

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(21) **202090648** (13) **A1**

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

(43) Дата публикации заявки  
2020.08.14

(51) Int. Cl. *C08F 2/01* (2006.01)  
*B01J 8/24* (2006.01)  
*C08F 10/00* (2006.01)

(22) Дата подачи заявки  
2018.10.25

**(54) СПОСОБ РАЗДЕЛЕНИЯ ВОЗВРАТНОГО ПСЕВДООЖИЖАЮЩЕГО ГАЗА В РЕАКТОРЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ ГАЗ-ТВЕРДОЕ ВЕЩЕСТВО**

(31) 17202387.1

(72) Изобретатель:

(32) 2017.11.17

**Вайккерт Гюнтер (DE), Принсен**

(33) EP

**Эрик-Ян (NL), Ньюфорс Клаус,**

(86) PCT/EP2018/079232

**Эловайни Эрно (FI), Канеллопулос**

(87) WO 2019/096556 2019.05.23

**Василеос (AT)**

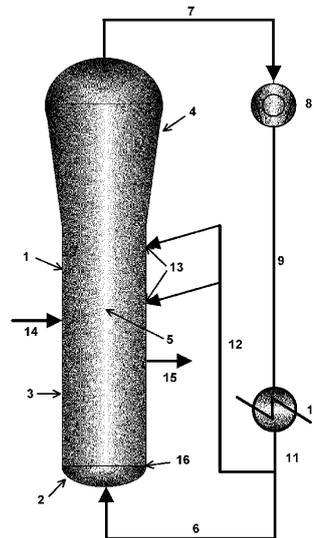
(71) Заявитель:

(74) Представитель:

**БОРЕАЛИС АГ (AT)**

**Харин А.В., Стойко Г.В., Буре Н.Н.  
(RU)**

(57) Настоящее изобретение относится к способу полимеризации олефинового мономера (мономеров) в реакторе полимеризации олефинов газ-твердое вещество, в котором псевдоожигающий газ разделяют и возвращают в нижнюю зону реактора, непосредственно в плотную фазу, образованную частицами олефинового мономера (мономеров), суспендированного в восходящем потоке псевдоожигающего газа в средней зоне реактора.



**202090648 A1**

**202090648**

**A1**

## СПОСОБ РАЗДЕЛЕНИЯ ВОЗВРАТНОГО ПСЕВДООЖИЖАЮЩЕГО ГАЗА В РЕАКТОРЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ ГАЗ-ТВЕРДОЕ ВЕЩЕСТВО

Настоящее изобретение направлено на полимеризацию олефинов в реакторе полимеризации олефинов газ-твердое вещество. В частности, настоящее изобретение направлено на полимеризацию олефинов в реакторе полимеризации олефинов газ-твердое вещество с уменьшенным уносом полиолефинового порошка.

### УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

Реакторы полимеризации олефинов газ-твердое вещество обычно используются для полимеризации альфа-олефинов, таких как этилен и пропилен, поскольку они позволяют относительно высокую гибкость при разработке полимеров и использовании различных каталитических систем. Распространенным вариантом реактора полимеризации олефинов газ-твердое вещество является реактор с псевдооживленным слоем.

Как правило, в реакторах полимеризации олефинов газ-твердое вещество псевдооживляющий газ, перемещающийся вверх через плотную фазу, в которой происходит реакция полимеризации и полимеризуются полиолефиновые частицы, образует пузырьки газа, захватывающие полиолефиновый порошок в зону отделения вблизи выхода псевдооживляющего газа. Такая гидродинамическая конфигурация ограничивает степень заполнения реактора, среднюю объемную плотность и производительность реактора. Также это может вызывать трудности, связанные с циркуляцией псевдооживляющего газа, из-за риска повышенного уноса полиолефинового порошка. Кроме того, относительно низкая концентрация полиолефинового порошка в верхней зоне реактора может привести к более сильной адгезии реакционноспособного порошка на внутренней стенке реактора, что может вызывать образование покрытия стенки и образование комков.

В US 5,428,118 раскрыт способ полимеризации олефинов в реакторе с использованием газовой фазы, в котором горячий псевдооживляющий газ, отведенный из реактора, повторно вводят в зону отделения с помощью тангенциального потока газа или газа и твердого вещества для уменьшения уноса полиолефинового порошка в систему циркуляции псевдооживленного газа.

В WO 2017/025330 A1 раскрыт способ полимеризации олефинов в реакторе с использованием газовой фазы, в котором охлажденный поток частично конденсированного псевдооживляющего газа, отведенного из реактора, повторно вводят в

зону отделения для уменьшения уноса полиолефинового порошка в систему циркуляции псевдоожижающего газа.

Было установлено, что введение циркуляционного газа в зону отделения несет в себе риск увеличения переноса полиолефинового порошка в циркуляционном газе.

5 Таким образом, в данной области техники по-прежнему существует необходимость создания способа полимеризации олефинов с помощью реактора полимеризации олефинов газ-твердое вещество с уменьшенным уносом порошка в циркуляционном газе.

#### РАСКРЫТИЕ СУЩНОСТИ ИЗОБРЕТЕНИЯ

10 Неожиданно было обнаружено, что охлаждение циркуляционного газа и ввод по меньшей мере части циркуляционного газа в верхнюю половину средней зоны реактора полимеризации олефинов газ-твердое вещество приводит к уменьшению переноса частиц полиолефина в поток отделяющего псевдоожижающего газа, отводимого из верхней зоны реактора полимеризации олефинов газ-твердое вещество, причем без ухудшения охлаждающей способности способа. Другими словами, может быть получена более  
15 высокая объемная плотность плотной фазы в течение всего способа полимеризации.

Таким образом, настоящее изобретение предлагает способ полимеризации олефинового мономера (мономеров) в реакторе полимеризации олефинов газ-твердое вещество, содержащем верхнюю зону, среднюю зону, содержащую верхний конец в непосредственном контакте с указанной верхней зоной и расположенную ниже указанной  
20 верхней зоны, причем средняя зона имеет в целом цилиндрическую форму, и нижнюю зону, находящуюся в непосредственном контакте с нижним концом средней зоны и расположенную ниже средней зоны, содержащий следующие этапы:

a) ввод первого потока псевдоожижающего газа в нижнюю зону;

b) полимеризация олефинового мономера (мономеров) в присутствии катализатора  
25 полимеризации в плотной фазе, образованной частицами полимера олефинового мономера (мономеров), суспендированного в восходящем потоке псевдоожижающего газа в средней зоне;

c) отвод второго потока, содержащего псевдоожижающий газ, из верхней зоны;

d) ввод второго потока в охладитель;

30 e) отвод охлажденного второго потока из охладителя; и

f) разделение охлажденного второго потока на охлажденный третий поток и первый поток;

g) ввод охлажденного третьего потока через одно или более подающих отверстий в области подачи средней зоны с плотной фазой в средней зоне реактора полимеризации  
35 олефинов газ-твердое вещество;

при этом область подачи средней зоны расположена на поверхности средней зоны между верхним концом и 50% общей высоты средней зоны, причем нижний конец соответствует 0% и верхний конец соответствует 100% общей высоты средней зоны.

Настоящее изобретение также относится к реакторному узлу для полимеризации олефинового мономера (мономеров), содержащему

5 реактор полимеризации олефинов газ-твердое вещество, содержащий верхнюю зону, среднюю зону, содержащую верхний конец в непосредственном контакте с указанной верхней зоной и расположенную ниже указанной верхней зоны, причем средняя зона имеет в целом цилиндрическую форму, и нижнюю зону, находящуюся в  
10 непосредственном контакте с нижним концом средней зоны и расположенную ниже указанной средней зоны,

первую линию для отвода второго потока, содержащего псевдоожигающий газ, из верхней зоны реактора полимеризации олефинов газ-твердое вещество,

охладитель для охлаждения второго потока,  
15 вторую линию для отвода охлажденного второго потока из охладителя,

третью линию, соединяющую вторую линию и нижнюю зону реактора полимеризации олефинов газ-твердое вещество для ввода первого потока псевдоожигающего газа в нижнюю зону реактора полимеризации олефинов газ-твердое вещество,

20 одно или более подающих отверстий, расположенных в области подачи средней зоны,

четвертую линию, соединяющую вторую линию и указанное одно или более подающих отверстий для ввода охлажденного третьего потока в среднюю зону реактора полимеризации олефинов газ-твердое вещество,

25 при этом область подачи средней зоны расположена на поверхности средней зоны между верхним концом и 50% общей высоты средней зоны, причем нижний конец соответствует 0% и верхний конец соответствует 100% общей высоты средней зоны.

Настоящее изобретение относится также к применению способа согласно изобретению, описанного выше и далее, для уменьшения переноса частиц полиолефина олефинового мономера (мономеров) во второй поток, отводимый из верхней зоны реактора полимеризации олефинов газ-твердое вещество.

Кроме того, настоящее изобретение относится к применению способа согласно изобретению, описанного выше и далее, для увеличения объемной плотности плотной фазы в течение полимеризации.

## ОСУЩЕСТВЛЕНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

### Определения

В настоящем описании упоминается диаметр и эквивалентный диаметр. В случае несферических объектов эквивалентный диаметр означает диаметр сферы или круга, имеющих тот же объем или площадь (в случае круга), что и несферический объект. Подразумевается, что даже если настоящий текст иногда упоминает диаметр, соответствующий объект не обязательно является сферическим, если специально не указано иное. В случае несферических объектов (частицы или поперечные сечения) имеется в виду эквивалентный диаметр.

10 Как хорошо известно в данной области техники, поверхностная скорость газа означает скорость газа в пустой конструкции. Таким образом, поверхностная скорость газа внутри средней зоны представляет собой объемную скорость потока газа (в  $\text{м}^3/\text{с}$ ), деленную на площадь поперечного сечения средней зоны (в  $\text{м}^2$ ), при этом площадь, занятая частицами, таким образом, игнорируется.

15 Под псевдоожигающим газом понимается газ, содержащий мономер и возможно сомомеры, агент передачи цепи и инертные компоненты, которые образуют восходящий газ в реакторе полимеризации олефинов газ-твердое вещество и в которых суспендированы частицы полимера, например, в псевдоожигенном слое реактора с псевдоожигенным слоем. Непрореагировавший газ собирают в верхней части реактора, сжимают, охлаждают и возвращают в реактор. Как понятно специалисту, состав псевдоожигающего газа не является постоянным в течение цикла. Реактивные компоненты расходуются в реакторе и добавляются в циркуляционную линию для компенсации потерь.

25 Реактор полимеризации олефинов газ-твердое вещество представляет собой реактор-полимеризатор для гетерофазной полимеризации газообразного олефинового мономера (мономеров) с получением частиц полиолефинового порошка, содержащий три зоны: в нижней зоне псевдоожигающий газ вводится в реактор; в средней зоне, как правило имеющей в целом цилиндрическую форму, олефиновый мономер (момеры), присутствующий в псевдоожигающем газе, полимеризуется с образованием полимерных  
30 частиц; в верхней зоне псевдоожигающий газ отводится из реактора. В некоторых типах реакторов полимеризации олефинов газ-твердое вещество псевдоожигающая решетка (также называемая распределительной плитой) отделяет нижнюю зону от средней зоны. В некоторых типах реакторов полимеризации олефинов газ-твердое вещество верхняя зона образует зону отделения или уноса, в которой, благодаря ее расширяющемуся диаметру

по сравнению со средней зоной, псевдоожигающий газ расширяется, и газ отделяется от полиолефинового порошка.

Плотная фаза означает область внутри средней зоны реактора полимеризации олефинов газ-твердое вещество с повышенной объемной плотностью вследствие образования частиц полимера. В определенных типах реакторов полимеризации олефинов газ-твердое вещество, а именно в реакторах с псевдоожигенным слоем, плотная фаза образована псевдоожигенным слоем.

«Унесенный полиолефиновый порошок» или «перенос частиц» означает полиолефиновые частицы, которые отводятся вместе с псевдоожигающим газом во втором потоке псевдоожигающего газа из верхней зоны реактора полимеризации олефинов газ-твердое вещество.

«Линия циркуляционного газа» означает систему линий или труб, через которые второй поток псевдоожигающего газа снова вводится в реактор полимеризации олефинов газ-твердое вещество как первый поток псевдоожигающего газа и как охлажденный третий поток.

«Объемная плотность» (или «плотность слоя» для реакторов-полимеризаторов с псевдоожигенным слоем) означает массу полимерного порошка, деленную на объем реактора, за исключением опциональной зоны отделения.

В настоящем изобретении указанные различные потоки измеряются как объемные потоки, поэтому под разделением этих потоков также понимается разделение объема, измеренное в об./об.

Перепад давления  $\Delta P$  измеряется в барах, если не указано иное.

#### Полимеризация

Олефиновый мономер (мономеры), полимеризованный в способе согласно настоящему изобретению, в общем случае представляет собой альфа-олефины, имеющие от 2 до 12 атомов углерода, предпочтительно от 2 до 10 атомов углерода. Предпочтительно олефиновый мономер (мономеры) представляет собой этилен или пропилен, опционально вместе с одним или более других мономеров альфа-олефина, имеющих от 2 до 8 атомов углерода. В особенно предпочтительном варианте способ согласно настоящему изобретению используется для полимеризации этилена, опционально с одним или более сомономеров, выбранных из мономера (мономеров) альфа-олефина, имеющих от 4 до 8 атомов углерода; или пропилена, опционально вместе с одним или более сомономеров, выбранных из этилена и мономера (мономеров) альфа-олефина, имеющих от 4 до 8 атомов углерода.

Таким образом, полимерный материал предпочтительно выбирают из гомо- или сополимеров альфа-олефина, имеющих мономерные звенья альфа-олефина, составляющих от 2 до 12 атомов углерода, предпочтительно от 2 до 10 атомов углерода. Предпочтительны гомо- или сополимеры этилена или пропилена. Сомономерные звенья сополимеров этилена предпочтительно выбирают из одного или более сомономеров, выбранных из мономера (мономеров) альфа-олефина, который имеет от 4 до 8 атомов углерода. Сомономерные звенья сополимеров пропилена предпочтительно выбирают из одного или более сомономеров, выбранных из этилена и мономера (мономеров) альфа-олефина, который имеет от 4 до 8 атомов углерода.

В одном предпочтительном варианте осуществления изобретения, в способе согласно изобретению гомо- или сополимер полипропилена полимеризуют из олефинового мономера (мономеров) и опционально сомономера (сомономеров). Предпочтительно в этом варианте полимеризацию проводят при температуре 50-100° С под давлением 15-25 бар. Предпочтительно молярные отношения реагентов регулируют следующим образом: отношение C2/C3 составляет 0-0,05 моль/моль для случайных полипропиленов, и молярное отношение C2/C3 составляет 0,2-0,7 моль/моль для блок-полипропиленов. В общем случае молярное отношение H2/C3 в этом варианте осуществления регулируют до 0-0,05 моль/моль. Кроме того, в этом варианте осуществления подачу пропилена предпочтительно регулируют до 20-40 т/ч, причем подача сомономера составляет 0-15 т/ч, и подача водорода составляет 1-10 кг/ч.

Во втором предпочтительном варианте осуществления изобретения, в способе согласно изобретению гомо- или сополимер полиэтилена полимеризуют из олефинового мономера (мономеров) и опционально сомономера (сомономеров). Предпочтительно в этом варианте осуществления полимеризацию проводят при температуре 50-100° С под давлением 15-25 бар. Предпочтительно молярные отношения реагентов регулируют следующим образом: отношение C4/C2 составляет 0,1-0,8 моль/моль для полиэтилен-1-бутеновых сополимеров, и отношение C6/C2 составляет 0-0,1 моль/моль для полиэтилен-1-гексеновых сополимеров. В общем случае молярное отношение H2/C2 в этом варианте осуществления регулируют до 0-0,05 моль/моль. Кроме того, в этом варианте осуществления подачу этилена предпочтительно регулируют до 15-20 т/ч, причем подачу сомономера регулируют до 0-20 т/ч для 1-бутена и до 0-7 т/ч для 1-гексена. Предпочтительно подача водорода составляет 1-100 кг/час, а подача разбавителя (пропана): 30-50 т/час.

### Катализатор полимеризации

Полимеризацию в реакторе полимеризации олефинов газ-твердое вещество проводят в присутствии катализатора полимеризации олефина. Катализатором может быть любой катализатор, способный производить требуемый олефиновый полимер.

5 Подходящими катализаторами являются, среди прочего, катализаторы Циглера-Натта на основе переходного металла, такого как титан, цирконий и/или ванадиевые катализаторы. Особенно подходят катализаторы Циглера-Натта, поскольку они могут производить олефиновые полимеры в широком диапазоне молекулярных масс с высокой производительностью.

10 Подходящие катализаторы Циглера-Натта предпочтительно содержат соединение магния, соединение алюминия и соединение титана, нанесенное на подложку из частиц.

Подложка из частиц может представлять собой неорганическую оксидную подложку, такую как диоксид кремния, оксид алюминия, диоксид титана, диоксид кремния-оксид алюминия и диоксид кремния-диоксид титана. Предпочтительно подложка  
15 представляет собой диоксид кремния.

Средний размер частиц подложки из диоксида кремния может составлять в общем случае от 6 до 100 мкм. Однако оказалось, что особые преимущества могут быть получены, если подложка имеет средний размер частиц от 6 до 90 мкм, предпочтительно от 10 до 70 мкм.

20 Соединение магния является продуктом реакции диалкила магния и спирта. Спирт представляет собой линейный или разветвленный алифатический моноспирт. Предпочтительно спирт имеет от 6 до 16 атомов углерода. Разветвленные спирты являются особенно предпочтительными, и 2-этил-1-гексанол является одним из примеров предпочтительных спиртов. Диалкил магния может быть любым соединением магния,  
25 связанным с двумя алкильными группами, которые могут быть одинаковыми или разными. Бутилоктил магния является одним из примеров предпочтительных диалкилов магния.

Соединение алюминия представляет собой хлорсодержащий алкил алюминия, особенно предпочтительными соединениями являются алкил-дихлориды алюминия и  
30 алкил-сесквихлориды алюминия.

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

Катализатор может быть приготовлен путем последовательного контакта носителя  
35 с вышеупомянутыми соединениями, как описано в EP-A-688794 или WO-A-99/51646. В

альтернативном варианте он может быть приготовлен за счет сначала приготовления раствора из компонентов, затем контакта этого раствора с носителем, как описано в WO-A-01/55230.

5 Другая группа подходящих катализаторов Циглера-Натта содержит соединение титана вместе с соединением галогенида магния, действующим в качестве подложки. Таким образом, катализатор содержит соединение титана на дигалогениде магния, таком как дихлорид магния. Подобные катализаторы раскрыты, например, в WO-A-2005/118655 и EP-A-810235.

10 Еще одним типом катализаторов Циглера-Натта являются катализаторы, приготовленные способом, в котором образуется эмульсия, при этом активные компоненты образуют дисперсную, т.е. прерывистую фазу в эмульсии из по меньшей мере двух жидких фаз. Дисперсная фаза в виде твердых капель выделяется из эмульсии, с образованием катализатора в виде твердых частиц. Принципы приготовления катализаторов этих типов приведены в WO-A-2003/106510 от Borealis.

15 Катализатор Циглера-Натта используется вместе с активатором. Подходящими активаторами являются металлоалкильные соединения и, в частности, алкильные соединения алюминия. Эти соединения включают в себя алкильные галогениды алюминия, такие как этилалюминий дихлорид, диэтилалюминий хлорид, этилалюминий сесквихлорид, диметилалюминий хлорид и т.п. Они также включают в себя соединения  
20 триалкилалюминия, такие как триметилалюминий, триэтилалюминий, три-изобутилалюминий, тригексилалюминий и три-н-октилалюминий. Кроме того, они включают в себя оксисоединения алкилалюминия, такие как метилалюминийоксан (MAO), гексаизобутилалюминийоксан (HIBAO) и тетраизобутилалюминийоксан (TIBAO). Также могут быть использованы другие алкильные соединения алюминия, такие как  
25 изопренилалюминий. Особенно предпочтительными активаторами являются триалкилалюминии, из которого, в частности, используются триэтилалюминий, триметилалюминий и три-изобутилалюминий. При необходимости активатор также может включать в себя внешний донор электронов. Подходящие электронодонорные соединения раскрыты в WO-A-95/32994, US-A- 4107414, US-A-4186107, US-A-4226963,  
30 US-A-4347160, US-A-4382019, US-A-4435550, US-A-4465782, US 4472524, US-A-4473660, US-A-4522930, US-A-4530912, US-A-4532313, US-A-4560671 и US-A-4657882. В данной области техники также известны доноры электронов, состоящие из органосилановых соединений, содержащих связи Si-OCOR, Si-OR и/или Si-NR<sub>2</sub>, имеющие кремний в качестве центрального атома, причем R представляет собой алкил, алкенил, арил, арилалкил или циклоалкил с 1-20 атомами углерода. Такие соединения описаны в US-A-  
35

4472524, US-A-4522930, US-A-4560671, US-A-4581342, US-A- 4657882, EP-A-45976, EP-A-45977 и EP-A-1538167.

Количество используемого активатора зависит от конкретного катализатора и активатора. В общем случае триэтилалюминий используют в таком количестве, что  
5 молярное отношение алюминия к переходному металлу, например, Al/Ti, составляет от 1 до 1000, предпочтительно от 3 до 100 и, в частности, от приблизительно 5 до приблизительно 30 моль/моль.

Также могут быть использованы металлоценовые катализаторы. Металлоценовые катализаторы включают в себя соединение переходного металла, содержащее  
10 циклопентадиенильный, инденильный или флуоренильный лиганд. Предпочтительно катализатор содержит два циклопентадиенильных, инденильных или флуоренильных лиганда, которые могут быть соединены группой, предпочтительно содержащей атомы кремния и/или углерода. При этом лиганды могут иметь заместители, такие как алкильные группы, арильные группы, арилалкильные группы, алкиларильные группы, силильные  
15 группы, силоксигруппы, алкоксигруппы или другие гетероатомные группы или подобные им. Подходящие металлоценовые катализаторы известны в данной области техники и раскрыты, среди 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.

#### 20 Предыдущие этапы полимеризации

Полимеризации в реакторе полимеризации олефинов газ-твердое вещество может предшествовать предыдущий этап полимеризации, такой как предварительная полимеризация или другой этап полимеризации, проводимый в суспензионной или газовой фазе. Такие этапы полимеризации, если они имеются, могут быть проведены в  
25 соответствии с процедурами, хорошо известными в данной области техники. Подходящие способы, включающие в себя полимеризацию и другие этапы способа, которые могут предшествовать способу полимеризации по настоящему 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  
30 и US-A-5391654. Как понятно специалисту в данной области техники, катализатор должен оставаться активным после предшествующих этапов полимеризации.

#### Полимеризация олефинов газ-твердое вещество

В реакторе полимеризации олефинов газ-твердое вещество полимеризацию проводят с использованием газообразного олефинового мономера (мономеров), в котором  
35 растут частицы полимера.

Настоящий способ подходит для любого типа реакторов полимеризации олефинов газ-твердое вещество, подходящих для полимеризации гомо- или сополимеров альфа-олефина. Подходящими реакторами являются, например, смесительные реакторы непрерывного действия или реакторы с псевдооживленным слоем. Оба типа реакторов полимеризации олефинов газ-твердое вещество хорошо известны в данной области техники.

Предпочтительно реактор полимеризации олефинов газ-твердое вещество представляет собой реактор с псевдооживленным слоем.

В реакторе с псевдооживленным слоем полимеризация происходит в псевдооживленном слое, образованном растущими частицами полимера в восходящем потоке газа. В псевдооживленном слое частицы полимера, содержащие активный катализатор, вступают в контакт с реакционными газами, такими как мономер, сомономер (сомономеры) и водород, которые вызывают образование полимера на частицах.

Соответственно, в одном предпочтительном варианте реактор с псевдооживленным слоем может содержать псевдооживляющую решетку, расположенную ниже псевдооживленного слоя, с разделением, таким образом, нижней зоны и средней зоны реактора. Верхняя граница псевдооживленного слоя обычно определяется зоной отделения, в которой, из-за ее расширяющегося диаметра по сравнению со средней зоной, псевдооживляющий газ расширяется, и газ отделяется от полиолефинового порошка. Реакторы с псевдооживленным слоем с зоной отделения и псевдооживляющей решеткой хорошо известны в данной области техники. Такой реактор с псевдооживленным слоем, подходящий для способа по настоящему изобретению, показан на фиг. 1.

В другом предпочтительном варианте осуществления реактор с псевдооживленным слоем не содержит псевдооживляющей решетки. Полимеризация происходит в реакторе, включающем в себя нижнюю зону, среднюю зону и верхнюю зону. Нижняя зона, имеющая в целом коническую форму, образует нижнюю часть реактора, в которой сформировано основание псевдооживленного слоя. Основание слоя формируется в нижней зоне без псевдооживляющей решетки или газораспределительной плиты. Над нижней зоной и в непосредственном контакте с ней находится средняя зона, имеющая в целом цилиндрическую форму. Средняя зона и верхняя часть нижней зоны содержат псевдооживленный слой. Поскольку псевдооживляющая решетка отсутствует, существует свободный обмен газа и частицами между разными областями внутри нижней зоны и между нижней зоной и средней зоной. Наконец, над средней зоной и в непосредственном контакте с ней находится верхняя зона, имеющая в целом коническую форму, сужающуюся вверх.

Нижняя зона реактора имеет в целом коническую форму, сужающуюся вниз. Из-за формы этой зоны скорость газа постепенно уменьшается вдоль высоты внутри указанной нижней зоны. Скорость газа в самой нижней части больше скорости переноса, и частицы, содержащиеся в итоге в газе, транспортируются вместе с газом вверх. На определенной высоте внутри нижней зоны скорость газа становится меньше скорости переноса, и начинает образовываться псевдооживленный слой. Когда скорость газа становится еще меньше, слой становится плотнее, и частицы полимера распределяют газ по всему поперечному сечению слоя. Такой реактор с псевдооживленным слоем без псевдооживляющей решетки описан в EP-A-2 495 037 и EP-A-2 495 038.

В реакторе полимеризации олефинов газ-твердое вещество перемещающийся вверх поток газа образуется путем отвода потока псевдооживляющего газа как второго потока газа из верхней зоны реактора, в общем случае в самом высоком местоположении. Затем второй поток газа, отводимый из реактора, в общем случае охлаждают и снова вводят в нижнюю зону реактора как первый поток псевдооживляющего газа. В предпочтительном варианте псевдооживляющий газ второго потока газа также сжимают в компрессоре. Более предпочтительно компрессор расположен выше по потоку от охладителя. Предпочтительно газ фильтруют перед прохождением в компрессор. Дополнительный олефиновый мономер (мономеры), возможно сомономер (сомомеры), водород и инертный газ надлежащим образом вводят в линию циркуляционного газа. Предпочтительно анализировать состав циркуляционного газа, например, с использованием газовой хроматографии в режиме реального времени и регулировать добавление компонентов газа так, чтобы их содержание поддерживалось на требуемых уровнях.

Полимеризацию в общем случае проводят при температуре и давлении, при которых псевдооживляющий газ по существу остается в паровой или газовой фазе. Для полимеризации олефинов подходящая температура находится в диапазоне от 30 до 110° C, предпочтительно от 50 до 100° C. Подходящее давление находится в диапазоне от 1 до 50 бар, предпочтительно от 5 до 35 бар.

Для удаления унесенного полиолефинового порошка линия циркуляционного газа, т.е. линия для отвода второго потока, предпочтительно содержит по меньшей мере один циклон. Циклон имеет целью удаление унесенного полимерного материала из циркуляционного газа. Поток полимера, извлеченный из циклона, может быть направлен на другой этап полимеризации или же возвращен в реактор полимеризации олефинов газ-твердое вещество, или может быть отведен в виде полимерного продукта.

В случае, когда поток полимера, извлеченный из циклона, возвращают в реактор полимеризации олефинов газ-твердое вещество, поток полимера возвращают через одно или более подающих отверстий, которые являются подающими отверстиями, отличными от указанного одного или более подающих отверстий для ввода охлажденного третьего потока в плотную фазу в средней зоне реактора полимеризации олефинов газ-твердое вещество.

Предпочтительно охлажденный третий поток содержит не более 5% мас. твердого полимера по отношению к общей массе охлажденного третьего потока, более предпочтительно не более 3% мас. твердого полимера, еще более предпочтительно не более 2% мас. твердого полимера и наиболее предпочтительно не более 1% мас. твердого полимера.

#### Циркуляция псевдооживленного газа

Согласно настоящему изобретению псевдооживляющий газ отводят из верхней зоны реактора в виде второго потока, опционально сжимают компрессором, вводят в охладитель, отводят из охладителя в виде охлажденного второго потока и разделяют на охлажденный третий поток и первый поток. Первый поток вводят в реактор в нижнюю зону, тогда как охлажденный третий поток вводят в реактор через одно или более подающих отверстий в области подачи средней зоны в плотную фазу в средней зоне реактора. Таким образом, третий поток не смешивается с частицами полимера олефинового мономера (мономеров) перед входом в реактор и, таким образом, не вводится в реактор через подающие отверстия для повторного ввода частиц полимера олефинового мономера (мономеров) в реактор полимеризации олефинов газ-твердое вещество.

Не было выявлено какого-либо полезного эффекта изобретения, если охлажденный третий поток вводится в область подачи средней зоны, которая расположена только на поверхности средней зоны между нижним концом и 50% общей высоты средней зоны, причем нижний конец соответствует 0%, и верхний конец соответствует 100% общей высоты средней зоны.

Поэтому область подачи средней зоны расположена на поверхности средней зоны между верхним концом и 50% общей высоты средней зоны, причем нижний конец соответствует 0% и верхний конец соответствует 100% общей высоты средней зоны. Предпочтительно область подачи средней зоны расположена на поверхности средней зоны между верхним концом и 70% общей высоты средней зоны.

Предпочтительно охлажденный третий поток вводят через указанное одно или более подающих отверстий в плотную фазу в средней зоне реактора полимеризации

олефинов газ-твердое вещество с углом ввода  $\alpha$  от  $5^\circ$  до  $75^\circ$ , предпочтительно от  $10^\circ$  до  $65^\circ$ , наиболее предпочтительно от  $15^\circ$  до  $60^\circ$ . Угол ввода представляет собой угол между проекцией и перпендикулярной линией, причем проекция представляет собой проекцию направления охлажденного третьего потока после ввода в реактор на плоскости проекции, которая пересекает касательную плоскость в целом цилиндрической формы средней зоны в местоположении указанного одного или более подающих отверстий и вдоль линии пересечения между касательной плоскостью и в целом цилиндрической поверхностью средней зоны, при этом плоскость проекции расположена перпендикулярно касательной плоскости, причем перпендикулярная линия пересекает в целом цилиндрическую поверхность средней зоны в местоположении указанного одного или более подающих отверстий, расположена параллельно плоскости проекции и перпендикулярно касательной плоскости (см. фиг.2). Наиболее предпочтительно было обнаружено, что оптимальный угол ввода для ввода охлажденного третьего потока составляет приблизительно  $20^\circ$ .

Количество подающих отверстий для ввода охлажденного третьего потока находится в диапазоне предпочтительно от 1 до 15, более предпочтительно от 2 до 10 и наиболее предпочтительно от 2 до 5.

Подающие отверстия предпочтительно распределены по средней зоне реактора полимеризации олефинов газ-твердое вещество в осевом и/или радиальном направлении, при условии, что охлажденный третий поток вводят в плотную фазу.

Предпочтительно псевдоожижающий газ охлажденного третьего потока сжимают с помощью компрессора. Компрессор может быть расположен либо выше по потоку, либо ниже по потоку от охладителя. Еще более предпочтительно перед вводом в охладитель второй поток вводят в компрессор; отводят из компрессора в виде сжатого второго потока и вводят в виде сжатого второго потока в охладитель.

В охладителе второй поток предпочтительно охлаждают так, что охлажденный второй поток и, как следствие, также охлажденный третий поток и/или первый поток, содержат конденсированный псевдоожижающий газ, предпочтительно вместе с газообразным псевдоожижающим газом. Предпочтительно охлажденный второй поток и, как следствие, также охлажденный третий поток и/или первый поток, содержат от 1 до 30% мас. конденсированного псевдоожижающего газа, более предпочтительно от 3 до 25% мас. конденсированного псевдоожижающего газа и наиболее предпочтительно от 5 до 20% мас. конденсированного псевдоожижающего газа в расчете на общую массу охлажденного второго потока и, как следствие, также охлажденного третьего потока и/или первого потока. Оставшаяся масса охлажденного второго потока и, как следствие, также

охлажденного третьего потока и/или первого потока предпочтительно состоит из газообразного псевдоожижающего газа.

В другом варианте осуществления охлажденный второй поток не конденсируется или конденсируется частично и не содержит конденсированного псевдоожижающего газа.

5 Как следствие, также охлажденный третий поток и первый поток в указанном варианте осуществления не содержат конденсированного псевдоожижающего газа.

Охлажденный второй поток разделяют на охлажденный третий поток и первый поток в отношении от 5:95 (об./об.) до 75:25 (об./об.), предпочтительно от 7:93 (об./об.) до 65:35 (об./об.), наиболее предпочтительно от 10:90 (об./об.) до 50:50 (об./об.).

10 В зависимости от объема, разделенного между охлажденным третьим потоком и первым потоком, охлажденный третий поток имеет определенное давление и вносит вклад в поверхностную скорость газа восходящего потока в средней зоне реактора.

Разность давления между охлажденным третьим потоком и давлением полимеризации в реакторе полимеризации газ-твердое вещество,  $\Delta P$ , составляет по 15 меньшей мере 0,1 бар, предпочтительно по меньшей мере 0,3 бар, наиболее предпочтительно по меньшей мере 0,5 бар. Верхний предел разности давления, как правило, составляет не более 10 бар, предпочтительно не более 7 бар.

Также предпочтительно поверхностная скорость газа восходящего потока псевдоожижающего газа в средней зоне реактора составляет от 0,3 до 1,2 м/с, более 20 предпочтительно от 0,4 до 1,0 м/с, наиболее предпочтительно от 0,5 до 0,9 м/с.

Таким образом, поверхностная скорость газа первого потока псевдоожижающего газа, вводимого в нижнюю зону, предпочтительно меньше поверхностной скорости газа восходящего потока псевдоожижающего газа в средней зоне и предпочтительно находится в диапазоне от 0,1 до 1,3 м/с, более предпочтительно от 0,15 до 1,1 м/с, 25 наиболее предпочтительно от 0,2 до 1,0 м/с.

Объемная плотность плотной фазы в течение полимеризации находится в диапазоне от 100 до 500 кг/м<sup>3</sup>, предпочтительно от 120 до 470 кг/м<sup>3</sup>, наиболее предпочтительно от 150 до 450 кг/м<sup>3</sup>.

#### Преимущества изобретения

30 Было обнаружено, что в способе согласно настоящему изобретению более высокая объемная плотность плотной фазы может быть получена в течение всего способа полимеризации.

Как результат, в способе согласно настоящему изобретению реактор полимеризации олефинов газ-твердое вещество может работать с более высокими

выходом продукта за один проход в единицу времени или объемной производительностью, с увеличением пропускной способности или мощности реактора.

5 Не связывая себя теорией, можно предположить, что увеличение объемной плотности происходит в результате уменьшения пузырьков газа в нижней и средней зоне реактора.

При этом осевое перемещение полиолефинового порошка в верхней зоне реактора полимеризации олефинов газ-твердое вещество нарушается подачей охлажденного третьего потока так, что содержание газа (и опционально твердого вещества) в верхней части средней зоны и верхней зоны реактора постоянно ускоряется в одном направлении.

10 Введенный охлажденный третий поток ускоряет нисходящий поток полимерного твердого вещества вблизи стенки средней зоны. Этот эффект позволяет разрушить движущиеся в осевом направлении фонтаны из полиолефинового порошка и способствует разделению газа и твердого вещества, при этом твердое вещество перемещается вниз вдоль стенки, постоянно «зачищая» стенку так, что адгезивный порошок смывается, и может быть

15 пресечено покрытие стенки, с улучшением тем самым работоспособности реактора.

Как следствие, уменьшается перенос частиц полиолефина олефинового мономера (мономеров) во второй поток, отводимый из верхней зоны реактора полимеризации олефинов газ-твердое вещество, с увеличением тем самым эффективности разделения газ-твердое вещество, причем без ущерба для охлаждающей способности способа.

## 20 ФИГУРЫ ЧЕРТЕЖЕЙ

Фиг.1 изображает вариант осуществления способа полимеризации согласно настоящему изобретению в реакторе с псевдооживленным слоем с псевдооживляющей решеткой.

### Ссылочные обозначения

25	1	реактор с псевдооживленным слоем
	2	нижняя зона
	3	средняя зона
	4	верхняя зона (зона отделения)
	5	псевдооживленный слой (плотная зона)
30	6	первый поток псевдооживленного газа
	7	второй поток псевдооживленного газа
	8	компрессор
	9	сжатый второй поток псевдооживленного газа
	10	охладитель
35	11	охлажденный второй поток псевдооживленного газа

- 12 охлажденный третий поток псевдоожигенного газа  
13 подающие отверстия для охлажденного третьего потока псевдоожигенного газа  
14 подающее отверстие для катализатора полимеризации  
5 15 отвод полимера  
16 псевдоожигающая решетка

#### Описание фиг. 1

На фиг.1 показан вариант осуществления реактора полимеризации олефинов газ-твердое вещество согласно настоящему изобретению. Реактор (1) с псевдоожигенным  
10 слоем содержит нижнюю зону (2), среднюю зону (3) и зону отделения в качестве верхней зоны (4). Средняя зона (3) и нижняя зона (2) разделены псевдоожигающей решеткой (16). Первый поток псевдоожигенного газа (6) входит в реактор (1) с псевдоожигенным слоем через нижнюю зону (2) и течет вверх, проходя, таким образом, через псевдоожигающую  
15 решетку (16) и входя в среднюю зону (3). Вследствие по существу цилиндрической формы средней зоны (3) скорость газа постоянна, так что над псевдоожигающей решеткой (16) в средней зоне (3) образуется псевдоожигенный слой (5). Вследствие конической формы зоны (4) отделения газ, входящий в зону (4) отделения, расширяется, так что газ отделяется от полиолефинового продукта реакции полимеризации, и псевдоожигенный  
20 слой (5) удерживается в средней зоне (3) и нижней части зоны (4) отделения. Катализатор полимеризации вместе с опциональным полиолефиновым порошком, полимеризованным на предыдущем этапе (этапах) полимеризации, вводится в реактор (1) с псевдоожигенным слоем через подающее отверстие (14) непосредственно в псевдоожигенный слой (5). Полиолефиновый продукт способа полимеризации отводят из реактора с псевдоожигенным слоем через выпускное отверстие (15).

25 Псевдоожигенный газ отводят из зоны (4) отделения как второй поток псевдоожигающего газа (7) и вводят в компрессор (8). Сжатый второй поток (9) отводят из компрессора (8) и вводят в охладитель (10). Охлажденный второй поток (11) отводят из охладителя (10) и разделяют на третий охлажденный поток (12) и первый поток (6). Охлажденный третий поток (12) вводят в псевдоожигенный слой (5) реактора (1) с  
30 псевдоожигенным слоем через одно или более подающих отверстий (13), так что псевдоожигенный газ охлажденного третьего потока (12) направляется в псевдоожигенный слой (5).

Фиг.2 изображает определение угла ввода охлажденного третьего потока.

#### Ссылочные обозначения

- 35 а проекция направления охлажденного третьего потока

- b перпендикулярная линия
- c плоскость проекции
- d касательная плоскость
- e местоположение подающего отверстия
- 5 f линия пересечения
- g в целом цилиндрическая поверхность средней зоны
- $\alpha$  угол ввода
- $\gamma$  угол между плоскостями (c) и (d)

### Описание фиг.2

- 10 Фиг.2 демонстрирует определение угла  $\alpha$  ввода охлажденного третьего потока. Указанный угол ( $\alpha$ ) ввода представляет собой угол между выступом (a) и перпендикулярной линией (b), причем выступ (a) представляет собой проекцию направления охлажденного третьего потока после ввода в реактор на плоскости (c) проекции, которая пересекает касательную плоскость (d) в целом цилиндрической формы
- 15 (g) средней зоны в местоположении указанного одного или более подающих отверстий (e) и вдоль линии (f) пересечения между касательной плоскостью (d) и в целом цилиндрической поверхностью (g) средней зоны, при этом плоскость (c) проекции расположена перпендикулярно касательной плоскости (d) ( $\gamma = 90^\circ$ ), причем перпендикулярная линия (b) пересекает в целом цилиндрическую поверхность (g) средней
- 20 зоны в местоположении подающего отверстия (e), расположена параллельно плоскости (c) проекции и перпендикулярно касательной плоскости (d).

### ПРИМЕРЫ

- Газофазный реактор, оборудованный псевдоожижающей решеткой и зоной отделения, применялся для оценки эффекта разделения рециркуляционного газа в переносе твердого вещества. Реактор имел диаметр, равный 0,3 м, и высоту, равную 1,5 м. Следующие этапы экспериментальной процедуры выполнялись для всех экспериментов с газом:

- i) Начало ввода псевдоожижающего газа (FG) в нижнюю часть реактора с псевдоожиженным слоем для образования нижней части псевдоожиженного слоя (FB)
- 30 ii) Подача полиолефинового порошка со скоростью подачи порошка 7,65 кг/мин, через подающее отверстие катализатора для образования псевдоожиженного слоя (FB)
- iii) Увеличение объемной плотности (BD) псевдоожиженного слоя в средней зоне реактора с псевдоожиженным слоем (объемная плотность равна массе порошка полимера, деленной на объем реактора, за исключением зоны отделения) до приблизительно 300
- 35 кг/м<sup>3</sup>

iv) Начало ввода псевдоожигающего газа (т.е. струйного газа (JG)) через одно подающее отверстие, расположенное в средней зоне реактора с псевдоожигенным слоем, под углом  $20^\circ$  непосредственно в псевдоожигенный слой (FB)

v) Прекращение подачи полимерного порошка

5 vi) Поддержание постоянной подачи псевдоожигающего газа (FG), с уменьшением при этом объемной плотности (BD) со временем вследствие уноса полимерного порошка

#### Справочный пример 1

В данном примере эксперимент по псевдоожигению, следующий описанной выше процедуре, был осуществлен без использования струйного газа (JG), так что весь псевдоожигающий газ был введен с нижней части реактора с псевдоожигенным слоем. Условия и результаты справочного эксперимента по псевдоожигению (т.е. разделение псевдоожигающего газа, поверхностная скорость псевдоожигающего газа (FG) непосредственно над псевдоожигающей решеткой ( $SGV_{FG}$ ), объединенная поверхностная скорость газа псевдоожигающего газа (FG) и струйного газа (JG) в средней зоне ( $SGV_{total}$ ), 15 поток FG и BD) показаны в Таблице 1.

Таблица 1: Экспериментальные условия псевдоожигения без струи газа (JG)

Условия	Значения
Разность давления JG [бар]	0
поток JG [ $m^3/ч$ ] (% разделение (об./об.))	0 (0% разделение)
Скорость JG [ $m/ч$ ]	0
Поток FG [ $m^3/ч$ ] (% Разделение (об./об.))	150,6 (100% разделение)
Общая подача газа [ $m^3/ч$ ]	150,6
$SGV_{FG}$ [ $m/с$ ]	0,61
$SGV_{total}$ [ $m/с$ ]	0,61

Было обнаружено, что при постоянном потоке FG объемная плотность уменьшается от приблизительно  $300 \text{ кг}/\text{м}^3$  до приблизительно  $110 \text{ кг}/\text{м}^3$  в течение приблизительно 40 мин вследствие уноса полимерного порошка.

20 Пример 2 согласно изобретению

Пример 1 был повторен с разделением потока псевдоожигающего газа на поток струйного газа (JG) и поток псевдоожигающего газа (FG) с разделением 45:55 (об./об.).

Условия и результаты справочного эксперимента по псевдоожигению (т.е. разделение псевдоожигающего газа, поверхностная скорость псевдоожигающего газа (FG) непосредственно над псевдоожигающей решеткой ( $SGV_{FG}$ ), объединенная поверхностная скорость псевдоожигающего газа (FG) и струйного газа (JG) в средней зоне ( $SGV_{total}$ ), поток FG и BD) показаны в Таблице 2.

Таблица 2: Экспериментальные условия псевдоожигения с разделением JG:FG, составляющим 45:55 (об./об.).

Условия	Значения
Разность давления JG [бар]	5
Поток JG м <sup>3</sup> /ч] (% разделение (об./об.))	68,0 (45,3% разделение)
Скорость JG [м/ч]	1053
Температура JG [°C]	25
Поток FG [м <sup>3</sup> /ч] (% Разделение (об./об.))	82,1 (54,7% Разделение)
Общая подача газа [м <sup>3</sup> /ч]	150,1
$SGV_{FG}$ [м/с]	0,33
$SGV_{total}$ [м/с]	0,61

Было обнаружено, что при постоянном потоке FG дополнительный поток JG сводит к минимуму унос полимерного порошка, как видно по объемной плотности, которая только уменьшается от приблизительно 300 кг/м<sup>3</sup> до приблизительно 200 кг/м<sup>3</sup> в течение приблизительно 44 мин.

#### Пример 3 согласно изобретению

Пример 1 был повторен с разделением потока псевдоожигающего газа на поток струйного газа (JG) и поток псевдоожигающего газа (FG) с разделением 15:85 (об./об.).

Условия и результаты справочного эксперимента по псевдоожигению (т.е. разделение псевдоожигающего газа, поверхностная скорость псевдоожигающего газа (FG) непосредственно над псевдоожигающей решеткой ( $SGV_{FG}$ ), объединенная поверхностная скорость псевдоожигающего газа (FG) и струйного газа (JG) в средней зоне ( $SGV_{total}$ ), поток FG и BD) показаны в Таблице 3.

Таблица 3: Экспериментальные условия псевдооживления с разделением JG:FG, составляющим 15:85 (об./об.).

Условия	Значения
Разность давления JG [бар]	1
Поток JG [м <sup>3</sup> /ч] (% Разделение (об./об.))	23,3 (15,3% разделение)
Скорость JG [м/ч]	515
Температура JG [°C]	25
Поток FG [м <sup>3</sup> /ч] (% Разделение (об./об.))	129,1 (84,7% Разделение)
Общая подача газа [м <sup>3</sup> /ч]	152,3
SGVFG [м/с]	0,52
SGVtotal [м/с]	0,62

Было обнаружено, что при постоянном потоке FG даже меньшее количество потока JG сводит к минимуму унос полимерного порошка, как видно по объемной плотности, которая только уменьшается от приблизительно 320 кг/м<sup>3</sup> до приблизительно 160 кг/м<sup>3</sup> в течение приблизительно 46 мин.

#### Дополнительные эксперименты:

Вышеупомянутый газофазный реактор также применялся со следующими этапами экспериментальной процедуры:

- i) Начало ввода псевдооживающего газа (FG) в нижнюю часть реактора с псевдооживленным слоем для образования нижней части псевдооживленного слоя (FB)
- ii) Подача полиолефинового порошка со скоростью подачи порошка 7,65 кг/мин через подающее отверстие катализатора для образования псевдооживленного слоя (FB)
- iii) Увеличение объемной плотности (BD) псевдооживленного слоя в средней зоне реактора с псевдооживленным слоем (объемная плотность равна массе порошка полимера, деленной на объем реактора, за исключением зоны отделения) до приблизительно 350 кг/м<sup>3</sup>
- iv) Начало ввода псевдооживающего газа (т.е. струйного газа (JG)) через одно подающее отверстие, расположенное в зоне отделения реактора с псевдооживленным слоем, имеющего угол ввода, составляющий 20°. Поскольку зона отделения не имеет

цилиндрической формы, угол ввода определяется тем, что перпендикулярная линия (b) перпендикулярна не касательной плоскости (d), а линии, пересекающей местоположение указанного одного или более подающих отверстий (e) и проходящей параллельно в целом цилиндрической поверхности (g) средней зоны.

- 5           v) Прекращение подачи полимерного порошка  
               v) Поддержание постоянной подачи псевдоожижающего газа (FG), с уменьшением объемной плотности (BD) со временем вследствие уноса полимерного порошка

Справочный пример 4

В данном примере эксперимент по псевдоожижению, следующий описанной выше  
 10 процедуре, был осуществлен без использования струйного газа (JG), так что весь псевдоожижающий газ был введен из нижней части реактора с псевдоожиженным слоем. Условия и результаты для контрольного эксперимента по псевдоожижению (т.е. разделение псевдоожижающего газа, поверхностная скорость псевдоожижающего газа (FG) непосредственно над псевдоожижающей решеткой ( $SGV_{FG}$ ), объединенная  
 15 поверхностная скорость псевдоожижающего газа (FG) и струйного газа (JG) в средней зоне ( $SGV_{total}$ ), поток FG и BD) показаны в Таблице 4.

Таблица 4: Экспериментальные условия псевдоожижения без струйного газа (JG).

Условия	Значения
Разность давления JG [бар]	0
Поток JG [ $m^3/ч$ ] (% Разделение (об./об.))	0 (0% разделение)
Скорость JG [м/ч]	0
Поток FG [ $m^3/ч$ ] (% Разделение (об./об.))	150 (100% Разделение)
Общая подача газа [ $m^3/ч$ ]	150
$SGV_{FG}$ [м/с]	0,60
$SGV_{total}$ [м/с]	0,60

Было обнаружено, что при постоянном потоке FG объемная плотность  
 20 уменьшается от приблизительно  $350 \text{ кг/м}^3$  до приблизительно  $150 \text{ кг/м}^3$  в течение приблизительно 30 мин вследствие уноса полимерного порошка.

### Сравнительный пример 5

Пример 4 был повторен с разделением потока псевдоожигающего газа на поток струйного газа (JD) и поток псевдоожигающего газа (FD) с разделением 16:84 (об./об.). Условия и результаты справочного эксперимента по псевдоожигению (т.е. разделение псевдоожигающего газа, поверхностная скорость псевдоожигающего газа (FG) непосредственно над псевдоожигающей решеткой ( $SGV_{FG}$ ), объединенная поверхностная скорость псевдоожигающего газа (FG) и струйного газа (JG) в средней зоне ( $SGV_{total}$ ), поток FG и BD) показаны в Таблице 5.

Таблица 5: Экспериментальные условия псевдоожигения с разделением JG:FG, составляющим 16:84 (об./об.). Впускное отверстие JG расположено в области зоны отделения в направлении вниз к нижней части этой зоны.

Условия	Значения
Разность давления JG [бар]	1
Поток JG [м <sup>3</sup> /ч] (% Разделение (об./об.))	24 (16% разделение)
Скорость JG [м/ч]	156
Температура JG [°C]	25
Поток FG [м <sup>3</sup> /ч] (% Разделение (об./об.))	126 (84% Разделение)
Общая подача газа [м <sup>3</sup> /ч]	150
$SGV_{FG}$ [м/с]	0,504
$SGV_{total}$ [м/с]	0,60

Было обнаружено, что при постоянном потоке FG добавление потока JG максимизирует увлечение полимерного порошка, как видно по объемной плотности, которая дополнительно уменьшается от приблизительно 350 кг/м<sup>3</sup> до приблизительно 110 кг/м<sup>3</sup> в течение времени приблизительно 30 мин. Было выявлено, что ввод потока JG в зону отделения реактора с использованием газовой фазы оказывает негативное влияние на перенос твердого вещества.

## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ полимеризации олефинового мономера (мономеров) в реакторе полимеризации олефинов газ-твердое вещество, содержащем:

- верхнюю зону;

- среднюю зону, содержащую верхний конец в непосредственном контакте с указанной верхней зоной и расположенную ниже указанной верхней зоны, причем средняя зона имеет в целом цилиндрическую форму; и

- нижнюю зону, находящуюся в непосредственном контакте с нижним концом средней зоны и расположенную ниже средней зоны,

содержащий следующие этапы:

a) ввод первого потока псевдоожижающего газа в нижнюю зону;

b) полимеризация олефинового мономера (мономеров) в присутствии катализатора полимеризации в плотной фазе, образованной частицами полимера олефинового мономера (мономеров), суспендированного в восходящем потоке псевдоожижающего газа в средней зоне;

c) отвод второго потока, содержащего псевдоожижающий газ, из верхней зоны;

d) ввод второго потока в охладитель;

e) отвод охлажденного второго потока из охладителя; и

f) разделение охлажденного второго потока на охлажденный третий поток и первый поток; и

g) ввод охлажденного третьего потока через одно или более подающих отверстий в области подачи средней зоны с плотной фазой в средней зоне реактора полимеризации олефинов газ-твердое вещество;

при этом

область подачи средней зоны расположена на поверхности средней зоны между верхним концом и 50% общей высоты средней зоны, причем нижний конец соответствует 0%, а верхний конец соответствует 100% общей высоты средней зоны.

2. Способ по п.1, причем область подачи средней зоны расположена между верхним концом средней зоны и 70% высоты средней зоны по отношению к верхнему концу средней зоны.

3. Способ по п.1 или 2, причем охлажденный третий поток вводят через указанное одно или более подающих отверстий в плотную фазу в средней зоне реактора полимеризации олефинов газ-твердое вещество с углом ввода от 5° до 75°,

предпочтительно от  $10^\circ$  до  $65^\circ$ , наиболее предпочтительно от  $15^\circ$  до  $60^\circ$ , причем угол ввода представляет собой угол между

- проекцией направления охлажденного третьего потока после ввода в реактор на плоскости проекции, пересекающей касательную плоскость в целом цилиндрической формы средней зоны в местоположении указанного одного или более подающих отверстий и вдоль линии пересечения между касательной плоскостью и в целом цилиндрической поверхностью средней зоны, при этом плоскость проекции расположена перпендикулярно касательной плоскости, и

- перпендикулярной линией, которая пересекает в целом цилиндрическую поверхность средней зоны в местоположении указанного одного или более подающих отверстий,

расположена параллельно плоскости проекции, и перпендикулярна касательной плоскости.

4. Способ по любому из пп.1-3, причем количество подающих отверстий для ввода охлажденного третьего потока находится в диапазоне от 1 до 15, предпочтительно от 2 до 10, более предпочтительно от 2 до 5.

5. Способ по любому из пп.1-4, причем подающие отверстия распределены по области подачи средней зоны реактора полимеризации олефинов газ-твердое вещество в осевом и/или радиальном направлении при условии, что охлажденный третий поток вводят в плотную фазу.

6. Способ по любому из пп.1-5, причем охлажденный второй поток разделяют на охлажденный третий поток и первый поток в отношении от 5:95 (об./об.) до 75:25 (об./об.), предпочтительно от 7:93 (об./об.) до 65:35 (об./об.), наиболее предпочтительно от 10:90 (об./об.) до 50:50 (об./об.).

7. Способ по любому из пп.1-6, причем разность давления между охлажденным третьим потоком и давлением полимеризации в реакторе полимеризации газ-твердое вещество,  $\Delta P$ , составляет по меньшей мере 0,1 бар, предпочтительно по меньшей мере 0,3 бар, наиболее предпочтительно по меньшей мере 0,5 бар.

8. Способ по любому из пп.1-7, причем поверхностная скорость газа восходящего потока псевдоожигающего газа в средней зоне составляет от 0,35 до 1,2 м/с, предпочтительно от 0,4 до 1,0 м/с, более предпочтительно от 0,5 до 0,9 м/с.

9. Способ по п.8, причем поверхностная скорость газа первого потока псевдоожигающего газа, вводимого в нижнюю зону, меньше поверхностной скорости газа восходящего потока псевдоожигающего газа в средней зоне и находится в диапазоне

от 0,1 до 1,3 м/с, предпочтительно от 0,15 до 1,1 м/с, более предпочтительно от 0,2 до 1,0 м/с.

10. Способ по любому из пп.1-9, причем объемная плотность плотной фазы в течение полимеризации находится в диапазоне от 100 до 500 кг/м<sup>3</sup>, предпочтительно от 120 до 470 кг/м<sup>3</sup>, наиболее предпочтительно от 150 до 450 кг/м<sup>3</sup>.

11. Реакторный узел для полимеризации олефинового мономера (мономеров), содержащий реактор (1) полимеризации олефинов газ-твердое вещество, содержащий:

верхнюю зону (4);

среднюю зону (3), содержащую верхний конец в непосредственном контакте с указанной верхней зоной (4) и расположенную ниже указанной верхней зоны (4), причем средняя зона (3) имеет в целом цилиндрическую форму; и

нижнюю зону (2), находящуюся в непосредственном контакте с нижним концом средней зоны (3) и расположенную ниже указанной средней зоны (3);

первую линию (7) для отвода второго потока, содержащего псевдоожигающий газ, из верхней зоны (4) реактора (1) полимеризации олефинов газ-твердое вещество,

охладитель (10) для охлаждения второго потока;

вторую линию (11) для отвода охлажденного второго потока из охладителя (10);

третью линию (6), соединяющую вторую линию (11) и нижнюю зону (2) реактора (1) полимеризации олефинов газ-твердое вещество для ввода первого потока псевдоожигающего газа в нижнюю зону (2) реактора (1) полимеризации олефинов газ-твердое вещество,

одно или более подающих отверстий (13), расположенных в области подачи средней зоны;

четвертую линию (12), соединяющую вторую линию (11) и указанное одно или более подающих отверстий (13) для ввода охлажденного третьего потока в среднюю зону (3) реактора (1) полимеризации олефинов газ-твердое вещество,

при этом

область подачи средней зоны расположена на поверхности средней зоны между верхним концом и 50% общей высоты средней зоны, причем нижний конец соответствует 0%, а верхний конец соответствует 100% общей высоты средней зоны.

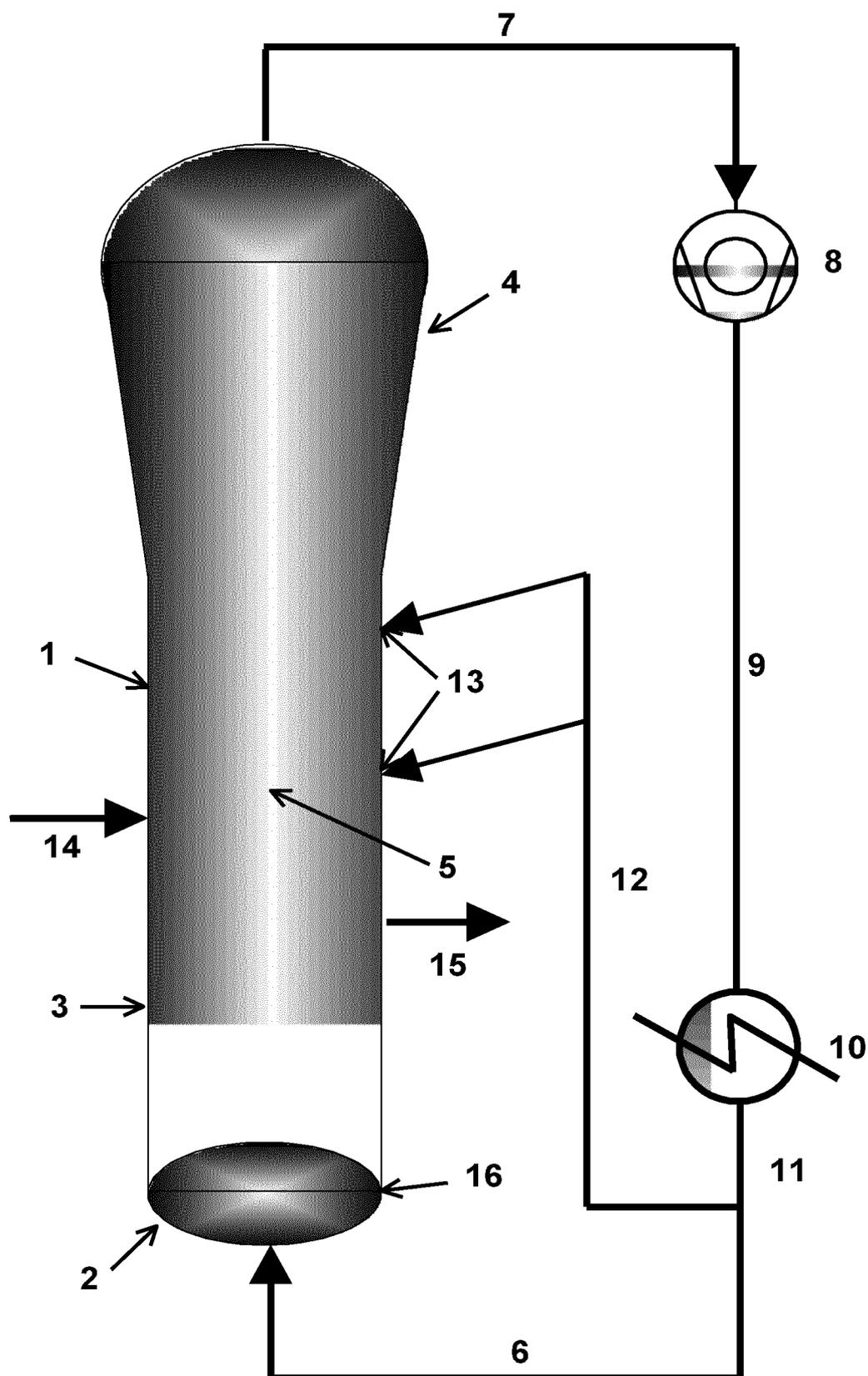
12. Реакторный узел по п.11, причем реактор полимеризации олефинов газ-твердое вещество представляет собой реактор с псевдоожигенным слоем, содержащий псевдоожигающую решетку.

13. Реакторный узел по п.11, причем реактор полимеризации олефинов газ-твердое вещество представляет собой реактор с псевдоожигенным слоем, содержащий верхнюю

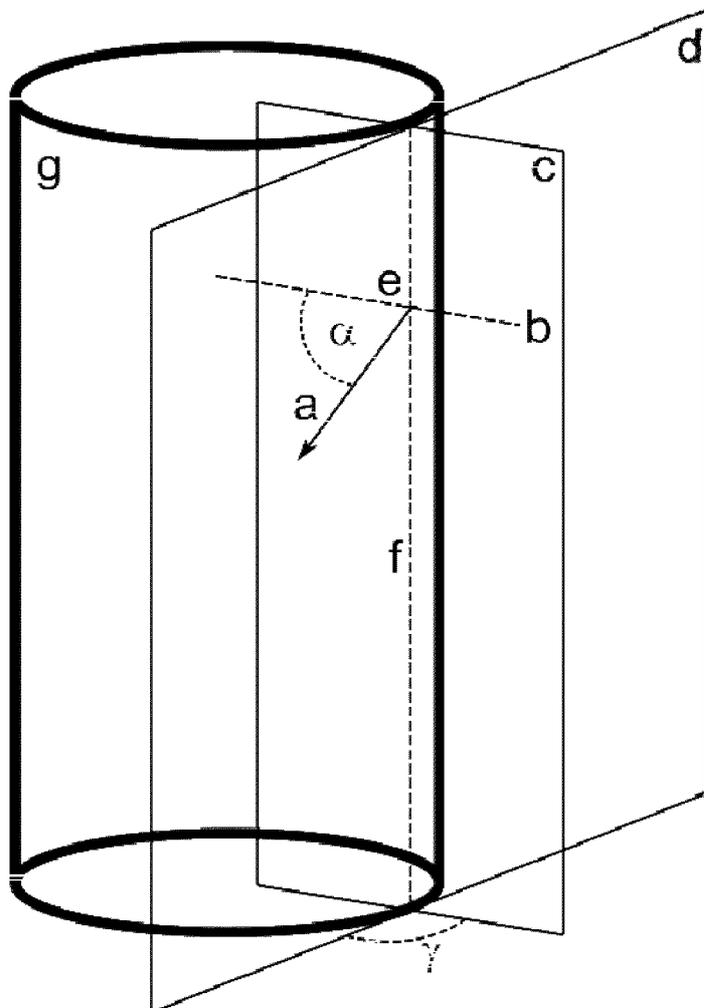
зону, имеющую в целом коническую форму, среднюю зону, находящуюся в непосредственном контакте с указанной верхней зоной и ниже этой зоны, и имеющую в целом цилиндрическую форму, нижнюю зону, находящуюся в непосредственном контакте со средней зоной и ниже этой зоны, и имеющую в целом коническую форму, не содержащую псевдоожижающей решетки.

14. Применение способа по любому из предыдущих пунктов для уменьшения переноса частиц полиолефина олефинового мономера (мономеров) во второй поток, отводимый из верхней зоны реактора полимеризации олефинов газ-твердое вещество.

15. Применение способа по любому из пп. 1-10 для увеличения объемной плотности плотной фазы в течение полимеризации.



Фиг.1



Фиг.2