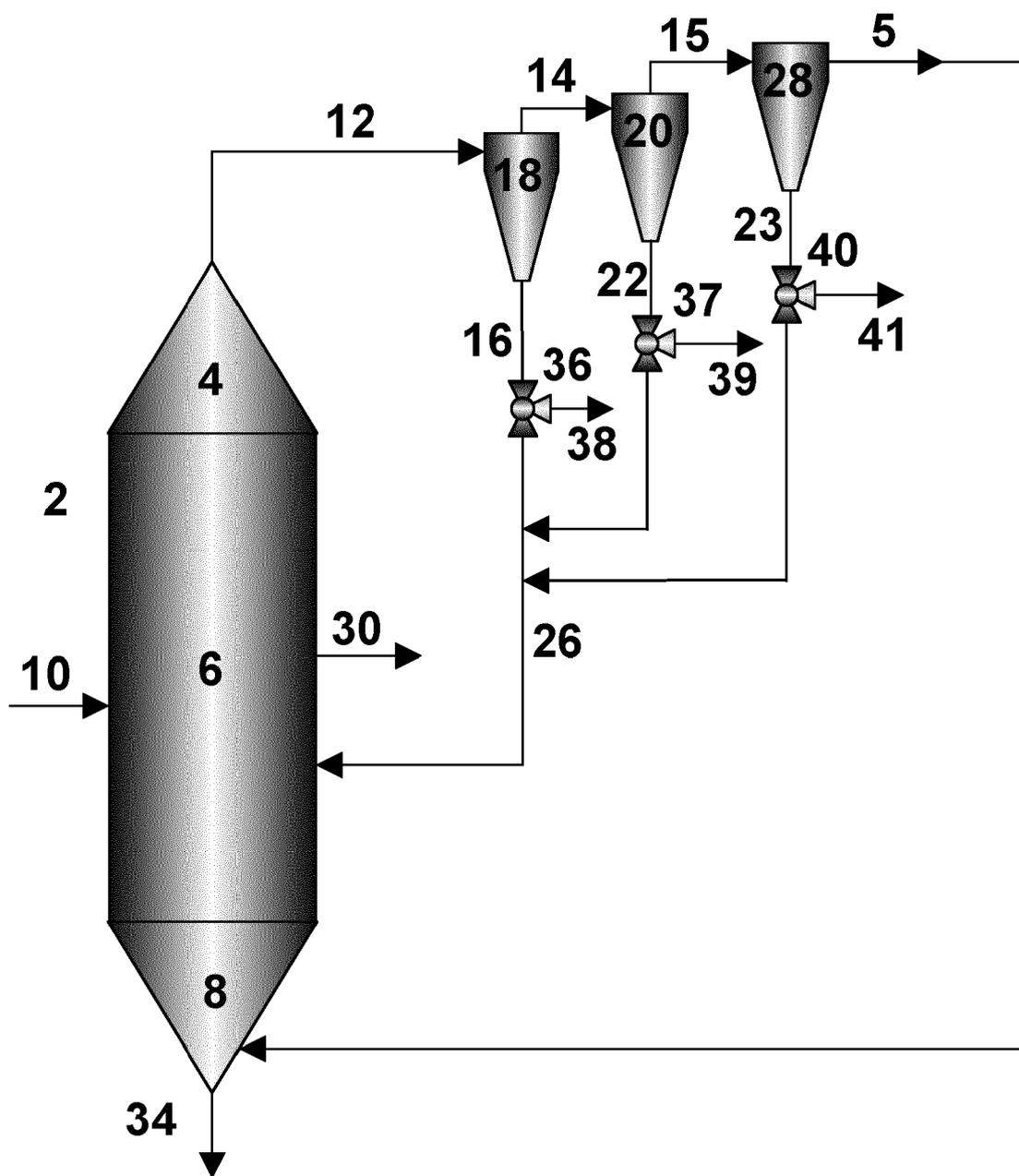
- средства отделения агломератов олефинового полимера от второго потока, содержащего псевдооживляющий газ и агломераты олефинового полимера, и средства удаления отделенных агломератов из нижней зоны реактора,

- средства отбора третьего потока продукта – олефинового полимера.

12. Устройство по п. 11 для осуществления способа по любому из пп. 1-10.

13. Применение устройства по п. 11 или 12 для получения олефинового полимера, имеющего узкое распределение частиц по размерам.

14. Применение по п. 13, в котором в третьем потоке полученного продукта – олефинового полимера распределение частиц полимера по размерам, определяемое как $(d_{90}-d_{10})/d_{50}$, равно 1,5 или менее, обычно составляет от 1,0 до 1,5, более типично от 1,1 до 1,4.



Фиг. 1