(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 117355542 A
(43)申请公布日 2024.01.05

(21)申请号 202280035576.4

(22)申请日 2022.05.17

(30)优先权数据
21174311.7 2021.05.18 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2023.11.16

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2022/063256 2022.05.17

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2022/243278 EN 2022.11.24

(71)申请人 巴塞尔聚烯烃股份有限公司
地址 德国韦塞尔宁

(72)发明人 G·迈耶 U·舒勒尔
H·格雷戈里乌斯 G·哈恩

(74)专利代理机构 北京泛华伟业知识产权代理有限公司 11280
专利代理师 徐舒

(51)Int.Cl.
C08F 2/00(2006.01)

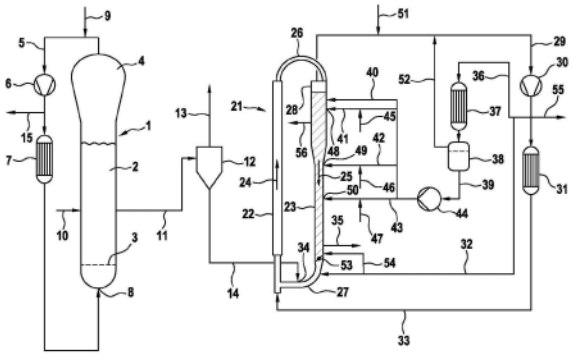
权利要求书2页 说明书12页 附图2页

(54)发明名称

包括抽取用于分析的气态样品的用于制备烯烃聚合物的工艺

(57)摘要

一种用于在固体颗粒聚合催化剂和有机金属化合物存在的情况下在聚合设备中制备烯烃聚合物的工艺,包括:从聚合设备中抽取气态料流,使气态料流穿过在表面具有与有机金属化合物具反应性的化学基团的颗粒固体床,以及将气态料流的样品进料到分析仪中。



CN 117355542 A

1.一种用于制备烯烃聚合物的工艺,包括:

将固体颗粒聚合催化剂、有机金属化合物和烯烃或烯烃与一种或多种其他烯烃的组合进料到包括聚合反应器或聚合反应器的组合的聚合设备中,

在所述聚合催化剂和所述有机金属化合物存在的情况下,在从20℃至200℃的温度和从0.1MPa至20MPa的压力下,均聚所述烯烃或共聚所述烯烃与所述一种或多种其他烯烃,

从所述聚合设备中抽取气态料流,

使所述气态料流穿过在表面具有与所述有机金属化合物具反应性的化学基团的颗粒固体床,以及

将所述气态料流的样品进料到用于分析气态样品的分析仪中。

2.根据权利要求1所述的工艺,其中所述分析仪是气相色谱仪。

3.根据权利要求1或2所述的工艺,其中所述有机金属化合物是烷基铝。

4.根据前述权利要求中任一项所述的工艺,其中所述颗粒固体是元素钙、铝、硅、镁或钛的氧化物或混合氧化物,或者所述颗粒固体是ZrO_2或B_2O_3。

5.根据前述权利要求中任一项所述的工艺,其中所述颗粒固体的所述表面处的与所述有机金属化合物具反应性的所述化学基团是OH基团、吸附水或应变的Si-O-Si桥。

6.根据前述权利要求中任一项所述的工艺,其中所述颗粒固体是配备有湿度指示剂的硅胶。

7.根据前述权利要求中任一项所述的工艺,其中从所述聚合设备中抽取的所述气态料流是连续气体料流,所述连续气体料流以从1Nl/h至5000Nl/h并且优选地从1Nl/h至500Nl/h的流速从所述聚合设备中抽取。

8.根据前述权利要求中任一项所述的工艺,其中所述分析仪间隔地提供有所述气态料流的所述样品。

9.根据前述权利要求中任一项所述的工艺,其中两种或更多种气态料流在不同的位置处从所述聚合设备中抽取,并且随后所述两种或更多种气态料流中的一些或全部的样品被进料到用于分析所述样品的一个分析仪,或者所述两种或更多种气态料流中的一些或全部具有专用分析仪,所述专用分析仪仅提供有从所述聚合设备中抽取的气体料流中的一种的样品。

10.根据前述权利要求中任一项所述的工艺,其中所述颗粒固体床包含在体积为从50cm^3至10000cm^3的容器中。

11.根据权利要求10所述的工艺,其中所述颗粒固体床包含在容器中,所述容器包括直径为从6mm至100mm的管道、用于将气体料流引入所述管道中的入口和用于从所述管道中抽取气体料流的出口,并且其中所述入口和所述出口之间的距离为从0.2m至10m。

12.根据权利要求10或11所述的工艺,其中所述容器还包括在所述管道的一端处用于将所述颗粒固体床引入所述管道中的第一阀和在所述管道的另一端处用于从所述管道中移除所述颗粒固体床的第二阀,和/或

所述管道的所述入口和所述出口提供有筛目尺寸为从35μm至2mm的筛网,用于将所述颗粒固体床保持在所述管道内。

13.根据前述权利要求中任一项所述的工艺,其中通过分析所述气态样品获得的结果作为测量信号被馈送到用于控制制备所述烯烃聚合物的所述工艺的控制器。

14.一种容器,包括:直径为从6mm至100mm的管道、用于将气体料流引入所述管道中的入口、用于从所述管道中抽取气体料流的出口,以及在所述管道的一端处用于将颗粒固体床引入所述管道中的第一阀和在所述管道的另一端处用于将所述颗粒固体床从所述管道中移除的第二阀,其中所述管道的所述入口和所述出口提供有筛目尺寸为从35μm至2mm的筛网,并且所述入口和所述出口之间的距离为从0.2m至10m。

15.一种用于控制烯烃聚合工艺的方法,所述烯烃聚合工艺包括在包括聚合反应器或聚合反应器的组合的聚合设备中,在固体颗粒聚合催化剂和有机金属化合物存在的情况下,在从20至200℃的温度和从0.1MPa至20MPa的压力下均聚烯烃或共聚烯烃与一种或多种其他烯烃,所述方法包括:

-从所述聚合设备中抽取气态料流;

-使所述气态料流穿过在表面具有与所述有机金属化合物具反应性的化学基团的颗粒固体床;

-将所述气态料流的样品进料到用于分析气态样品的分析仪中;

-分析所述样品并获得关于所述聚合设备内的条件的信息;以及

-基于通过分析所述样品获得的所述信息,使所述聚合设备内的聚合条件适应于预定义值。

包括抽取用于分析的气态样品的用于制备烯烃聚合物的工艺

技术领域

[0001] 本公开提供了用于制备烯烃聚合物的工艺。本公开具体提供了用于制备烯烃聚合物的工艺,其中气态样品从包括聚合反应器或聚合反应器的组合的聚合设备中抽取并进料到分析仪。

背景技术

[0002] 聚烯烃是广泛使用的商业聚合物。用于生产聚烯烃的合适的工艺包括在固体聚合催化剂和作为助催化剂和/或作为清除剂的有机金属化合物存在的情况下的悬浮聚合工艺和气相聚合工艺。悬浮聚合通常在搅拌釜反应器或环路反应器中执行。用于进行气相聚合的合适的反应器是例如流化床反应器、搅拌气相反应器或具有两个不同的互连气相聚合区的多区循环反应器。一系列流化床反应器和多区循环反应器中的烯烃聚合例如公开于EP 3524343 A1、WO 2018/115236 A1和WO 2016/150997 A1中。

[0003] 为了控制聚合反应,需要具有关于聚合反应器内,或(如果使用聚合反应器的组合的话)聚合反应器中的每一个内的反应混合物的组成的信息。这通常通过从聚合反应器或聚合反应器的组合,或者从其中存在气态相的聚合设备的装备件中抽取气态样品,并且例如通过气相色谱仪分析气态样品的组成来实现。US 4,469,853公开了用于制备具有预定特性的聚烯烃的工艺,通过由气相色谱仪检测决定这些特性的参数、生成与检测到的参数相对应的信号、将这些信号与预定值进行比较并控制参数。US2012/0283395 A1公开了气相聚合反应器体系和环路淤浆聚合反应器体系,每个反应器体系包括测量体系,这些测量体系可以用于控制和/或监测反应器内的反应条件。该文献公开了用于测定气态样品的组成的分析仪可以是色谱分析仪,诸如气相色谱仪、质谱仪或拉曼探针。

[0004] 为了提高气体分析的质量并为了延长分析装备的寿命,气态样品在被进料到分析仪之前频繁地穿过过滤器。例如,US 3,556,730公开了此类过滤器可以是填充有玻璃纤维的腔室或采用纸芯的过滤器。然而,从烯烃聚合反应器中获得的样品的气体组成的分析反复地提供不可靠的结果,这需要重新校准分析仪并清洁样品定量装备。

[0005] 因此,需要提供用于制备烯烃聚合物的改进工艺,改进工艺允许可靠地测定聚合反应器内的反应混合物的组成,并且改进工艺的分析仪维护成本较低。

发明内容

[0006] 本公开提供了一种用于制备烯烃聚合物的工艺,包括:

[0007] 将固体颗粒聚合催化剂、有机金属化合物和烯烃或烯烃与一种或多种其他烯烃的组合进料到包括聚合反应器或聚合反应器的组合的聚合设备中,

[0008] 在聚合催化剂和有机金属化合物存在的情况下,在从20℃至200℃的温度和从0.1MPa至20MPa的压力下,均聚烯烃或共聚烯烃与一种或多种其他烯烃,

[0009] 从聚合设备中抽取气态料流,

[0010] 使气态料流穿过在表面具有与有机金属化合物具反应性的化学基团的颗粒固体

床,以及

[0011] 将气态料流的样品进料到用于分析气态样品的分析仪中。

[0012] 在一些实施例中,分析仪是气相色谱仪。

[0013] 在一些实施例中,有机金属化合物是烷基铝。

[0014] 在一些实施例中,颗粒固体是元素钙、铝、硅、镁或钛的氧化物或混合氧化物,或者颗粒固体是ZrO_2或B_2O_3。

[0015] 在一些实施例中,颗粒固体的表面处的与有机金属化合物具反应性的化学基团是OH基团、吸附水或应变的Si-O-Si桥。

[0016] 在一些实施例中,颗粒固体是配备有湿度指示剂的硅胶。

[0017] 在一些实施例中,从聚合设备中抽取的气态料流是连续气体料流,该连续气体料流以从1Nl/h至500Nl/h的流速从聚合设备中抽取。

[0018] 在一些实施例中,分析仪间隔地提供有气态料流的样品。

[0019] 在一些实施例中,两种或更多种气态料流在不同的位置处从聚合设备中抽取,并且随后两种或更多种气态料流中的一些或全部的样品被进料到用于分析样品的一个分析仪中,或者两种或更多种气态料流中的一些或全部具有专用分析仪,该专用分析仪仅提供有从聚合设备中抽取的气态料流中的一种的样品。

[0020] 在一些实施例中,颗粒固体床包含在体积为50cm^3至10000cm^3的容器中。

[0021] 在一些实施例中,颗粒固体床包含在容器中,该容器包括直径为从6mm至100mm的管道、用于将气体料流引入管道中的入口和用于从管道中抽取气体料流的出口,并且其中入口和出口之间的距离为从0.2m至10m。

[0022] 在一些实施例中,该容器还包括在管道的一端处用于将颗粒固体床引入管道中的第一阀和在管道的另一端处用于将颗粒固体床从管道中移除的第二阀,和/或

[0023] 管道的入口和出口提供有筛目尺寸为从35μm至2mm的筛网,用于将颗粒固体床保持在管道内。

[0024] 在一些实施例中,通过分析气态样品获得的结果作为测量信号被馈送到用于控制制备烯烃聚合物的工艺的控制器。

[0025] 本公开还提供了一种容器,该容器包括:直径为从6mm至100mm的管道、用于将气体料流引入管道中的入口、用于从管道中抽取气体料流的出口,以及在管道的一端处用于将颗粒固体床引入管道中的第一阀和在管道的另一端处用于将颗粒固体床从管道中移除的第二阀,其中管道的入口和出口提供有筛目尺寸为从35μm至2mm的筛网,并且入口和出口之间的距离为从0.2m至10m。

[0026] 本公开还提供了一种用于控制烯烃聚合工艺的方法,该烯烃聚合工艺包括在包括聚合反应器或聚合反应器的组合的聚合设备中,在固体颗粒聚合催化剂和有机金属化合物存在的情况下,在从20至200℃的温度和从0.1MPa至20MPa的压力下均聚烯烃或共聚烯烃与一种或多种其他烯烃,该方法包括:

[0027] -从聚合设备中抽取气态料流;

[0028] -使气态料流穿过在表面具有与有机金属化合物具反应性的化学基团的颗粒固体床;

[0029] -将气态料流的样品进料到用于分析气态样品的分析仪中;

[0030] -分析样品并获得关于聚合设备内的条件的信息;以及

[0031] -基于通过分析样品获得的信息,使聚合设备内的聚合条件适应于预定义值。

附图说明

[0032] 图1示意性地示出了包括一系列聚合反应器的聚合设备的装配,在聚合反应器中可以执行本公开的工艺。

[0033] 图2示意性地示出了根据本公开的用于包含颗粒固体床的容器。

具体实施方式

[0034] 本公开提供了用于制备烯烃聚合物的工艺。用于制备烯烃聚合物的烯烃尤其是1-烯烃,即具有末端双键的烃,但不限于此。优选非极性烯属化合物。特别优选的1-烯烃是直链或支链C_2-C_{12}-1-烯烃,特别是直链C_2-C_{10}-1-烯烃,诸如乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-癸烯,或支链C_2-C_{10}-1-烯烃,诸如4-甲基-1-戊烯、共轭和非共轭二烯,诸如1,3-丁二烯、1,4-己二烯或1,7-辛二烯。还可以聚合各种1-烯烃的混合物。合适的烯烃还包括其中双键为可以具有一个或多个环体系的环状结构的一部分的烯烃。实例为环戊烯、降冰片烯、四环十二碳烯或甲基降冰片烯或者二烯,诸如5-亚乙基-2-降冰片烯、降冰片二烯或乙基降冰片二烯。也可以聚合两种或更多种烯烃的混合物,例如两种、三种或四种烯烃的混合物。

[0035] 烯烃聚合物可以通过均聚烯烃或通过共聚烯烃与一种或多种其他烯烃来获得。烯烃聚合物可以特别地通过均聚或共聚乙烯或丙烯,并且尤其是通过均聚或共聚乙烯来获得。丙烯聚合中优选的共聚单体是至多60重量%的乙烯、1-丁烯和/或1-己烯,优选地0.5重量%至35重量%的乙烯、1-丁烯和/或1-己烯。作为乙烯聚合中的共聚单体,优选使用至多20重量%,更优选地从0.01重量%至15重量%,并且尤其是从0.05重量%至12重量%的C_3-C_8-1-烯烃,特别是1-丁烯、1-戊烯、1-己烯和/或1-辛烯。特别优选其中乙烯与从0.1重量%至12重量%的1-己烯和/或1-丁烯共聚的烯烃聚合物。

[0036] 在本公开的工艺中,在固体颗粒聚合催化剂和有机金属化合物存在的情况下,在从20℃至200℃,优选地从30℃至150℃,并且特别优选地从40℃至130℃范围内的温度和从0.1MPa至20MPa,并且特别优选地从0.3MPa至5MPa的压力下执行烯烃的均聚或烯烃与一种或多种其他烯烃的共聚,固体颗粒聚合催化剂和有机金属化合物与烯烃或烯烃与一种或多种其他烯烃的组合一起被进料到包括聚合反应器或聚合反应器的组合的聚合设备中。

[0037] 聚合催化剂可以是可以与作为助催化剂的有机金属化合物组合用于烯烃的聚合的任何常规固体颗粒聚合催化剂。这意味着,可以使用基于氧化铬的Phillips催化剂,使用齐格勒催化剂或齐格勒-纳塔(Ziegler-Natta)催化剂,或使用单中心催化剂执行聚合。为了本公开的目的,单中心催化剂是基于化学上均匀过渡金属配位化合物的催化剂。此外,还可以使用这些催化剂中的两种或更多种的混合物用于烯烃的聚合。此类混合催化剂通常被指定为复合催化剂。用于烯烃聚合的这些催化剂的制备和用途通常是已知的。

[0038] 优选的催化剂是齐格勒或齐格勒-纳塔型,优选地包括钛或钒的化合物、镁的化合物以及可选地电子供体化合物和/或颗粒无机氧化物作为载体材料。作为钛化合物,通常使用三价或四价钛的卤化物或醇盐,其中钛烷氧基卤素化合物或各种钛化合物的混合物也是

可能的。优选使用包括氯作为卤素的钛化合物。在固体组分的生产中,优选地另外使用至少一种镁的化合物。这种类型的合适的化合物是包括卤素的镁化合物,诸如卤化镁,并且特别是氯化物或溴化物和镁化合物,卤化镁可以以常规方式,例如通过与卤化剂反应而由镁化合物获得。作为用于生产颗粒固体的镁化合物,除了二氯化镁或二溴化镁之外,优选使用二(C_1-C_{10}-烷基)镁化合物。用于制备齐格勒或齐格勒-纳塔型催化剂的合适的电子供体化合物是例如醇、二醇、酯、酮、胺、酰胺、腈、烷氧基硅烷和脂族醚。这些电子供体化合物可以单独使用或以与彼此以及与附加的电子供体化合物的混合物使用。优选的电子供体化合物选自由以下组成的组:酰胺、酯和烷氧基硅烷。

[0039] 优选的催化剂也是Phillips型铬催化剂,这些优选的催化剂优选地通过将铬化合物施加到无机载体并随后在从350至1000℃范围内的温度下活化获得的催化剂前体来制备,导致以低于6的化合价存在的铬转化为六价态。除了铬之外,还可以使用其他元素,诸如镁、钙、硼、铝、磷、钛、钒、锆或锌。特别优选使用钛、锆或锌。上述元素的组合也是可能的。催化剂前体可以在活化之前或期间掺杂有氟化物。作为Phillips型催化剂的载体,可以提及氧化铝、二氧化硅(例如以硅胶的形式)、二氧化钛、二氧化锆或它们的混合氧化物或共凝胶,或磷酸铝。其他合适的载体材料可以通过例如借助元素硼、铝、硅或磷的化合物修饰孔隙表面积来获得。优选使用硅胶。优选球形或粒状硅胶,其中前者也能够进行喷雾干燥。活化的铬催化剂可以随后进行预聚合或预还原。预还原通常在250℃至500℃,优选地在300℃至400℃下在活化剂中借助于钴或借助于氢来执行。

[0040] 用于本公开的工艺的优选催化剂也是负载型单中心催化剂。特别合适的是包括庞大的σ-或π-键合的有机配体的那些,例如基于单-Cp络合物的催化剂、基于双-Cp络合物的催化剂,这些催化剂通常被称为茂金属催化剂,或基于后过渡金属络合物的催化剂,特别是铁-双亚胺络合物。进一步优选的催化剂是两种或更多种单中心催化剂的混合物或包括至少一种单中心催化剂的不同类型的催化剂的混合物。适合作为Phillips型铬催化剂的载体的材料也可以用作单中心催化剂的载体。

[0041] 本公开的工艺中采用的固体颗粒聚合催化剂与有机金属化合物组合使用。优选的有机金属化合物是元素周期表第1、2、12、13或14族金属的有机金属化合物,特别是第13族金属的有机金属化合物,并且尤其是有机铝化合物。优选的有机金属化合物是例如有机金属烷基化合物、有机金属醇盐或有机金属卤化物。

[0042] 有机金属化合物一方面用作固体颗粒聚合催化剂的助催化剂,并且另一方面是清除剂,该清除剂与可能进入聚合反应器的极性化合物反应,并且该清除剂可以充当催化剂毒物。

[0043] 优选的有机金属化合物是烷基锂、烷基镁或烷基锌、烷基卤化镁、烷基铝、烷基硅、硅醇盐或烷基卤化硅。更优选地,有机金属化合物是烷基铝或烷基镁。还更优选地,有机金属化合物是烷基铝,最优选地三烷基铝化合物或其中烷基基团被卤素原子(例如被氯或溴)取代的这种类型的化合物。此类烷基铝的实例是三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝、三正己基铝或氯化二乙基铝或其混合物。

[0044] 本公开的工艺可以使用所有工业上已知的低压聚合方法在包括聚合反应器或聚合反应器的组合的聚合设备中执行。这些聚合反应器可以是例如搅拌釜反应器或环路反应器,或者聚合反应器可以是流化床反应器、搅拌气相反应器或具有两个不同的互连气相聚

合区的多区循环反应器。聚合可以在一个或多个阶段,例如在一个、两个、三个或四个阶段中分批或优选地连续执行。溶液工艺、悬浮工艺和气相工艺均是可能的。这种类型的工艺通常是本领域技术人员已知的。在提及的聚合方法中,优选的是气相聚合,特别是在气相流化床反应器或多区循环反应器中;和悬浮聚合,特别是在环路反应器或搅拌釜反应器中。

[0045] 在本公开的优选实施例中,聚合工艺是在悬浮介质中,优选地在惰性烃(诸如异丁烷)或烃的混合物中,或在单体本身中的悬浮聚合。悬浮聚合温度通常在从20℃至115℃范围内,并且压力在从0.1MPa至10MPa范围内。悬浮液的固体含量通常在从10重量%至80重量%范围内。聚合既可以分批执行,例如在搅拌高压釜中,也可以连续执行,例如在管式反应器,优选地在环路反应器中。特别地,聚合可以通过如US 3,242,150和US 3,248,179中描述的Phillips PF工艺来执行。

[0046] 合适的悬浮介质是通常已知用于悬浮反应器的所有介质。悬浮介质应当是惰性的并且在反应条件下是液体或超临界的,并且应当具有与所使用的单体和共聚单体的沸点显著不同的沸点,以便使得可以通过蒸馏从产物混合物中回收这些起始材料。常规悬浮介质是具有从4至12个碳原子的饱和烃,例如异丁烷、丁烷、丙烷、异戊烷、戊烷和己烷,或这些的混合物,也称为柴油。

[0047] 在优选的悬浮聚合工艺中,聚合在一系列两个或优选地三个或四个搅拌容器中发生。在反应器中的每一个中制备的聚合物级分的分子量优选地通过向反应混合物加入氢气来设定。聚合工艺优选地在第一反应器中设定的最高氢气浓度和最低共聚单体浓度(基于单体的量)下执行。在随后的另外的反应器中,逐渐减小氢气浓度并改变共聚单体浓度(在每种情况下再次基于单体的量)。乙烯或丙烯优选地用作单体,并且具有从4至10个碳原子的1-烯烃优选地用作共聚单体。

[0048] 进一步优选的悬浮聚合工艺是在环路反应器中的悬浮聚合,其中聚合混合物被连续泵送通过循环反应器管。作为泵送循环的结果,实现了反应混合物的连续混合,并且引入的催化剂和进料的单体分布在反应混合物中。此外,泵送循环防止悬浮聚合物的沉降。通过泵送循环也促进了经由反应器壁移除反应热。通常,这些反应器基本上由具有一个或多个上升支管和一个或多个下降支管和连接竖直支管的水平管区段的循环反应器管组成,上升支管和下降支管由冷却夹套包围以移除反应热。叶轮泵、催化剂进料设备和单体进料设备以及排出设备(因此通常为沉淀支管)通常安装在下管区段。然而,反应器也可以具有多于两个的竖直管区段,以便获得曲折的布置。

[0049] 优选地,悬浮聚合在环路反应器中以至少5摩尔%,优选地10摩尔%的乙烯浓度(基于悬浮介质)执行。在该上下文中,悬浮介质不是意指单独进料的悬浮介质,诸如异丁烷,而是该进料的悬浮介质与溶解在其中的单体的混合物。乙烯浓度可以容易地通过悬浮介质的气相色谱分析来测定。

[0050] 在本公开的尤其优选实施例中,聚合工艺作为气相聚合来执行,即,通过其中固体聚合物从一种或多种单体的气相获得的工艺来执行。此类气相聚合通常在从0.1MPa至20MPa,优选地从0.5MPa至10MPa,并且特别是从1.0MPa至5MPa的压力和从40℃至150℃,并且优选地从65℃至125℃的聚合温度下执行。

[0051] 合适的气相聚合反应器是水平或竖直搅拌反应器、流化床气相反应器或多区循环反应器,并且优选地是流化床气相反应器或多区循环反应器。

[0052] 流化床聚合反应器是这样的反应器,其中聚合在聚合物微粒床中发生,该聚合物微粒床通过在反应器的下端(通常在具有分配气体流的功能的气体分布格栅下方)处进料气体并在其上端处再次排放气体而保持在流化状态。然后反应器气体经由配备有压缩机和热交换器的气体再循环管线返回到反应器的下端。循环的反应器气体通常是待聚合的烯烃、惰性气体(诸如氮气)和/或低级烷烃(诸如乙烷、丙烷、丁烷、戊烷或己烷),以及可选地分子量调节剂(诸如氢气)的混合物。优选地使用氮气或丙烷作为惰性气体,如果合适的话与另外的低级烷烃组合。反应器气体的速度必须足够高,以首先使用作聚合区的管中存在的细碎聚合物的混合床流化,并且其次有效地移除聚合热。聚合也可以在冷凝或超冷凝模式下执行,其中将循环反应气体的一部分冷却到露点以下,并分别作为液相和气相或一起作为两相混合物返回到反应器,以便附加地使用蒸发焓来冷却反应气体。

[0053] 多区循环反应器是气相反应器,其中两个聚合区彼此连接并且聚合物交替地多次穿过这两个区。此类反应器例如描述于WO 97/04015A1和WO 00/02929A1中并且具有两个互连聚合区:上升管和下降管,在上升管中增加的聚合物微粒在快速流化或输送条件下向上流动,在下降管中增加的聚合物微粒在重力作用下以致密化形式流动。离开上升管的聚合物微粒进入下降管,并且离开下降管的聚合物微粒被重新引入上升管中,从而在两个聚合区之间建立聚合物的循环,并且聚合物交替地多次穿过这两个区。还可以通过在上升管和下降管中建立不同的聚合条件来以不同的聚合条件操作一个多区循环反应器的两个聚合区。为此,可以部分或完全防止离开上升管并夹带聚合物微粒的气体混合物进入下降管。这可以例如通过将气体和/或液体混合物形式的隔离流体进料到下降管中(优选地在下降管的上部分中)而实现。隔离流体应当具有与上升管中存在的气体混合物的组成不同的合适组成。可以以如下方式调整加入的隔离流体的量,即生成与聚合物微粒流成逆流的向上气体流(特别是在其顶部处),以充当来自上升管的微粒中夹带的气体混合物的隔离物。以这种方式,可以在一个多区循环反应器中获得两个不同的气体组成区。此外,还可以在下降管的任何点处,优选地在隔离进料点下方引入补充单体、共聚单体、分子量调节剂,诸如氢气和/或惰性流体。因此,也可以容易地沿着下降管产生不同的单体浓度、共聚单体浓度和氢气浓度,导致聚合条件的进一步差异。

[0054] 根据本公开的气相聚合工艺优选地在作为聚合稀释剂的C_3-C_5烷烃存在的情况下并且更优选地在丙烷存在的情况下执行,尤其是在乙烯的均聚或共聚的情况下。

[0055] 如果需要,不同或相同的聚合反应器也可以串联连接,并且从而形成聚合级联。使用两种或更多种不同或相同聚合方法的反应器的并联布置也是可能的。

[0056] 在本公开的特别优选实施例中,用于制备烯烃聚合物的工艺在一系列的两种或更多种气相反应器中执行。更优选地,烯烃的聚合在包括流化床反应器和多区循环反应器的系列中执行。优选地,流化床反应器布置在多区循环反应器的上游。这样的一系列气相反应器可以还包括附加的聚合反应器。这些附加反应器可以是任何类型的低压聚合反应器,诸如气相反应器或悬浮反应器,并且还可以包括预聚合阶段。

[0057] 在本公开的工艺中,从包括聚合反应器或聚合反应器的组合的聚合设备中抽取气态料流。如果聚合是气相聚合,则可以从聚合设备内的任何位置抽取气态料流。优选地,从在该处存在反应气体的聚合设备内的位置抽取气态料流。这意味着,如果聚合是气相聚合,则气态料流可以直接从反应器中抽取,或者例如在流化床反应器或多区循环反应器中的聚

合中,气态料流可以从气体再循环管线中抽取。如果聚合是在未完全填充满悬浮液的聚合反应器中进行的悬浮聚合,则优选地从聚合反应器内高于反应器中悬浮液水平的蒸气区段中抽取气态料流。尤其是如果聚合在完全填充满的聚合反应器,诸如环路反应器中执行,也可以不直接从聚合反应器中而是从其中存在气相的聚合设备的装备件中抽取气态料流。这样的装备件可以是例如安装在聚合反应器下游的闪蒸容器或连接到闪蒸容器的装备件。

[0058] 图1示意性地示出了包括一系列聚合反应器的聚合设备的装配,聚合反应器包括流化床反应器和多区循环反应器,在多区循环反应器中可以执行本公开的工艺。

[0059] 第一气相反应器,流化床反应器(1),包括聚烯烃微粒的流化床(2)、气体分布格栅(3)和减速区(4)。与反应器的流化床部分的直径相比,减速区(4)通常具有增加的直径。聚烯烃床通过向上流动的气体保持流化状态,该向上流动的气体通过放置在反应器(1)的底部部分处的气体分布格栅(3)进料。经由再循环管线(5)离开减速区(4)的顶部的反应气体混合物的气态料流被压缩机(6)压缩,转移到热交换器(7),在其中该反应气体被冷却,并且然后在位置(8)处的气体分布格栅(3)下方的点处再循环到流化床反应器(1)的底部。如果合适的话,再循环气体可以在热交换器中冷却到一种或多种再循环气体组分的露点以下,以便用冷凝材料操作反应器,即以冷凝模式操作反应器。除了未反应的单体之外,再循环气体可以包括惰性可冷凝气体,诸如烷烃,以及惰性不可冷凝气体,诸如氮气。补充单体、氢气和可选的惰性气体或工艺添加剂可以在各个位置处进料到反应器(1)中,例如经由压缩机(6)上游的管线(9)。通常,催化剂经由优选地放置在流化床(2)的下部分中的管线(10)进料到反应器(1)中。

[0060] 在流化床反应器(1)中获得的聚烯烃微粒经由管线(11)不连续地排出并且进料到固体/气体分离器(12)以便避免来自流化床反应器(1)的气态混合物进入第二气相反应器。离开固体/气体分离器(12)的气体作为废气经由管线(13)离开反应器,而分离的聚烯烃微粒经由管线(14)进料到第二气相反应器。

[0061] 为了分析流化床反应器(1)内的反应气体的组成,通过取样管线(15)在压缩机(6)和热交换器(7)之间的位置处从再循环管线(5)中抽取气体料流。

[0062] 第二气相反应器是多区循环反应器(21),该多区循环反应器(21)包括被聚烯烃微粒重复穿过的上升管(22)和下降管(23)。在上升管(22)内,聚烯烃微粒在快速流化条件下沿着箭头(24)的方向向上流动。在下降管(23)内,聚烯烃微粒在重力作用下沿着箭头(25)的方向向下流动。上升管(22)和下降管(23)通过互连弯曲部(26)和(27)适当地互连。

[0063] 在流动通过上升管(22)之后,聚烯烃微粒和反应气体混合物离开上升管(22)并且被输送到固体/气体分离区(28)。这种固体/气体分离可以通过使用常规的分离手段来实现,诸如像气旋的离心分离器。聚烯烃微粒从分离区(28)进入下降管(23)。

[0064] 离开分离区(28)的反应气体混合物借助于配备有压缩机(30)和热交换器(31)的再循环管线(29)再循环到上升管(22)。在压缩机(30)和热交换器(31)之间,再循环管线(29)分开并且气态混合物被分成两个分离的料流:管线(32)将再循环气体的一部分输送到互连弯曲部(27)中,而管线(33)将再循环气体的另一部分输送到上升管(22)的底部,以便在其中建立快速流化条件。

[0065] 经由管线(14)来自第一气相反应器的聚烯烃微粒在处于位置(34)的互连弯曲部(27)处进入多区循环反应器(21)。在多区循环反应器(21)中获得的聚烯烃微粒经由排出管

线(35)从下降管(23)的底部部分连续排出。

[0066] 离开分离区(28)的气态混合物的一部分在已经穿过压缩机(30)之后离开再循环管线(29)并且通过管线(36)送到热交换器(37),在热交换器(37)中气态混合物的一部分冷却到单体和可选的惰性气体部分地冷凝时的温度。分离容器(38)位于热交换器(37)的下游。经由管线(39)从分离容器(38)中抽取分离的液体,并且借助于泵(44)通过管线(40)、(41)、(42)和(43)将分离的液体进料到下降管(23),其中供应经由管线(40)引入的进料料流以生成用于防止上升管(22)的反应气体混合物进入下降管(23)的隔离物。补充单体、补充共聚单体以及可选地惰性气体和/或工艺添加剂可以经由管线(45)、(46)和(47)引入管线(41)、(42)和(43)中,并且然后在单体进料点(48)、(49)和(50)处进料到下降管(23)中。补充单体、补充共聚单体以及可选地惰性气体和/或工艺添加剂还可以经由管线(51)引入再循环管线(29)中。在分离容器(38)中作为气相获得的气态混合物通过管线(52)再循环到再循环管线(29)。

[0067] 下降管(23)的底部配备有控制阀(53),该控制阀(53)具有可调节的开口,用于调节聚烯烃微粒从下降管(23)通过互连弯曲部(27)进入上升管(22)的流量。在控制阀(53)上方,通过管线(32)和(54)将来自再循环管线(29)的再循环气体混合物的量引入下降管(23)中以促进聚烯烃微粒流动通过控制阀(53)。

[0068] 为了分析上升管(22)和下降管(23)内的反应气体的组成,在压缩机(30)和热交换器(31)之间的位置处通过取样管线(55)从再循环管线(29)中抽取气体料流,并通过取样管线(56)从下降管(23)中抽取气体料流。

[0069] 在本公开的工艺中,将从聚合设备中抽取的气态料流进料到分析仪。该分析仪可以是气相色谱仪、拉曼探针、IR检测器、质谱仪或热导检测器。该分析仪优选地为气相色谱仪。

[0070] 在被引入分析仪之前,使气态料流穿过在表面具有与有机金属化合物具反应性的化学基团的颗粒固体床。

[0071] 在本公开的优选实施例中,在表面具有与有机金属化合物具反应性的化学基团的颗粒固体是多孔材料,诸如滑石、片状硅酸盐或无机氧化物。

[0072] 适合作为颗粒固体的无机氧化物可以在元素周期表的第2、3、4、5、13、14、15和16族的元素的氧化物中找到。优选元素钙、铝、硅、镁或钛的氧化物或混合氧化物。可以单独使用或与上述氧化物组合使用的其他无机氧化物是例如ZrO_2或B_2O_3。优选的氧化物是二氧化硅,特别是硅胶或热解法二氧化硅、氧化铝或硅铝混合氧化物的形式。优选的混合氧化物是例如煅烧水滑石。还优选使用式为$SiO_2 \cdot a\ Al_2O_3$的二氧化硅,其中a是从0至2,优选地从0至0.5。颗粒固体的微粒可以是粒状形式,或者微粒是喷雾干燥形式,其中颗粒固体的微粒由具有例如从5nm至5μm的平均微粒直径的小得多的初级微粒构成。

[0073] 在表面具有与有机金属化合物具反应性的化学基团的颗粒固体优选地由平均微粒直径在从50μm至10mm,更优选地从200μm至5mm范围内的微粒组成。颗粒固体优选地具有根据如ISO 9277:2010中陈述的BET方法通过气体吸附测定的在从200m^2/g至1000m^2/g,更优选地从500m^2/g至800m^2/g范围内的比表面积。

[0074] 颗粒固体的表面处的与有机金属化合物具反应性的化学基团优选地是OH基团、吸附水或(特别是对于煅烧固体)应变的Si-O-Si桥。

[0075] 通过与有机金属化合物反应,颗粒固体的表面处的反应性化学基团被消耗。因此,其中发生有机金属化合物与反应性表面基团的反应的颗粒固体床内的区域移动通过颗粒固体床。优选地,在由从聚合设备中抽取的气态料流穿过的颗粒固体床的所有反应性表面基团与有机金属化合物反应之前,颗粒固体床由在表面具有与有机金属化合物具反应性的化学基团的新鲜颗粒固体床代替。

[0076] 在本公开的优选实施例中,在表面具有与有机金属化合物具反应性的化学基团的颗粒固体是配备有湿度指示剂的硅胶。当使从聚合设备中抽取的气态料流穿过配备有湿度指示剂的硅胶微粒床时,有机金属化合物可以与通常着色的湿度指示剂反应并改变硅胶微粒的颜色。这允许通过与有机金属化合物的反应容易地监测反应性表面基团的消耗。

[0077] 在本公开的优选实施例中,从聚合设备中抽取的气态料流是连续气体料流,该连续气体料流以从1Nl/h至5000Nl/h,优选地从1Nl/h至500Nl/h,更优选地从5Nl/h至350Nl/h,并且特别是从10Nl/h至250Nl/h的流速从聚合设备中抽取。单位"Nl"应理解为标准升,即在标准条件101 325Pa(=1.01325巴)和0℃下体积为1升的气体的量。

[0078] 在本公开的优选实施例中,分析仪间隔地提供有气态料流的样品。

[0079] 在本公开的优选实施例中,在不同位置从聚合设备中抽取两种或更多种,例如两种、三种、四种或五种气态料流,并且随后将两种或更多种气态料流中的一些或全部的样品进料到用于分析样品的一个分析仪,或者两种或更多种气态料流中的一些或全部具有专用分析仪,该专用分析仪仅提供有从聚合设备中抽取的气态料流中的一种的样品。

[0080] 为了分析根据本公开的聚合设备中的材料组成,从聚合设备中抽取气态料流。优选地将气态料流输送到取样环路中,该取样环路位于接近分析仪,诸如气相色谱仪的位置处或优选地位于分析仪,诸如气相色谱仪内。取样环路提供限定体积的气态样品,然后例如通过惰性载气将其转移到分析单元中。通常校准分析仪,使得所有测量的组分的总和为100%。然而,已经发现,当从其中在聚合催化剂和有机金属化合物存在的情况下执行烯烃聚合的聚合设备中抽取气态料流时,该校准值是不稳定的,并且所有组分的测量总和连续降低。已经发现,由于在样品环路中积聚的细固体微粒,样品环路的体积缓慢收缩,使得定量到分析仪中的体积降低,并且分析值失真。测量的组分总和偏离100%越多,测量变得越不精确。已经进一步发现,分析仪的重新校准允许使测量的组分总和回到100%,然而,在每次重新校准之后,直到达到不再可容忍的偏差的时间段变得越来越短。在分析仪的五至十次重新校准之后,样品环路和取样阀的清洁是不可避免的。在该清洁过程中,不再使用分析仪。因为在没有控制的情况下在聚合设备中进行聚合试验可能导致聚合物产物不再达到特定的特性分布或可能引起严重的工艺事故,所以通常避免没有控制的聚合设备的这种操作。因此,可能需要在清洁期间在聚合设备中暂停聚合,导致生产损失,或者必须存在备用分析仪,需要附加的努力。

[0081] 使从聚合设备中抽取的气态料流穿过在表面具有与有机金属化合物具反应性的化学基团的颗粒固体床避免了细固体微粒在分析仪的取样装置内积聚,并且所有组分的测量总和保持稳定。通过使气态料流穿过在表面具有与有机金属化合物具反应性的化学基团的颗粒固体床,离开该颗粒固体床的气体料流中有机金属化合物的浓度优选地小于从聚合设备中抽取的气态料流中有机金属化合物的浓度的99%,更优选地小于99.5%,甚至更优选地小于99.8%,并且特别是小于99.9%。

[0082] 在表面具有与有机金属化合物具反应性的化学基团的颗粒固体床优选地包含在体积为从50cm^{3}至10000cm^3,优选地从100cm^{3}至5000cm^3,并且更优选地从200cm^{3}至2500cm^{3}的容器中。

[0083] 图2示意性地示出了根据本公开的用于包含颗粒固体床的容器。

[0084] 该容器包括在顶部和底部具有凸缘(102)和(103)的竖直管(101)。附接到凸缘(102)的是第一短管元件(104),该第一短管元件(104)包括球阀(105),该球阀(105)用于用在表面具有与有机金属化合物(诸如二氧化硅)具反应性的化学基团的颗粒固体床来填充管(101)。附接到凸缘103的是第二短管元件(106),该第二短管元件(106)包括用于清空管(101)的球阀(107)。

[0085] 竖直管(101)配备有短水平管(108),该短水平管(108)终止于接近管(101)上端的凸缘(109),并且配备有短水平管(110),该短水平管(110)终止于接近管(101)下端的凸缘(111)。用于将气体料流进料到管(101)中的较细管(112)附接到凸缘(111);并且较细管(113)附接到凸缘(109),用于在气体料流穿过管(101)之后从管(101)中抽取气体料流。为了将颗粒固体床保持在管(101)内,凸缘(111)和管(112)之间的连接以及凸缘(109)和管(113)之间的连接配备有由钢制成的筛网(114)和(115)。

[0086] 在本公开的优选实施例中,颗粒固体床包含在容器中,该容器包括直径为从6mm至100mm,优选地从10mm至80mm,并且特别是从15mm至50mm的管道,该管道具有用于将气体料流引入管道中的入口和用于从管道中抽取气体料流的出口,其中入口和出口之间的距离为从0.2m至10m,优选地从0.3m至5m,并且特别是从0.4m至2m。

[0087] 该容器还优选地包括在管道的一端处用于将颗粒固体床引入管道中的第一阀和在管道的另一端处用于将颗粒固体床从管道中移除的第二阀。在优选实施例中,管道的入口和出口优选地提供有筛目尺寸为从35μm至2mm,优选地从50μm至1.5mm,并且特别是从100μm至1mm的筛网,用于将颗粒固体床保持在管道内。在尤其优选实施例中,容器包括在管道的两端处的第一阀和第二阀,并且管道的入口和出口提供有筛网。

[0088] 因此,在一个实施例中,本公开还提供了容器,该容器包括:直径为从6mm至100mm,优选地从10mm至80mm,并且特别是从15mm至50mm的管道、用于将气体料流引入管道中的入口、用于从管道中抽取气体料流的出口,以及在管道的一端处用于将颗粒固体床引入管道中的第一阀和在管道的另一端处用于将颗粒固体床从管道中移除的第二阀,其中管道的入口和出口提供有筛目尺寸为从35μm至2mm,优选地从50μm至1.5mm,并且特别是从100μm至1mm的筛网,并且入口和出口之间的距离是从0.2m至10m,优选地从0.3m至5m,并且特别是从0.4m至2m。

[0089] 在本公开的聚合工艺的优选实施例中,通过分析气态样品获得的结果作为测量信号被馈送到用于控制制备烯烃聚合物的工艺的控制器。

[0090] 因此,在一个实施例中,本公开还提供了一种用于控制烯烃聚合工艺的方法,该烯烃聚合工艺包括在包括聚合反应器或聚合反应器的组合的聚合设备中,在固体颗粒聚合催化剂和有机金属化合物存在的情况下,在从20至200℃的温度和从0.1MPa至20MPa的压力下均聚烯烃或共聚烯烃与一种或多种其他烯烃,该方法包括:

[0091] -从聚合设备中抽取气态料流;

[0092] -使气态料流穿过在表面具有与有机金属化合物具反应性的化学基团的颗粒固体

床;

[0093] -将气态料流的样品进料到用于分析气态样品的分析仪中;

[0094] -分析样品并获得关于聚合设备内的条件的信息;以及

[0095] -基于通过分析样品获得的信息,使聚合设备内的聚合条件适应于预定义值。

[0096] 因此,本公开还提供了用于制备烯烃聚合物的工艺,其包括这样的用于控制烯烃聚合工艺的方法。

[0097] 通过分析气态料流样品获得的结果给出了关于聚合设备内条件的信息。这些数据一方面可以用于定义某些等级或条件的聚合条件,并且另一方面可以用于使测量的聚合条件适应于预定义值。此类适应可以由操作者手动执行,或者可以自动执行。在本公开的优选实施例中,通过分析气态料流的样品获得的结果作为测量信号被馈送到用于控制烯烃聚合工艺的控制器。

[0098] 实例

[0099] 对比实例A

[0100] 在一系列流化床反应器和如图1所示的具有两个互连反应区的多区循环反应器(MZCR)中,在从60℃至110℃范围内的温度和从1MPa至10Mpa的压力下以100kg/h的平均输出产生具有从0重量%至4重量%范围内的1-己烯含量的多种等级的乙烯1-己烯共聚物。用于执行聚合的催化剂体系是齐格勒-纳塔催化剂体系,该体系包括通过将$TiCl_4$负载在$MgCl_2$载体上而制备的催化剂固体。采用三异丁基铝作为助催化剂并以从25g/h至50g/h范围内的进料速率进料到聚合。

[0101] 通过取样管线(15)、(55)和(56)抽取反应气体并将气体转移到MAXUM Edition II气相色谱仪(德国纽伦堡市的西门子股份公司(Siemens AG,Nürnberg,Germany);未在图1中示出)以测量流化床反应器(1)和多区循环反应器(21)的上升管(22)和下降管(23)中的气体组成来控制聚合。经由管线(15)、(55)和(56)交替地向气相色谱仪供应反应气体。在选择用于测定反应气体组成的聚合区并因此选择合适的取样管线之后,通过取样管线(15)、(55)和(56)中的一个连续抽取反应气体,首先使反应气体穿过直通型15μm颗粒过滤器(美国俄亥俄州梭伦市的世伟洛克公司(Swagelok Company,Solon,Ohio,USA))以保护气相色谱仪免受细微粒的影响,然后通过减压器,该减压器将压力减小到0.17MPa(abs)。对于所有选择的取样管线(15)、(55)和(56),在减压器之后在0.17MPa下测量的反应气体的流速为30Nl/h。在空间上靠近气相色谱仪的位置,将流速为5Nl/h的侧料流分流并进料到包括注入环路的取样阀,同时将通过管线(15)、(55)和(56)抽取的反应气体的剩余部分输送到废气。选择具有比实际进料到取样阀中的气体的流速高的反应气体的流速的操作取样管线(15)、(55)和(56),以减少从聚合设备中抽取气体和最终将该气体引入气相色谱仪之间的死时间。

[0102] 为了执行测量,切换取样阀的位置,并且将先前有待分析的反应气体穿过的注入环路整合到载气管线中,然后通过载气将注入环路的内容物转移到气相色谱仪中。为了获得下一张GC色谱图,将取样阀切换回其中再次有待分析的反应气体穿过注入环路的位置。在将注入环路再次整合到载气料流中之前,用反应气体冲洗注入环路持续至少1分钟。平均而言,气相色谱仪以每小时记录20次气相色谱的速率操作。

[0103] 发现所有测量的组分的总和定期地降低,最终需要清洁注入环路和取样阀。在这

种清洁操作之后,校准气相色谱仪,使得所有测量的组分的总和为100%。该值不稳定;所有测量的组分的总和连续降低。两周后,所有测量的组分的总和低于80%,显著降低了GC测量的精度。通过重新校准气相色谱仪,可以将所有测量的组分的总和重设为100%,并且可以以足够的精度再使用气相色谱仪10天,直到降低还在进行中的所有测量的组分的总和再次低于80%,需要进一步重新校准。此后一周,所有测量的组分的总和再次低于80%。为了避免以可接受的GC测量精度进一步缩短时间段,终止聚合,拆卸气相色谱仪并清洁注入环路和取样阀,然后恢复聚合,平均而言,导致聚合中断两天。

[0104] 实例1

[0105] 在对比实例A中执行的聚合顺序平均而言在相同条件下继续,然而,如图2所示的包含二氧化硅床的容器安装在减压器和其中通向气相色谱仪的取样阀的侧料流被分流的位置之间的取样管线中。该容器包括管(101),该管的内径为25mm,并且从凸缘(102)到凸缘(103)的长度为850mm。该容器填充有配备有湿度指示剂的二氧化硅(橙色硅胶,2至5mm,带有指示剂,珠状物,德国卡尔斯鲁厄的Carl Roth有限两合公司(Carl Roth GmbH+Co.KG,Karlsruhe,German))。筛网(114)和(115)被选择为20目筛网(筛目尺寸850μm)。

[0106] 执行聚合达4周,然而在整个时间段内所有测量的组分的总和保持在99%以上。4周后,中断聚合并清空容器(101)。约四分之一的二氧化硅的颜色已经从橙色变为深棕色。

[0107] 实例2

[0108] 用新鲜二氧化硅重复实例1。执行聚合达3个月。所有测量的组分的总和降低到95%,仍允许以高精度控制聚合。此后,从容器(101)中移除二氧化硅床。较小部分的二氧化硅仍未从橙色变为深棕色。

[0109] 实例3

[0110] 重复实例2,但使用配备有湿度指示剂的不同的二氧化硅(橙色硅胶,粒状,0.2至1mm,德国达姆施塔特的默克旗下的西格玛奥德里奇(Sigma-Aldrich,Merck KGaA,Darmstadt,Germany)),并且筛网(114)和(115)为100目筛网(筛目尺寸150μm)。

[0111] 所有测量的组分的总和降低到96%,仍允许以高精度控制聚合。3个月后清空容器(101),显示出大部分二氧化硅已经变为深棕色,但较小部分仍为橙色。

[0112] 实例1至3证明,通过安装在表面具有与有机金属化合物具反应性的化学基团的颗粒固体床,可以在烯烃聚合设备中在烷基铝助催化剂存在的情况下以高精度操作气相色谱仪,而不需要重复清洁气相色谱仪定量装备和/或重新校准气相色谱仪。

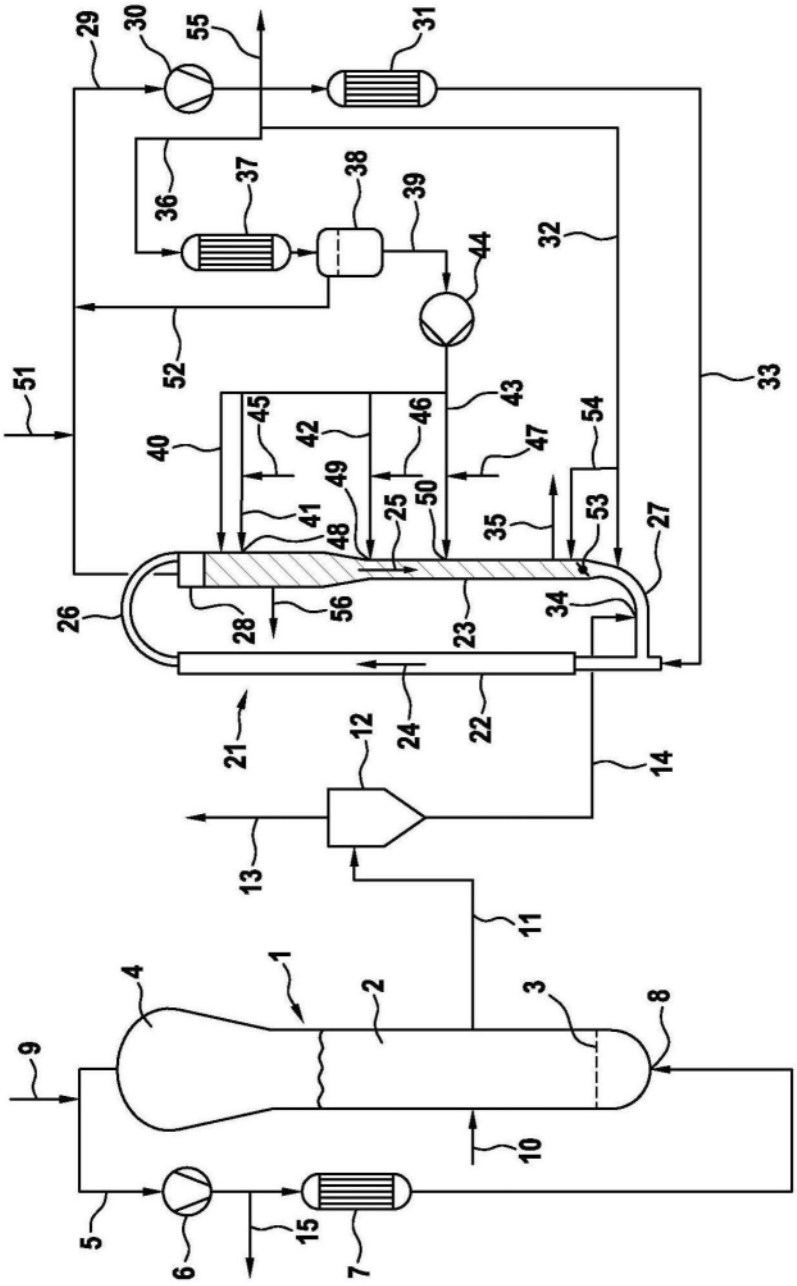

29
30
55
31
36
37
38
39
32
44
52
51
33
40
45
42
46
43
54
47
49
41
48
25
50
35
53
27
26
28
56
23
34
21
12
24
22
14
13
11
4
1
2
3
8
9
10
5
6
15
7

图1

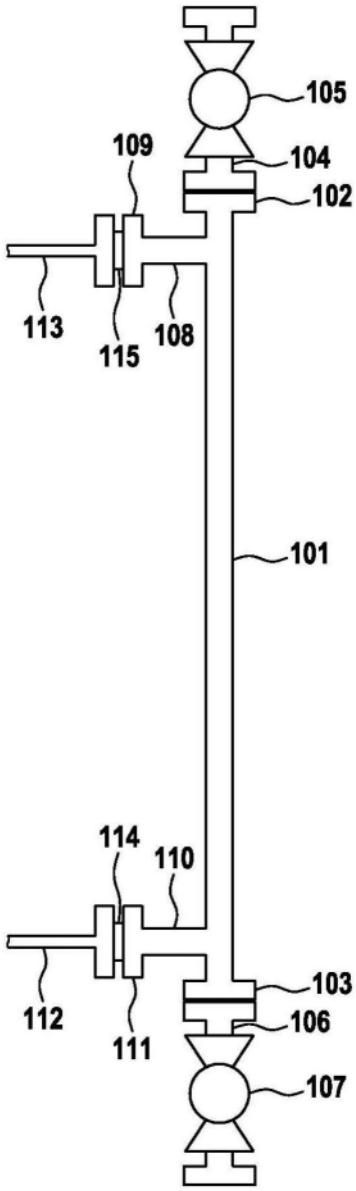


图2