



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: **2009107508/04, 01.08.2007**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
01.08.2007

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:

03.08.2006 EP 06118423.0

24.08.2006 US 60/839,803

(43) Дата публикации заявки: **10.09.2010** Бюл. № 25

(45) Опубликовано: **10.03.2012** Бюл. № 7

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **EP 0838318 A, 29.04.1998. EP 0798314 A1, 01.10.1997. US 5521264 A, 28.05.1996. GB 1510339 A, 10.05.1978. WO 2006/082007 A, 10.08.2006. RU 2240330 C2, 20.11.2004.**

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: **03.03.2009**

(86) Заявка РСТ:
EP 2007/057953 (01.08.2007)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2008/015228 (07.02.2008)

Адрес для переписки:

**129090, Москва, ул.Б.Спаская, 25, стр.3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры", пат.пов. Е.Е.Назиной**

(72) Автор(ы):

**БАИТА Пьетро (ИТ),
ПЕНЦО Джузеппе (ИТ),
МЕЙ Габриеле (ИТ)**

(73) Патентообладатель(и):

БАЗЕЛЬ ПОЛИОЛЕФИНЕ ГМБХ (DE)

(54) СПОСОБ ЧИСТОВОЙ ОБРАБОТКИ ПОЛИОЛЕФИНОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу выполнения чистовой обработки полиолефинов, полученных газофазной каталитической полимеризацией одного или более α -олефинов в присутствии разбавителя полимеризационной смеси. Разбавитель выбирают из C_3 - C_5 -алканов. Полиолефиновые гранулы, выводимые из газофазного реактора, подвергают обработке на первой стадии дегазирования, проводимой в первом резервуаре. Названный полиолефин в

противоточном режиме контактирует с газовым потоком, содержащим по меньшей мере 85 мол.% вымывающего реагента, выбранного из C_3 - C_5 -алкана. Газовый поток непрерывно извлекают из секции регенерации мономера полимеризационной установки. Затем гранулы подвергают обработке на второй стадии дегазирования, проводимой во втором резервуаре, где названный полиолефин в противоточном режиме контактирует с водяным паром. Количество водяного пара берут от 10 до 200 кг на 1000 кг полиолефина.

Технический результат - достижение эффективного удаления олигомеров и тяжелых углеводородов, присутствующих в полиолефиновых гранулах, выведенных из

реактора для газофазной полимеризации, и ответственных за распространение запаха. 2 н. и 17 з.п. ф-лы, 1 ил., 1 табл., 4 пр.

RU 2 4 4 4 5 3 0 C 2

RU 2 4 4 4 5 3 0 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

C08F 6/00 (2006.01)*C08F 10/00* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2009107508/04, 01.08.2007**(24) Effective date for property rights:
01.08.2007

Priority:

(30) Priority:

03.08.2006 EP 06118423.0**24.08.2006 US 60/839,803**(43) Application published: **10.09.2010 Bull. 25**(45) Date of publication: **10.03.2012 Bull. 7**(85) Commencement of national phase: **03.03.2009**

(86) PCT application:

EP 2007/057953 (01.08.2007)

(87) PCT publication:

WO 2008/015228 (07.02.2008)

Mail address:

**129090, Moskva, ul.B.Spaskaja, 25, str.3, OOO
"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery",
pat.pov. E.E.Nazinoj**

(72) Inventor(s):

**BAITA P'etro (IT),
PENTsO Dzhuzeppe (IT),
MEJ Gabriele (IT)**

(73) Proprietor(s):

BAZELL' POLIOLEFINE GMBKh (DE)**(54) METHOD FOR FINAL TREATMENT OF POLYOLEFINS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a method for final treatment of polyolefins obtained via gas-phase catalytic polymerisation of one or more α -olefins in the presence of a diluent for the polymerisation mixture. The diluent is selected from C_3 - C_5 -alkanes. Polyolefin granules fed into the gas-phase reactor undergo treatment at a first degassing step which is carried out in a first reservoir. Said polyolefin is brought into contact with a gas stream in counter-flow conditions, said gas stream containing at least 85 mol % washing reagent selected from C_3 -

C_5 -alkane. The gas stream is continuously extracted from the monomer regeneration section of the polymerisation apparatus. The granules then undergo treatment at a second degassing step which is carried out in a second reservoir, where said polyolefin is brought into contact with water vapour in counter-flow conditions. The amount of water vapour ranges from 10 to 200 kg per 1000 kg polyolefin.

EFFECT: efficient removal of oligomers and heavy hydrocarbons from polyolefin granules coming out of a gas-phase polymerisation apparatus and responsible for causing smells.

19 cl, 1 dwg, 1 tbl, 4 ex

Настоящее изобретение относится к способу выполнения чистовой обработки полиолефинов, полученных способом газофазной полимеризации, для удаления олигомеров и высших углеводородов из полиолефиновых гранул.

В частности, изобретение относится к способу снижения количества высших углеводородов и олигомеров, содержащихся в полиолефиновых гранулах, выведенных из реактора для газофазной полимеризации, чтобы существенно уменьшить запах, испускаемый полимером.

Применение катализаторов с высокой активностью и селективностью типа Циглера-Натта, и в недавнее время металлоценового типа, привело к широко распространенному применению в промышленном масштабе процессов, в которых полимеризация олефинов проводится в газообразной среде в присутствии твердого катализатора. Пример названных процессов газофазной полимеризации включает использование реактора с псевдоожиженным слоем, в котором слой полимерных частиц поддерживается в псевдоожиженном состоянии восходящим потоком газа, создающим кипящий слой (ожижающий газ).

Во время полимеризации полимер получают путем каталитической полимеризации мономеров, и полученный полимер выводится из реактора для поддержания постоянного объема слоя полимера. Псевдоожиженный слой, который включает слой растущих частиц полимера и частиц катализатора, поддерживается в псевдоожиженном состоянии с помощью непрерывного восходящего потока ожижающего газа, который включает поток рециркулирующего газа и мономеров для пополнения реакционной смеси. В промышленных процессах используется перегородка-рассекатель для распределения ожижающего газа, подводимого к слою полимера, перегородка-рассекатель, также действующая как опора для слоя, когда подача газа прекращается. Ожижающий газ входит в донную часть реактора и проходит через перегородку-рассекатель в псевдоожиженный слой полимера.

Известно, что при газофазной (со)полимеризации олефинов в порах полимерных частиц обычно остаются захваченные мономеры и сомономеры, в особенности когда сомономеры представляют собой α -олефины, включающие от 4 до 8 атомов углерода. Например, при производстве линейного полиэтилена низкой плотности (LLDPE) в качестве сомономера главным образом используется 1-гексен, тогда как при производстве полиэтилена высокой плотности (HDPE) относительно высокая температура полимеризации и большое количество водорода, применяемого в качестве регулятора молекулярной массы, могут способствовать протеканию вторичных реакций гидрирования, в частности, с образованием органических соединений с низкой летучестью, содержащих, например, от 4 до 12 атомов углерода.

Более того, газофазная полимеризация олефинов может быть проведена в присутствии инертных газов, таких как пропан, изобутан, изопентан или другие насыщенные алифатические углеводороды, которые главным образом предназначены для участия в рассеянии теплоты, генерируемой внутри реактора в результате реакции полимеризации. Именно эти алканы с низкой летучестью могут оставаться захваченными и растворенными в порах полиолефиновых частиц.

В целях безопасности и по экономическим и экологическим соображениям существует необходимость удаления непрореагировавших (со)мономеров, органических соединений и алканов с относительно низкой летучестью из полученного полиолефина. Все эти соединения создают угрозу для окружающей среды, некоторые из них в присутствии атмосферного кислорода способны образовывать взрывоопасные смеси. Непрореагировавшие мономеры также

представляют опасность продолжения неконтролируемой остаточной полимеризации вне полимеризационного реактора.

Еще один недостаток, связанный с присутствием непрореагировавших мономеров, алканов и олигомеров внутри полученного полиолефина, состоит в распространении скверного запаха, который затрудняет сбыт формованных изделий для пищевого и фармацевтического назначения. В особенности за распространение скверного запаха в полиолефине отвечают олигомеры насыщенных и ненасыщенных углеводородов с более чем 5 атомами углерода, например такие, как 1-гексен и гексан. Поэтому содержание этих компонентов должно быть решительным образом снижено, в особенности в случае, когда полученный полиолефин предназначен для формования изделий, имеющих отношение к продуктам питания.

Патент EP 808850 предлагает способ сокращения уровня выделяемого запаха из олефиновых полимеров, полученных с помощью металлоценового катализатора в процессе газовой полимеризации. Согласно указанию этого патента, лиганды, имеющие циклопентадиенильный скелет, являются источниками распространения запаха, и они могут быть эффективно удалены способом, включающим стадию контактирования полиолефина с реагентом, разлагающим лиганд, таким как вода или спирт, для разложения остаточных лигандов в полиолефине, и затем стадию удаления разрушенных лигандов путем нагревания названного полиолефина.

Патент EP 1348721 относится к сополимеризации этилена для получения этиленового сополимера, имеющего низкое содержание компонентов, которые могли бы распространять запах, или компонентов, которые могли бы изменять вкус пищевых продуктов. Представленный способ включает газовую полимеризацию с помощью металлоценового катализатора в реакторе с псевдооживленным слоем, с насыщенным алифатическим углеводородом, присутствующим в реакторе в концентрации от 2 до 30 мол.%. Порошок сополимера, извлекаемый из реактора, затем вводят в стадию разложения лиганда путем контактирования полиолефина с водой, кислородом или спиртами, и затем в стадию удаления лиганда путем нагревания названного сополимера.

Патент США 6218504 относится к способу дезодорирования полиолефинов и также к применению дезодорированных полиолефиновых гранул для производства полимерных формованных изделий с низким негативным влиянием на вкус и на запах. Процесс включает применение специфической установки, в которой газообразная смесь водяного пара и воздуха, или газообразная смесь водяного пара и азота, или, альтернативно, чистый водяной пар, пропускается вокруг полиолефиновых гранул при температуре предпочтительно в диапазоне от 90°C до 130°C, при количестве водяного пара от 0,3 до 2,0 кг на кг полиолефиновых гранул.

Патент США 5376742 представляет регенерацию непрореагировавших мономеров из полимерного продукта, выходящего из реактора с псевдооживленным слоем, и использование таких регенерированных газов для вымывания непрореагировавших мономеров из полимерного продукта. Этилен подвергается каталитической сополимеризации с C₃-C₈-олефином в реакторе с псевдооживленным слоем в присутствии азота в качестве разбавителя реакционной смеси. Полученный этиленовый сополимер в противоточном режиме контактирует с газовым потоком, включающим главным образом этилен и азот, для получения сополимера, имеющего пониженное содержание непрореагировавших мономеров. Названный газовый поток, включающий главным образом этилен и азот, образуется при охлаждении смеси реакционных газов, которое вызывает частичную конденсацию непрореагировавших

С₃-С₈-олефиновых сомономеров и одновременное формирование газового потока, обогащенного этиленом и азотом. Недостаток, связанный с использованием газового потока, включающего главной частью этилен, в качестве газообразного
5 вымывающего средства для дегазирования полимера, состоит в возможности дальнейшей реакции все еще активного полимерного порошка, присутствующего внутри резервуара для дегазирования. Если допустить протекание таковой, то это может привести к образованию агломератов в резервуаре для дегазирования и изменению физических свойств порошка.

10 Описание к патентной заявке WO 03/011920 направлено на решение вышеупомянутой проблемы путем удаления по существу всех мономеров, например этилена, из газового потока до его использования в резервуаре для дегазирования. Согласно указаниям этого патента газовый поток, выходящий из реактора, перед его
15 использованием в качестве вымывающего средства в резервуаре для дегазирования пропускается в первую регенерационную установку для удаления тяжелых углеводородов, типично таковых, включающих от 5 до 8 атомов углерода, которые, в частности, применяются в производстве линейного полиэтилена низкой плотности (LLDPE). После удаления тяжелых углеводородов, проведенного,
20 например, путем вымораживания, газовый поток пропускается в установку регенерации этилена, чтобы дегазирующий поток, поступающий в резервуар для дегазирования, был преимущественно обогащен азотом и по существу не содержал этилена и сомономеров, тем самым уменьшая опасность дальнейшей неконтролируемой полимеризации внутри резервуара для дегазирования.
25 Недостатком этого способа является то, что газ непосредственно отбирается из рециркуляционного трубопровода для реакционного газа, ведущего к реактору, и возвращается в него после дегазирования. Поэтому цикл дегазирования в высокой степени зависит от условий, в особенности от давления, в реакторе.

30 Патент EP 683176 относится к способу непрерывного производства этиленовых (со)полимеров путем газофазной каталитической сополимеризации в процессе, ведущем к снижению количества нежелательных летучих органических соединений в полученных этиленовых сополимерах. После переноса потока, выходящего из реактора, в зону сбрасывания давления для выполнения первичного отделения
35 твердой фазы от газовой фазы твердую фазу подвергают многостадийному процессу вымывания с помощью (1) по меньшей мере одной недезактивирующей промывки газовой смесью, которая по существу не содержит никакого каталитического яда для остатков активного катализатора, и затем (2) дезактивирующей промывки
40 газообразной смесью азота, воды и кислорода.

Газовая смесь, применяемая для проведения вышеупомянутой недезактивирующей промывки (1), может быть выбрана из азота, газообразной реакционной смеси и
одного или более компонентов названной газообразной реакционной смеси, предпочтительно смешанного(-ных) с азотом. Предпочтительным является
45 использование газовой смеси, циркулирующей в полимеризационном реакторе. Газовая смесь, употребляемая для проведения дезактивирующей промывки (2), главным образом содержит азот и очень малые количества воды или кислорода. Вода применяется в количестве от 50 до 4000 миллионных долей по весу относительно
50 промываемого сополимера. Кислород употребляется в количестве от 5 до 1000 миллионных долей по весу относительно промываемого сополимера. Соответственно этому, благодаря такому скудному количеству, вода или кислород по существу выполняют дезактивирующее действие на остатки катализатора в этиленовом

сополимере, в то время как азот является только вымывающим средством для снижения содержания летучих органических соединений в полиолефине. Процесс согласно патенту ЕР 683176 представляет собой двухстадийное вымывание, которое требует применения больших количеств азота: этот способ является очень
5 дорогостоящим, поскольку большие количества азота должны быть нагреты до высокой температуры для обеспечения эффективности вымывания. В частности, способ, описанный в этом патенте, является в особенности обременительным в плане накладных расходов для всех процессов газофазной полимеризации, проводимых в
10 отсутствие N_2 и с использованием насыщенного алифатического углеводорода в качестве инертного разбавителя полимеризационной смеси.

Было бы желательным преодолеть недостатки, связанные с применением непрореагировавших мономеров и/или азота в дегазировании полимера, когда
15 требуется высокая эффективность удаления олигомеров и углеводородов из полиолефиновых гранул.

Заявитель считает, что нашел способ существенно сократить распространение запаха из полимерных гранул, полученных газофазной полимеризацией, который вызван присутствием насыщенного алифатического углеводорода.

Поэтому целью настоящего изобретения является способ выполнения чистовой
20 обработки полиолефинов, полученных газофазной каталитической полимеризацией одного или более α -олефинов в присутствии разбавителя полимеризационной смеси, выбранного из C_3 - C_5 -алкана, в котором полиолефиновые гранулы, выводимые из газофазного реактора, подвергаются обработке на:

(1) первой стадии дегазирования, на которой указанный полиолефин в
25 противоточном режиме контактирует с газовым потоком, содержащим по меньшей мере 85 мол.% вымывающего реагента, выбранного из C_3 - C_5 -алкана, причем указанный газовый поток непрерывно извлекается из секции регенерации мономера
30 полимеризационной установки;

(2) второй стадии дегазирования, на которой указанный полиолефин в противоточном режиме контактирует с водяным паром, при количестве водяного пара, варьирующем от 10 до 200 кг на 1000 кг полиолефина.

Целью настоящего изобретения является достижение весьма эффективного
35 удаления олигомеров и тех тяжелых углеводородов, присутствующих в полиолефиновых гранулах, выведенных из реактора для газофазной полимеризации, и ответственных за распространение запаха. В частности, целью настоящего изобретения является снижение общей весовой концентрации олигомеров и
40 углеводородов, более тяжелых, чем C_5 (то есть, с числом атомов углерода более 5), в дегазированном полиолефине, до значения менее чем 50 миллионных долей по весу, чтобы полиолефин мог быть успешно использован для изготовления пластмассовых изделий, используемых в пищевой и фармацевтической промышленности, без возникновения неприятных проблем распространения скверного запаха.

Олигомеры представляют собой органические соединения, всегда присутствующие
45 в качестве побочного продукта реакции полимеризации. Олигомер может быть также определен как полимер с низкой молекулярной массой, в котором число повторяющихся структурных единиц составляет приблизительно между 3 и 15.

50 Реактор для газофазной полимеризации может быть газофазным реактором любого типа, например либо газофазным реактором с псевдооживленным слоем, либо газофазным реактором с перемешиванием. Для целей способа согласно изобретению важно, что большая часть реакционной текучей среды находится в газообразном

состоянии, и полимер находится в виде частиц. Кроме того, может быть успешно применена установка газофазной полимеризации, имеющая две различающиеся взаимосвязанные зоны полимеризации, как описано в патентах EP 782587 и EP 1012195.

5 Выгрузка из реактора выполняется с помощью градиента давления, как правило, имеющего место между реактором и расположенным ниже по потоку резервуаром для дегазирования. Отделение полимерных частиц, выведенных из реактора, от основной части выводимого газа может быть проведено вместе с дегазированием полимерных
10 частиц или отдельно от такового, либо в плане времени, либо в плане местоположения. Например, отделение твердых частиц от газа может быть проведено в первом резервуаре, и вымывание с помощью газового потока, содержащего по меньшей мере 85 мол.% C₃-C₅-алкана, может быть проведено в последующем втором резервуаре. В качестве альтернативы, в случае периодической выгрузки, основная
15 часть реакционного газа может быть сначала отделена от частиц, и дегазирование полимера может быть затем проведено в том же самом резервуаре. Однако отделение полимера от основной части выводимого газа и дегазирование полимера предпочтительно проводятся одновременно и/или в одном и том же месте. Обе
20 названные технологические стадии предпочтительно проводятся непосредственно после выгрузки полиолефина из реактора в одном резервуаре для дегазирования.

Положительные результаты настоящего изобретения в плане сокращения распространения запаха достигаются путем подвергания полиолефиновых гранул, выводимых из реактора для газофазной полимеризации, двухстадийной обработке
25 вымывания с помощью двух различных вымывающих реагентов. Первый вымывающий реагент выбирается из C₃-C₅-алкана, тогда как второй таковой представляет собой водяной пар.

Первая стадия дегазирования (1) согласно изобретению проводится в первом
30 резервуаре для дегазирования ниже по потоку относительно полимеризационного реактора: полиолефиновые гранулы вводятся в верхнюю часть названного резервуара и падают вниз под действием силы тяжести, контактируя в противотоке с газовым потоком, вводимым в донной части резервуара для дегазирования. Названный
35 газовый поток содержит по меньшей мере 85 мол.%, предпочтительно более чем 95 мол.% вымывающего реагента, выбранного из C₃-C₅-алкана или смеси таковых. Предпочтительно названный вымывающий реагент представляет собой тот же самый C₃-C₅-алкан, который используется в качестве разбавителя полимеризационной смеси в реакторе для газофазной полимеризации.

40 Для обеспечения количества названного C₃-C₅-алкана, достаточного для дегазирования полиолефина, содержание названного алкана в реакционном газе должно составлять 30 мол.% или более. В качестве альтернативы, дополнительный трубопровод с пополняющим количеством алкана может быть предусмотрен выше по
45 потоку относительно резервуара для дегазирования, но это является менее полезным.

Применение C₃-C₅-алкана вместо азота в качестве разбавителя полимеризационной смеси является в особенности благоприятным. Когда азот полностью заменяется алифатическим углеводородом, доводится до максимума удельная теплоемкость
50 рециркуляционного газа, в результате чего объемный расход рециркуляционного газа, необходимый для отведения теплоты полимеризации, может быть сведен к минимуму. Соответственно этому, возможно изготовление периферического оборудования, такого как компрессоры, теплообменники, трубопровод для рециркуляционного газа и т.д., с уменьшенными размерами, или повышение объема производства полимера.

Отведение теплоты из газофазного реактора может быть проведено путем циркуляции реакционного газа в неконденсационном режиме. Также может быть полезным частичное конденсирование реакционного газа и рециркуляция конденсата вместе с неконденсированным газом, чтобы полимеризационный реактор работал в конденсационном режиме.

Предпочтительно в качестве разбавителя полимеризационной смеси и вымывающего реагента в способе согласно настоящему изобретению применяется пропан, в особенности в случае (со)полимеризации этилена.

В результате вымывания, действующего в газовом потоке, содержащем C_3 - C_5 -алкан, дегазированный полиолефин непрерывно выводится из донной части резервуара для дегазирования, причем общее содержание олигомеров и углеводородов, более тяжелых, чем выбранный вымывающий реагент, снижается по меньшей мере до 2000 миллионных долей по весу.

Из верхней части резервуара для дегазирования получается газовая смесь, обогащенная непрореагировавшими мономерами, сомономерами, олигомерами и тяжелыми углеводородами. Названная газовая смесь, выдуваемая из верхней части резервуара для дегазирования, направляется в секцию регенерации мономера полимеризационной установки для проведения разделения газового потока, содержащего по меньшей мере 85 мол.% выбранного C_3 - C_5 -алкана. Это означает, что, в отличие от некоторых прототипных способов, газовый поток, употребляемый в качестве вымывающего реагента в настоящем изобретении, не отбирается из трубопровода для рециркуляционного газа газофазного реактора, но, напротив, непрерывно получается как поток, выведенный и отделенный из секции регенерации мономера в полимеризационной установке. Названный газовый поток, содержащий по меньшей мере 85 мол.% C_3 - C_5 -алкана, может быть получен с помощью ряда последовательных стадий очистки, выполняемых с целью отделения названного C_3 - C_5 -алкана от основного олефинового мономера, необязательных сомономеров, олигомеров и всех прочих насыщенных алифатических углеводородов.

В секции регенерации мономера для отделения C_3 - C_5 -алкана используются общеупотребительные методы разделения. Примеры способов разделения, которые могут быть использованы, представляют собой разделение путем дистилляции или с помощью мембран с селективной проницаемостью, без ограничения таковыми области изобретения. Скорее, возможно использование любой разделительной установки для достижения преимуществ способа согласно изобретению, при условии, что может быть достигнута чистота согласно изобретению (выше чем 85 мол.%) C_3 - C_5 -алкана в вымывающем потоке стадии (1). Предпочтение отдается разделению путем дистилляции.

Как непрореагировавшие мономеры, так и насыщенные алифатические углеводороды с числом атомов углерода более чем в выбранном C_3 - C_5 -алкане могут быть удалены с использованием ректификационной колонны, подходящей проницаемой мембраны, технологии короткоциклового безнагревного адсорбционного разделения при переменном давлении (PSA), вымораживания или других пригодных способов разделения. Среди этих компонентов в особенности 1-гексен может присутствовать в газовой смеси, выводимой из верхней части резервуара для дегазирования. Если удаление вышеупомянутых мономеров и углеводородов производится путем вымораживания, они могут быть в жидком виде возвращены в трубопровод для рециркуляционного газа полимеризационного реактора с помощью насоса. Если удаление вышеназванных мономеров и углеводородов выполняется с

помощью проницаемой мембраны, эти соединения возвращаются в виде газового потока в трубопровод для рециркуляционного газа полимеризационного реактора.

Непрореагировавшие мономеры и насыщенные алифатические углеводороды с числом атомов углерода менее чем выбранный C_3 - C_5 -алкан, такие как этилен, этан и/или пропилен, могут быть удалены из газовой смеси, выдуваемой из верхней части резервуара для дегазирования, с помощью методов разделения, подобных таковым, применяемым для тяжелых углеводородов, то есть с использованием подходящей мембраны, ректификационной колонны и т.д.

Согласно предпочтительному варианту осуществления изобретения, в первой разделительной установке, сконфигурованной как ректификационная колонна, низкокипящая фракция, содержащая насыщенные и ненасыщенные углеводороды с числом атомов углерода C_n менее чем таковое для выбранного C_3 - C_5 -алкана, отделяется и направляется с верхней части названной ректификационной колонны в трубопровод для рециркуляционного газа реактора.

Высококипящая фракция из донной части первой разделительной колонны обогащается выбранным C_3 - C_5 -алканом, олигомерами, непрореагировавшими мономерами и углеводородами с числом атомов углерода C_n , большим, чем таковое для выбранного C_3 - C_5 -алкана. Эта высококипящая фракция подается во вторую разделительную установку, сконфигурованную в виде ректификационной колонны. Названная вторая ректификационная колонна работает таким образом, что газовая смесь, содержащая по меньшей мере 85 мол.% выбранного C_3 - C_5 -алкана, образуется в верхней части колонны, тогда как все более тяжелые углеводороды находятся в донной части колонны и могут быть выведены оттуда. Газовый поток, выходящий из верхней части названной второй ректификационной колонны, непрерывно подается на первую стадию вымывания (1) согласно изобретению в донную часть резервуара для дегазирования.

В альтернативном варианте осуществления порядок действия ректификационных колонн может быть обращен. Первая колонна работает таким образом, что высококипящая фракция, содержащая 1-олефины и насыщенные углеводороды с числом C_n выше, чем таковое для выбранного C_3 - C_5 -алкана, отделяется в виде донного продукта колонны. С другой стороны, низкокипящая фракция, содержащая выбранный C_3 - C_5 -алкан и все низшие углеводороды, может быть получена в верхней части названной колонны. Вследствие этого указанная низкокипящая фракция может быть подана во вторую разделительную колонну для проведения дальнейшего отделения вымывающего реагента (C_3 - C_5 -алкана) от водорода и низших углеводородов, таких как этилен, этан.

Поскольку цикл дегазирования является частью секции регенерации мономера и не связан непосредственно с трубопроводом для рециркуляционного газа полимеризационного реактора, давление в цикле дегазирования может быть отрегулировано до более высоких значений, чем давление, существующее в полимеризационном реакторе. Это представляет собой еще одно преимущество способа согласно настоящему изобретению.

Температура на первой стадии дегазирования (1) может быть отрегулирована от 60 до 120°C, тогда как давление может варьировать в диапазоне от 0,1 до 0,4 МПа, предпочтительно от 0,15 до 0,35 МПа.

Время пребывания полимера в первом резервуаре для дегазирования составляют от 10 минут до 6 часов, предпочтительно от 60 минут до 3 часов.

На первой стадии дегазирования полиолефин освобождается от большей части газа,

захваченного им при действии вымывающего реагента, C_3 - C_5 -алкана. Как было сказано, присутствие в полиолефине олигомеров, насыщенных и ненасыщенных углеводородов с более чем 5 атомами углерода, например таких, как 1-гексен и гексан, отвечает за распространение скверного запаха. На выходе с первой стадии дегазирования общее содержание этих компонентов, адсорбированных на частицах полимера, снижается до уровня менее чем 2000 миллионных долей по весу. Конечно, C_3 - C_5 -алкан, используемый в качестве вымывающего реагента, остается адсорбированным на частицах полимера.

Дегазированный полимер затем извлекается из резервуара для дегазирования с помощью роторных питателей и транспортируется на вторую стадию дегазирования (2) согласно настоящему изобретению, где полиолефин в противотоке контактирует с водяным паром, выступающим в качестве вымывающего средства. Полиолефиновые гранулы вводятся в верхнюю часть второго резервуара для дегазирования и падают вниз под действием силы тяжести, контактируя в противотоке с потоком водяного пара, вводимого в донную часть резервуара для дегазирования.

Водяной пар используется для этой цели в количестве от 10 до 200 кг на 1000 кг обрабатываемого полиолефина. Это относительно большое количество говорит о том, что водяной пар выполняет не только функцию дезактивирования компонентов катализатора, в частности алюминийорганических соединений каталитической системы, но также функцию удаления из полиолефиновых гранул адсорбированного пропана и, прежде всего, тех дурнопахнущих компонентов, то есть олигомеров и тяжелых углеводородов, неполностью удаленных и вымытых во время первой стадии дегазирования.

Водяной пар вводится в донную часть резервуара для дегазирования и выводится из верхней части резервуара, будучи обогащенным пропаном, олигомерами и тяжелыми органическими соединениями. Температура на второй стадии дегазирования находится в диапазоне от 80 до 120°C, предпочтительно 95-110°C. Давление может варьировать от 0,1 до 0,35 МПа, предпочтительно от 0,12 до 0,25 МПа.

Время пребывания полимера на второй стадии дегазирования составляет от 10 минут до 4 часов, предпочтительно от 90 минут до 3 часов.

На выходе из второго резервуара для дегазирования общее количество олигомеров и углеводородов, адсорбированных на полимерных частицах, снижается до значения менее чем 50 миллионных долей, предпочтительно менее чем 20 миллионных долей по весу.

Водяной пар частично конденсируется при контакте с полиолефиновым порошком, так что из донной части второго резервуара для дегазирования выгружаются влажные полиолефиновые частицы. Вследствие этого должна проводиться стадия сушки ниже по потоку относительно стадии дегазирования, чтобы удалить воду из полиолефиновых частиц. Для удаления воды из полимера предпочтительно используется горячий азот.

Согласно предпочтительному варианту осуществления сушку полимерного порошка проводят первоначально в трубопроводе, соединяющем второй резервуар для дегазирования с бункером-хранилищем, и затем внутри названного бункера-хранилища с помощью горячего азота в замкнутом контуре. Поток горячего азота при температуре в диапазоне от 60 до 120°C используется для транспортирования полимерных частиц из второго резервуара для дегазирования в вышеупомянутый бункер-хранилище, тем самым проводя первое предварительное высушивание полимера. Высушивание полимера затем эффективно завершается контактированием

полиолефина в противотоке с горячим азотом внутри бункера-хранилища. Горячий чистый азот подается в донную часть бункера-хранилища, и поток азота, обогащенный водяным паром, выводится из верхней части бункера. Названный загрязненный поток азота подвергается сжатию и последующему охлаждению для конденсирования воды, и после того, как паровой конденсат был отделен в жидкостном сепараторе, очищенный азот нагревается в теплообменнике до надлежащей температуры и опять повторно вводится в донную часть бункера-хранилища, тем самым формируя замкнутый контур горячего азота. Часть этого очищенного и нагретого азота используется в качестве газа-носителя для транспортирования полиолефина, выгружаемого в этот момент из второго резервуара для дегазирования.

Высушенный полиолефин, выгруженный из бункера-хранилища, готов к последующей экструзии для изготовления изделий, пригодных для употребления в пищевой и фармацевтической промышленности, благодаря предельно низкому содержанию органических соединений, ответственных за распространение скверного запаха.

Согласно изобретению, измерение содержания олигомеров и углеводов в дегазированном полиолефине выполняется с помощью экстракционного метода "static headspace" (статический метод анализа равновесного пара). Поскольку 1-гексен представляет собой одно из органических соединений, распространяющих скверный запах, будучи адсорбированными на полимерных частицах, способ согласно настоящему изобретению является в особенности преимущественным для применения при сополимеризации этилена с другими 1-олефинами, в частности 1-гексеном, в которой этилен подвергается сополимеризации в присутствии катализатора в газофазном реакторе с образованием полимерных частиц, и полимеризация проводится в присутствии пропана в качестве инертного разбавителя полимеризационной смеси.

Поэтому, согласно предпочтительному варианту осуществления изобретения, предлагается способ выполнения чистовой обработки полиолефинов, полученных газофазной каталитической полимеризацией этилена с дальнейшими 1-олефинами в присутствии пропана в качестве разбавителя полимеризационной смеси, в котором полиолефиновые гранулы, выводимые из газофазного реактора, подвергаются обработке на:

(1) первой стадии дегазирования, на которой указанный полиолефин в противоточном режиме контактирует с газовым потоком, содержащим по меньшей мере 85 мол.% пропана в качестве вымывающего реагента, причем указанный газовый поток непрерывно извлекается из секции регенерации мономера полимеризационной установки;

(2) второй стадии дегазирования, на которой указанный полиолефин в противоточном режиме контактирует с водяным паром, при количестве водяного пара, варьирующем от 10 до 200 кг на 1000 кг полиолефина.

Изобретение иллюстрируется ниже с помощью чертежей, приведенных в качестве примера, показывающих газофазный реактор с псевдооживленным слоем, используемый для сополимеризации этилена с 1-гексеном, без ограничения им изобретения.

Фиг.1 показывает блок-схему полимеризационной установки согласно предпочтительному варианту осуществления изобретения, включающей газофазный реактор 1 с псевдооживленным слоем, где псевдооживленный слой из полимерных

частиц поддерживается во взвешенном состоянии в газовой фазе с помощью восходящего газового потока. Скорость восходящего реакционного газа должна быть достаточно высокой для оживления смешанного слоя полимерных частиц и, во-вторых, для эффективного отведения теплоты полимеризации.

Газораспределительная перегородка располагается в донной части псевдооживленного слоя полимера. Наверху цилиндрическая часть реактора обычно примыкает к расширенной зоне отделения, которая сокращает вынос твердых частиц из реактора 1. Реакционный газ покидает реактор 1 на верхнем конце зоны отделения и передается в трубопровод рециркуляционного газа 2 через циклон 3, предназначенный для отделения мелкодисперсных частиц, увлекаемых с газом. Рециркуляционный газ по трубопроводу 2 транспортируется к компрессору 4 и затем к теплообменнику 5, в котором рециркуляционный газ охлаждается при возвращении в реактор 1. Рециркуляционный газ, если это уместно, может быть охлажден до температуры ниже точки росы газовой смеси в теплообменнике 5 так, чтобы реактор 1 с псевдооживленным слоем работал в конденсационном режиме.

Когда установка используется для полимеризации этилена, циркулирующий реакционный газ (рециркуляционный газ) включает смесь этилена, если желательно, регулятора молекулярной массы, такого как водород, пропан и/или прочих насыщенных углеводородов, таких как этан, бутан, изопентан. В дополнение, в зависимости от катализатора, могут быть использованы также дополнительные добавки и вспомогательные компоненты, такие как металлалкилы, антистатики, каталитические яды и т.д. Более того, реакционный газ может дополнительно включать C_3 - C_8 -1-олефины, такие как пропилен, 1-бутен, 1-пентен, 2-метилпентен, 1-гексен, 1-гептен и 1-октен, в качестве сомономеров. Предпочтение отдается процессу, в котором этилен подвергается сополимеризации с 1-гексеном или 1-бутином. Для обеспечения постоянных реакционных условий компоненты реакционного газа могут подаваться в газофазный реактор с псевдооживленным слоем либо непосредственно, либо посредством циркулирующего реакционного газа. На Фиг.1 свежие мономеры, сомономер и пропан в качестве инертного разбавителя полимеризационной смеси подаются в реактор 1 с псевдооживленным слоем по одному или более питающим трубопроводам 6, объединяющимся в трубопровод 2 для рециркуляционного газа.

Производительность газофазного реактора 1 с псевдооживленным слоем, как известно, ограничивается охлаждающей способностью циркулирующего реакционного газа. Охлаждающая способность зависит не только от теплоемкости, то есть химического состава реакционного газа, но также, среди всего прочего, и от давления реакционного газа или от давления, при котором проводится (со)полимеризация. Здесь в общем рекомендуется работать при давлениях от 0,1 до 10 МПа, предпочтительно от 1 до 8 МПа, в особенности предпочтительно от 1,5 до 5 МПа. Охлаждающая способность также зависит от температуры реактора, при которой проводится (со)полимеризация в псевдооживленном слое. Для целей способа согласно изобретению является преимущественным работать при температурах от 50 до 125°C, предпочтительно от 70 до 120°C, причем температуры в верхней части этого диапазона предпочтительно устанавливаются для сополимеров с относительно высокой плотностью, и температуры из нижней части этого диапазона предпочтительно регулируются для сополимеров с относительно низкой плотностью.

Катализатор или катализаторы вводятся(вводятся) в псевдооживленный слой полимера через одно или более дозирующих устройств 7 для катализаторов. В качестве катализаторов возможно применение всех известных типов катализатора,

которые пригодны для полимеризации олефинов. Особо могут быть упомянуты катализаторы Циглера, катализаторы Филиппса на основе хрома и односайтовые ("single-site") катализаторы, в частности металлоценовые катализаторы, но без ограничения таковыми. Для целей настоящего изобретения односайтовые катализаторы включают, в отличие от хромовых катализаторов и катализаторов Циглера-Натта, по меньшей мере одно определенное металлоорганическое соединение переходного металла и обычно другие активирующие соединения, и, если уместно, носитель и также прочие добавки и вспомогательные компоненты.

Катализаторы могут быть совместно иммобилизованы на носителе или могут быть дозированы в реактор по отдельности.

В зависимости от используемого катализатора полимерные частицы обычно имеют средний размер от нескольких сотен до нескольких тысяч микрон (мкм). В случае хромовых катализаторов частицы имеют средний размер от около 400 до 600 мкм, и в случае катализаторов Циглера средний размер частиц составляет около 900-3000 мкм.

Полимерные частицы выводятся из реактора 1 через один или более выпускных трубопроводов 8. Продукт может выводиться непрерывно или периодически, причем предпочтительно непрерывное выведение. Согласно первой стадии способа согласно изобретению, выведенный полимерный порошок вводится в верхнюю часть резервуара для дегазирования 9 и падает вниз под действием силы тяжести, контактируя в противотоке с газовым потоком, вводимым в донную часть резервуара для дегазирования 9. Согласно изобретению, названный газовый поток содержит по меньшей мере 85 мол.% C_3 - C_5 -алкана. В предпочтительном варианте осуществления, показанном на Фиг.1, названный алкан представляет собой пропан, который также используется в качестве разбавителя полимеризационной смеси в газофазном реакторе 1 с псевдоожиженным слоем.

Полимер освобождается от основной части газа, адсорбированного на нем, в резервуаре для дегазирования 9. Дегазирование с помощью газового потока, содержащего по меньшей мере 85% пропана, снижает остаточное содержание 1-олефинов, таких как 1-гексен, и относительно нелетучих инертных газов, например гексана, адсорбированных на полимерных частицах. Дегазированные полимерные частицы затем выводятся из резервуара для дегазирования 9 с помощью роторных питателей 10 и транспортируются на вторую стадию дегазирования согласно изобретению, проводимую с использованием водяного пара.

Для предотвращения прорыва водяного пара обратно из второго резервуара для дегазирования 11 в резервуар для дегазирования 9 между двумя роторными питателями 10 может быть расположен последующий трубопровод 16b, подводящий газовый поток, содержащий пропан, тем самым действующий как барьерный газ.

Газ, который был освобожден от полимерных частиц в резервуаре для дегазирования 9, который обычно содержит значительные количества увлеченной тонкодисперсной пыли, пропускается через фильтр для рециркуляционного газа 12, в котором газ почти полностью освобождается от тонкой пыли. Очищенный газ охлаждается в теплообменнике 13 и сжимается в компрессоре 14 перед подверганием двухстадийному разделению путем дистилляции.

В первой разделительной установке, скомпонованной в виде разделительной колонны 15, низкокипящая фракция, содержащая этилен, предпочтительно состоящая по существу из этилена, этана, пропана и, возможно, прочих низкокипящих компонентов рециркуляционного газа, типа водорода, отделяется и направляется из верхней части колонны 15 через газозовратный трубопровод 17a в трубопровод для

рециркуляционного газа 2. Этим обеспечивается сведение к минимуму потерь этилена через систему выгрузки, поскольку этилен возвращается в полимеризационный контур.

Чтобы избежать накопления в контуре этана, который присутствует в потоке свежего этилена и/или образуется в качестве побочного продукта во время полимеризации, этан стравливается через трубопровод удаления этана 17b. Выводимый этан может быть подан непосредственно как сырье для крекинг-установки. Вместе с этаном далее могут быть удалены нежелательные побочные продукты, в противном случае накапливающиеся в контуре.

Донные продукты из первой разделительной колонны 15, которые обогащены относительно высококипящими углеводородами, состоящие по существу из пропана, других 1-олефинов и насыщенных углеводородов, подаются через соединительный трубопровод 18 во вторую разделительную установку, сконфигурованную как разделительная колонна 19. По существу чистый пропан получается на верху этой второй разделительной колонны 19, тогда как все более тяжелые углеводороды собираются в донной части. Колонна сконструирована таким образом, что содержание высших углеводородов, таких как 1-гексен, 1-бутен или н-гексан, составляет предпочтительно менее чем 0,1 мол.%, и содержание этилена составляет менее чем 1 мол.%.

В альтернативном варианте осуществления, не показанном на фиг. 1, разделительные колонны могут быть поменены местами. В этом варианте высококипящая фракция, содержащая другие 1-олефины и алканы, имеющие от 4 до 12 атомов углерода, отделяется в первой стадии, и после этого верхний продукт (дистиллят) разделяется на чистую пропановую фракцию и низкокипящую фракцию, содержащую этилен и этан.

Конструкция колонн в общем известна квалифицированным специалистам в этой области технологии. В частности, количество полученного пропана может быть отрегулировано простым способом корректирования мощности испарителя второй разделительной колонны или с помощью вентиля, размещенного между второй ректификационной колонной 19 и резервуаром для дегазирования 9. Чистоту пропана в отношении этилена можно регулировать, корректируя производительность испарителя первой колонны, тогда как содержание высших углеводородов в пропане корректируется настройкой флегмового числа второй разделительной колонны 19. Температура донного продукта во второй разделительной колонне 19 должна быть ниже 120°C, чтобы обеспечить использование водяного пара низкого давления в качестве нагревательной среды и избежать продолжения реакции с 1-олефинами.

Пропан, который был очищен этим путем, направляется через пропановый трубопровод 20 в теплообменник 21, нагретый до температуры, которая ниже температуры размягчения полимера на величину от 5 до 20°C, предпочтительно примерно до 100°C, и затем подается в резервуар для дегазирования 9 через трубопровод 16a. В резервуаре для дегазирования 9 проводится первичное дегазирование полимерных частиц и замыкается контур вымывания.

Низкое содержание гексена в газовом потоке, содержащем пропан, обеспечивает дегазирование полимера до низкого остаточного содержания гексена, тем самым снижая опасность распространения запаха от дегазированного этиленового сополимера. Низкое содержание этилена в газовом потоке, содержащем пропан, предотвращает сколько-нибудь существенную последующую полимеризацию и тем самым образование олигомеров (гелей). Такие гели весьма ухудшают качество в особенности пленочных продуктов.

Применение пропана, используемого для отведения теплоты полимеризации, в качестве инертного газа для дегазирования полимера также делает возможным достижение высокой степени регенерации как этилена, так и дегазирующего средства, что является преимущественным как с экономической точки зрения, так и по экологическим соображениям. Более того, пропан имеет существенно более высокую теплоемкость, чем азот, что усиливает теплоперенос.

Донные продукты из второй разделительной колонны 19, обогащенные 1-гексеном и любым гексаном, направляются(-ются) по трубопроводу 22 в трубопровод для рециркуляционного газа 2 и таким образом рециркуляционно возвращаются в реактор 1. Небольшие потери пропана, которые происходят, несмотря на применение способа согласно изобретению, компенсируются введением надлежащих количеств свежего пропана в трубопровод для рециркуляционного газа 2 через трубопровод 6. Альтернативно, в особенности при использовании катализатора Циглера, источник пропана может быть тем же, что и используемый для приготовления катализатора и/или для подачи катализатора.

Тонкодисперсная пыль, отделенная от реакционного газа в циклоне 3, преимущественно добавляется к продукту в резервуаре для дегазирования 9 или, альтернативно, подается обратно в реактор 1.

Полиолефиновые гранулы, выведенные из резервуара для дегазирования 9 с помощью роторных питателей 10, направляются во второй резервуар для дегазирования 11, в котором полиолефиновые частицы падают вниз под действием силы тяжести, контактируя в противотоке с потоком водяного пара, вводимым через трубопровод 22 в донную часть резервуара для дегазирования 11.

Водяной пар, обогащенный пропаном, олигомерами и тяжелыми органическими соединениями, выводится через трубопровод 24 из верхней части резервуара для дегазирования 11. Водяной пар может быть сконденсирован путем охлаждения, тем самым формируя поток углеводородов, который может быть утилизирован как отходящий газ.

Водяной пар частично конденсируется при контакте с полиолефиновыми гранулами, так что из донной части второго резервуара для дегазирования 11 через трубопровод 25 выводится влажный полиолефин.

Поток горячего азота, выходящий из трубопровода 26, используется для транспортирования полимерного порошка через трубопровод 25, соединяющий второй резервуар для дегазирования 11 с бункером-хранилищем 27, тем самым проводя первое грубое высушивание полиолефина. В бункере-хранилище 27 полимер в противотоке контактирует с потоком горячего азота, который вводится через трубопровод 28 в донной части бункера-хранилища 27. Из верхней части бункера-хранилища 27 получается поток азота, обогащенный водяным паром, который подвергается сжатию в компрессоре 29 и затем охлаждению в теплообменнике 30 для конденсирования водяного пара. Сконденсированный водяной пар отделяется в жидкостном осадителе 31, в то время как очищенный азот нагревается в теплообменнике 32 до надлежащей температуры и опять повторно вводится через трубопровод 28 в донную часть бункера-хранилища 27, тем самым формируя замкнутый контур горячего азота. Часть очищенного азота подается в трубопровод 26 для поступления в зону выпуска второго резервуара для дегазирования 11. Высушенный полиолефин, выводимый из бункера-хранилища 27, затем подвергается экструзии.

Можно подчеркнуть, что конкретный вариант осуществления, описанный на Фиг.1,

предназначен только для иллюстрации изобретения и не является ограничением. В частности, способ согласно изобретению для дезодорирования полиолефиновых гранул может быть также успешно использован не только для полимеризации этилена, но также для газофазной полимеризации прочих альфа-олефинов, пока
 5 вымывающий реагент первой стадии дегазирования выбирается из C₃-C₅-алкана, и водяной пар применяется в качестве вымывающего средства во второй стадии дегазирования.

Нижеследующие примеры будут далее иллюстрировать настоящее изобретение без
 10 ограничения его области.

ПРИМЕРЫ

Охарактеризование

Индекс расплава Е (МІЕ): согласно стандарту ASTM-D 1238 (190°C/2,16 кг)

Плотность (без отжига): согласно стандарту ASTM-D 792

Измерение содержания летучих органических соединений в полученных (со)полимерах: выполняется согласно экстракционному методу "static headspace" (статический метод анализа равновесного пара).
 15

Этот метод состоит в нагревании образца (со)полимера весом 4 г в печи до
 20 температуры 130°C в течение 60 минут. Часть газовой фазы, выделяющейся из образца полимера, затем впрыскивается в прибор, составленный газовым хроматографом и масс-спектрометром (GC-MS), Agilent 6890-5973N, для обнаружения различных органических соединений.

Результаты измерения летучих органических соединений, ответственных за
 25 распространение скверного запаха, то есть органических соединений, содержащих более 5 атомов углерода, выражаются в микрограммах на грамм (со)полимера, то есть в частях на миллион (миллионных долях) по весу.

ПРИМЕР 1

Условия полимеризации

Получение линейного полиэтилена низкой плотности (LLDPE) с использованием 1-гексена в качестве сомономера проводят в реакторе с псевдоожиженным слоем, как
 30 показано на Фиг.1.

В качестве катализатора полимеризации используют катализатор Циглера-Натта, включающий:
 35

- титановый твердый каталитический компонент, приготовленный по методике, описанной в патентной заявке WO 04/106388, Пример 1, согласно которой в качестве внутреннего донорного соединения используют этилацетат;

- 40 - смесь триизобутилалюминия (TIBAL) и хлорида диэтилалюминия (DEAC) в весовом соотношении 7:1, употребляемую в качестве сокатализатора;

- тетрагидрофуран в качестве внешнего донора.

Вышеназванный твердый каталитический компонент подают в резервуар для активации катализатора, вместе с сокатализатором и внешним донором, при весовом
 45 соотношении «сокатализатор/твердый компонент», равном 10, весовом соотношении «сокатализатор/внешний донор», равном 7. Вышеупомянутые компоненты катализатора выдерживают в пропане для предварительного взаимодействия при температуре 50°C в течение 60 минут.

После извлечения из резервуара для активации активированный катализатор подают в реактор с псевдоожиженным слоем (номер 1 на Фиг.1) для сополимеризации
 50 этилена с 1-гексеном в присутствии пропана в качестве разбавителя полимеризационной смеси. Водород используют в качестве регулятора молекулярной

массы.

Полимеризацию смеси «этилен/1-гексен» проводят при температуре 85°C и давлении 2,5 МПа. Газовая реакционная смесь имеет состав: 30 мол.% этилена, 5 мол.% 1-гексена, 5 мол.% водорода и 60 мол.% пропана.

Полученный LLDPE-сополимер проявляет плотность 0,919 г/см³, индекс расплава МПЕ 1,0 г/10 мин. Средний диаметр полимерных частиц составляет около 1200 мкм

Первая стадия дегазирования

Порошок линейного полиэтилена низкой плотности (LLDPE) непрерывно выводят из реактора с псевдоожиженным слоем с производительностью 50 кг/час и транспортируют в верхнюю часть первого резервуара для дегазирования (номер 9 на Фиг.1).

Газовый поток, содержащий 99 мол.% пропана и 1 мол.% этилена, непрерывно вводят в донную часть названного резервуара для дегазирования. Полимерный порошок падает вниз под действием силы тяжести вдоль резервуара для дегазирования, тем самым контактируя в противотоке с газовым потоком, содержащим 99 мол.% пропана.

Пропан, обогащенный олигомерами и тяжелыми углеводородами, получают в верхней части первого резервуара для дегазирования. Названную газовую смесь, содержащую пропан, олигомеры и тяжелые углеводороды, затем подвергают дистилляции в двух последовательных ректификационных колоннах (номера 15 и 19 на Фиг.1) согласно варианту осуществления из Фиг.1, чтобы получить вышеупомянутый поток, содержащий 99 мол.% пропана, который непрерывно вводят в нижнюю часть первого резервуара для дегазирования.

Первая стадия дегазирования работает при температуре 75°C и давлении 0,25 МПа. Среднее время пребывания порошка в первом резервуаре для дегазирования составляет 120 минут.

Первая стадия дегазирования выполняет первое существенное удаление 1-гексена и всех углеводородов с числом атомов углерода более чем 4, адсорбированных на полимерных частицах. Полимерные частицы затем выводят из первого резервуара для дегазирования и направляют на вторую стадию дегазирования согласно настоящему изобретению.

Вторая стадия дегазирования

Полиолефиновые гранулы, выведенные из первого резервуара для дегазирования, транспортируют во второй резервуар для дегазирования (номер 11 на Фиг.1), в котором полиолефиновые частицы падают вниз под действием силы тяжести, контактируя в противотоке с потоком водяного пара, вводимого в донную часть второго резервуара для дегазирования.

Общий расход потока водяного пара, подаваемого во вторую стадию дегазирования, равен 8 кг/час, что соответствует 160 кг водяного пара на 1000 кг обрабатываемого полиолефина. Вторая стадия дегазирования работает при температуре 102°C с временем пребывания полимерного порошка 90 минут.

Водяной пар, обогащенный пропаном, олигомерами и тяжелыми органическими соединениями, выводят из верхней части второго резервуара для дегазирования.

С другой стороны, водяной пар частично конденсируется при контакте с полиолефиновыми гранулами, так что из донной части второго резервуара для дегазирования выводят влажный полиолефин. После выгрузки из второго резервуара для дегазирования порошок линейного полиэтилена низкой плотности (LLDPE) сушат

с помощью потока горячего азота в специальном бункере-хранилище (номер 27 на Фиг.1). Внутри названного бункера-хранилища полимер в противотоке контактирует с потоком горячего азота при температуре 80°C. Из верхней части бункера-хранилища получают поток обогащенного водяным паром азота, который подвергают сжатию и последующему охлаждению для конденсирования и отделения водяного пара. Очищенный азот нагревают в теплообменнике и опять повторно вводят в донную часть высушивающего бункера-хранилища, тем самым формируя замкнутый контур горячего азота.

Образец высушенного порошка линейного полиэтилена низкой плотности (LLDPE), выведенного из высушивающего бункера-хранилища, анализируют экстракционным методом "static headspace" (статический метод анализа равновесного пара), чтобы измерить остаточное содержание летучих органических соединений, адсорбированных на полимерных частицах.

Прилагаемая Таблица 1 показывает, в частях на миллион (миллионных долях) по весу на грамм полимера, остаточные количества органических соединений (олигомеров и углеводов) с более чем 5 атомами углерода, адсорбированных на полимерных частицах. В Таблице 1 символ ΣC_6 показывает все C6-углеводороды, то есть насыщенные и ненасыщенные, изомерные и нормальные C6-углеводороды; i-C8 обозначает изо-C8-углеводороды, и n-C8 обозначает нормальные C8-углеводороды.

Как подтверждается данными в Таблице 1, способ чистовой обработки согласно изобретению позволяет снизить общую концентрацию по весу олигомеров и углеводов, более тяжелых, чем C₅ (то есть, с числом атомов углерода более чем 5) в дегазированном полиолефине до значения менее чем 50 миллионных долей по весу: как следствие, полученный порошок линейного полиэтилена низкой плотности (LLDPE) может быть успешно использован для изготовления пластмассовых изделий для пищевой и фармацевтической промышленности, без возникновения неприятных проблем распространения скверного запаха.

ПРИМЕР 2

Условия полимеризации

Получение полиэтилена средней плотности (MDPE) с использованием 1-гексена в качестве сомономера проводят в реакторе с псевдоожиженным слоем, как показано на Фиг.1.

В качестве катализатора полимеризации используют катализатор Циглера-Натта, включающий:

- титановый твердый каталитический компонент, приготовленный по методике, описанной в патентной заявке WO 01/85803, Пример 7;
- смесь триизобутилалюминия (TIBAL) и хлорида диэтилалюминия (DEAC) в весовом соотношении 7:1, в качестве сокатализатора.

Вышеназванный твердый каталитический компонент подают в резервуар для активации катализатора, вместе с сокатализатором, при весовом соотношении «сокатализатор/твердый компонент», равном 10. Вышеупомянутые компоненты катализатора выдерживают в пропане для предварительного взаимодействия при температуре 20°C в течение 65 минут.

После извлечения из резервуара для активации активированный катализатор подают в реактор с псевдоожиженным слоем (номер 1 на Фиг.1) для сополимеризации этилена с 1-гексеном в присутствии пропана в качестве разбавителя полимеризационной смеси. Водород используют в качестве регулятора молекулярной массы.

Полимеризацию смеси «этилен/1-гексен» проводят при температуре 80°C и давлении 2,5 МПа. Газовая реакционная смесь имеет состав: 17 мол.% этилена, 3 мол.% 1-гексена, 3 мол.% водорода и 77 мол.% пропана.

Полученный MDPE-сополимер проявляет плотность 0,933 г/см³, индекс расплава МПЕ 0,4 г/10 мин. Средний диаметр полимерных частиц составляет около 1300 мкм.

Первая стадия дегазирования

Порошок полиэтилена средней плотности (MDPE) непрерывно выводят из реактора с псевдоожиженным слоем с производительностью 60 кг/час и транспортируют в верхнюю часть первого резервуара для дегазирования (номер 9 на Фиг.1).

Газовый поток, содержащий 97 мол.% пропана и 3 мол.% этилена, непрерывно вводят в донную часть названного резервуара для дегазирования. Полимерный порошок падает вниз под действием силы тяжести вдоль резервуара для дегазирования, тем самым контактируя в противотоке с газовым потоком, содержащим пропан.

Пропан, обогащенный олигомерами и тяжелыми углеводородами, получают в верхней части первого резервуара для дегазирования. Названную газовую смесь, содержащую пропан, олигомеры и тяжелые углеводороды, затем подвергают дистилляции в двух последовательных ректификационных колоннах (номера 15 и 19 на Фиг.1) согласно варианту осуществления из Фиг.1, чтобы получить вышеупомянутый поток, содержащий 97 мол.% пропана, который непрерывно вводят в нижнюю часть первого резервуара для дегазирования.

Первая стадия дегазирования работает при температуре 75°C и давлении 0,25 МПа. Среднее время пребывания порошка в первом резервуаре для дегазирования составляет 100 минут.

Первая стадия дегазирования выполняет первое существенное удаление 1-гексена и всех углеводородов с числом атомов углерода более чем 4, адсорбированных на полимерных частицах. Полимерные частицы затем выводят из первого резервуара для дегазирования и направляют на вторую стадию дегазирования согласно настоящему изобретению.

Вторая стадия дегазирования

Полиолефиновые гранулы, выведенные из первого резервуара для дегазирования, транспортируют во второй резервуар для дегазирования (номер 11 на Фиг.1), в котором полиолефиновые частицы падают вниз под действием силы тяжести, контактируя в противотоке с потоком водяного пара, вводимого в донную часть второго резервуара для дегазирования.

Общий расход потока водяного пара, подаваемого во вторую стадию дегазирования, равен 5 кг/час, что соответствует 83 кг водяного пара на 1000 кг обрабатываемого полиолефина. Вторая стадия дегазирования работает при температуре 103°C с временем пребывания полимерного порошка 75 минут.

Водяной пар, обогащенный пропаном, олигомерами и тяжелыми органическими соединениями, выводят из верхней части второго резервуара для дегазирования.

С другой стороны, водяной пар частично конденсируется при контакте с полиолефиновыми гранулами, так что из донной части второго резервуара для дегазирования выводят влажный полиолефин. После выгрузки из второго резервуара для дегазирования порошок полиэтилена средней плотности (MDPE) сушат с помощью потока горячего азота в специальном бункере-хранилище (номер 27 на Фиг.1). Внутри названного бункера-хранилища полимер в противотоке контактирует

с потоком горячего азота при температуре 80°C. Из верхней части бункера-хранилища получают поток обогащенного водяным паром азота, который подвергают сжатию и последующему охлаждению для конденсирования и отделения водяного пара.

Очищенный азот нагревают в теплообменнике и опять повторно вводят в донную часть 5
часть высушивающего бункера-хранилища, тем самым формируя замкнутый контур горячего азота.

Образец высушенного порошка полиэтилена средней плотности (MDPE), выведенного из высушивающего бункера-хранилища, анализируют экстракционным 10
методом "static headspace" (статический метод анализа равновесного пара), чтобы измерить остаточное содержание летучих органических соединений, адсорбированных на полимерных частицах.

Данные в Таблице 1 показывают, что общая концентрация по весу олигомеров и углеводов, более тяжелых, чем C₅, в дегазированном полиэтилене средней 15
плотности (MDPE) составляет менее чем 50 миллионных долей по весу.

ПРИМЕР 3

Условия полимеризации

Получение линейного полиэтилена низкой плотности (LLDPE) с использованием 1- 20
бутена в качестве сомономера проводят в реакторе с псевдооживленным слоем, как показано на Фиг.1.

В качестве катализатора полимеризации используют катализатор Циглера-Натта, включающий:

- титановый твердый каталитический компонент, приготовленный по методике, 25
описанной в патентной заявке WO 04/106388, Пример 1, согласно которой в качестве внутреннего донорного соединения используют этилацетат;
- смесь триизобутилалюминия (TIBAL) и хлорида диэтилалюминия (DEAC) в весовом соотношении 7:1, употребляемую в качестве сокатализатора;
- тетрагидрофуран в качестве внешнего донора. 30

Вышеназванный твердый каталитический компонент подают в резервуар для активации катализатора, вместе с сокатализатором и внешним донором, при весовом соотношении «сокатализатор/твердый компонент», равном 10, весовом соотношении 35
«сокатализатор/внешний донор», равном 7. Вышеупомянутые компоненты катализатора выдерживают в пропане для предварительного взаимодействия при температуре 50°C в течение 60 минут.

После извлечения из резервуара для активации активированный катализатор подают в реактор с псевдооживленным слоем (номер 1 на Фиг.1) для сополимеризации 40
этилена с 1-бутеном в присутствии пропана в качестве разбавителя полимеризационной смеси. Водород используют в качестве регулятора молекулярной массы.

Полимеризацию смеси «этилен/1-бутен» проводят при температуре 80°C и давлении 2,5 МПа. Газовая реакционная смесь имеет состав: 35 мол.% этилена, 16 45
мол.% 1-бутена, 7 мол.% водорода и 42 мол.% пропана.

Полученный LLDPE-сополимер проявляет плотность 0,920 г/см³, индекс расплава МПЕ 0,94 г/10 мин. Средний диаметр полимерных частиц составляет около 990 мкм.

Первая стадия дегазирования

Порошок линейного полиэтилена низкой плотности (LLDPE) непрерывно выводят из реактора с псевдооживленным слоем с производительностью 55 кг/час и 50
транспортируют в верхнюю часть первого резервуара для дегазирования (номер 9 на

Фиг.1).

Газовый поток, содержащий 96 мол.% пропана и 4 мол.% этилена, непрерывно вводят в донную часть названного резервуара для дегазирования. Полимерный порошок падает вниз под действием силы тяжести вдоль резервуара для дегазирования, тем самым контактируя в противотоке с газовым потоком, содержащим 96 мол.% пропана.

Пропан, обогащенный олигомерами и тяжелыми углеводородами, получают в верхней части первого резервуара для дегазирования. Названную газовую смесь, содержащую пропан, олигомеры и тяжелые углеводороды, затем подвергают дистилляции в двух последовательных ректификационных колоннах (номера 15 и 19 на Фиг.1) согласно варианту осуществления из Фиг.1, чтобы получить вышеупомянутый поток, содержащий 96 мол.% пропана, который непрерывно вводят в нижнюю часть первого резервуара для дегазирования.

Первая стадия дегазирования работает при температуре 70°C и давлении 0,26 МПа. Среднее время пребывания порошка в первом резервуаре для дегазирования составляет 110 минут.

Первая стадия дегазирования выполняет первое существенное удаление 1-бутена и углеводородов с числом атомов углерода более, чем 4, адсорбированных на полимерных частицах. Полимерные частицы затем выводят из первого резервуара для дегазирования и направляют на вторую стадию дегазирования согласно настоящему изобретению.

Вторая стадия дегазирования

Полиолефиновые гранулы, выведенные из первого резервуара для дегазирования, транспортируют во второй резервуар для дегазирования (номер 11 на Фиг.1), в котором полиолефиновые частицы падают вниз под действием силы тяжести, контактируя в противотоке с потоком водяного пара, вводимого в донную часть второго резервуара для дегазирования.

Общий расход потока водяного пара, подаваемого во вторую стадию дегазирования, равен 8 кг/час, что соответствует 145 кг водяного пара на 1000 кг обрабатываемого полиолефина. Вторая стадия дегазирования работает при температуре 101°C с временем пребывания полимерного порошка 80 минут.

Водяной пар, обогащенный пропаном, олигомерами и тяжелыми органическими соединениями, выводят из верхней части второго резервуара для дегазирования.

С другой стороны, водяной пар частично конденсируется при контакте с полиолефиновыми гранулами, так что из донной части второго резервуара для дегазирования выводят влажный полиолефин. После выгрузки из второго резервуара для дегазирования порошок линейного полиэтилена низкой плотности (LLDPE) сушат с помощью потока горячего азота в специальном бункере-хранилище (номер 27 на Фиг.1). Внутри названного бункера-хранилища полимер в противотоке контактирует с потоком горячего азота при температуре 80°C. Из верхней части бункера-хранилища получают поток обогащенного водяным паром азота, который подвергают сжатию и последующему охлаждению для конденсирования и отделения водяного пара. Очищенный азот нагревают в теплообменнике и опять повторно вводят в донную часть высушивающего бункера-хранилища, тем самым формируя замкнутый контур горячего азота.

Образец высушенного порошка линейного полиэтилена низкой плотности (LLDPE), выведенного из высушивающего бункера-хранилища, анализируют экстракционным методом "static headspace" (статический метод анализа равновесного пара), чтобы

измерить остаточное содержание летучих органических соединений, адсорбированных на полимерных частицах.

Данные в Таблице 1 показывают, что общая концентрация по весу олигомеров и углеводородов, более тяжелых, чем C_5 , в дегазированном линейном полиэтилене

Пример 4 (Сравнительный)

Линейный полиэтилен низкой плотности (LLDPE) (плотность $0,919 \text{ г/см}^3$, индекс расплава МПЕ 1,0 г/10 мин, средний диаметр 1200 мкм), полученный, как подробно описано в Примере 1, подвергают первой стадии дегазирования с технологическими условиями согласно изобретению, и второй стадии дегазирования, в которой используют азот вместо водяного пара в качестве вымывающего средства.

Первая стадия дегазирования

Порошок линейного полиэтилена низкой плотности (LLDPE) из Примера 1 непрерывно выводят из реактора с псевдоожиженным слоем с производительностью 50 кг/час и транспортируют в верхнюю часть первого резервуара для дегазирования.

Газовый поток, содержащий 99 мол.% пропана и 1 мол.% этилена, непрерывно вводят в донную часть названного резервуара для дегазирования. Полимерный порошок падает вниз под действием силы тяжести вдоль резервуара для дегазирования, тем самым контактируя в противотоке с газовым потоком, содержащим 99 мол.% пропана.

Пропан, обогащенный олигомерами и тяжелыми углеводородами, получают в верхней части первого резервуара для дегазирования. Названную газовую смесь, содержащую пропан, олигомеры и тяжелые углеводороды, затем подвергают дистилляции в двух последовательных ректификационных колоннах согласно варианту осуществления из Фиг.1, чтобы получить вышеупомянутый поток, содержащий 99 мол.% пропана, который непрерывно вводят в нижнюю часть первого резервуара для дегазирования.

Первая стадия дегазирования работает при температуре 75°C и давлении 0,25 МПа. Среднее время пребывания порошка в первом резервуаре для дегазирования составляет 120 минут.

Вторая стадия дегазирования

Полиолефиновые гранулы, выведенные из первого резервуара для дегазирования, транспортируют во второй резервуар для дегазирования, в котором полиолефиновые частицы падают вниз под действием силы тяжести, контактируя в противотоке с потоком азота, вводимого в донную часть второго резервуара для дегазирования.

Общий расход потока азота, подаваемого во вторую стадию дегазирования, равен 30 кг/час. Названная вторая стадия дегазирования работает при температуре 80°C с временем пребывания полимерного порошка 90 минут.

Образец порошка линейного полиэтилена низкой плотности (LLDPE), выведенного из второго резервуара для дегазирования, анализируют экстракционным методом "static headspace" (статический метод анализа равновесного пара), чтобы измерить остаточное содержание летучих органических соединений, адсорбированных на полимерных частицах.

Данные в Таблице 1 показывают, что общая концентрация по весу олигомеров и углеводородов, более тяжелых, чем C_5 , в дегазированном линейном полиэтилене низкой плотности (LLDPE) составляет гораздо выше 50 миллионных долей по весу, так что полиолефиновый порошок может привести к нежелательному

распространению скверного запаха при использовании для изготовления пластмассовых изделий, применяемых для пищевой и фармацевтической промышленности.

5

Таблица 1							
	ΣC_6 млн долей	i-C8 млн долей	n-C8 млн долей	n-C10 млн долей	n-C12 млн долей	n-C14 млн долей	n-C16 млн долей
Пример 1	8	4	0	8	12	8	2
Пример 2	2	<1	0	2	3	2	<1
Пример 3	5	2	0	4	6	4	3
Пример 4 (Сравнительный)	360	80	4	31	9	4	2

10

Формула изобретения

15

1. Способ выполнения чистовой обработки полиолефинов, полученных газофазной каталитической полимеризацией одного или более α -олефинов в присутствии разбавителя полимеризационной смеси, выбранного из C_3 - C_5 -алкана, в котором полиолефиновые гранулы, выводимые из газофазного реактора, подвергаются

20

обработке на:
(1) первой стадии дегазирования, проводимой в первом резервуаре, на которой названный полиолефин в противоточном режиме контактирует с газовым потоком, содержащим по меньшей мере 85 мол.% вымывающего реагента, выбранного из C_3 - C_5 -алкана, причем названный газовый поток непрерывно извлекается из секции

25

регенерации мономера полимеризационной установки;
(2) второй стадии дегазирования, проводимой во втором резервуаре, на которой названный полиолефин в противоточном режиме контактирует с водяным паром, при количестве водяного пара от 10 до 200 кг на 1000 кг полиолефина.

30

2. Способ по п.1, в котором названный реактор для газофазной полимеризации выбирается из реактора с псевдооживленным слоем, газофазного реактора с перемешиванием и газофазного аппарата, имеющего две различающихся взаимосвязанных зоны полимеризации.

35

3. Способ по п.1, в котором указанный газовый поток включает по меньшей мере 95 мол.% вымывающего реагента, выбранного из C_3 - C_5 -алкана.

4. Способ по п.1, в котором вымывающий реагент стадии (1) представляет собой то же самое соединение, используемое в качестве разбавителя полимеризационной смеси в реакторе для газофазной полимеризации.

40

5. Способ по п.1, в котором пропан используется в качестве разбавителя полимеризационной смеси и вымывающего реагента на стадии (1).

6. Способ по п.1, в котором указанный газовый поток, содержащий по меньшей мере 85 мол.% C_3 - C_5 -алкана, получается путем подвергания газовой смеси, выводимой из верхней части первой стадии дегазирования (1), последовательно стадиям

45

разделения в указанной секции регенерации мономера.
7. Способ по п.6, в котором указанные стадии разделения проводятся путем дистилляции, с помощью проницаемых мембран, технологии короткоциклового безнагревного адсорбционного разделения при переменном давлении (PSA), вымораживания.

50

8. Способ по п.1, в котором температура на первой стадии дегазирования составляет от 60 до 120°C.

9. Способ по п.1, в котором давление на первой стадии дегазирования варьирует

от 0,1 до 0,4 МПа.

10. Способ по п.1, в котором время пребывания полимера на первой стадии дегазирования составляет между 10 мин и 6 ч.

5 11. Способ по п.1, в котором температура на второй стадии дегазирования составляет от 80 до 120°C.

12. Способ по п.1, в котором давление на второй стадии дегазирования варьирует от 0,1 до 0,35 МПа.

10 13. Способ по п.1, в котором время пребывания полимера на второй стадии дегазирования составляет между 10 мин и 4 ч.

14. Способ по пп.1-13, в котором на выходе из второго резервуара для дегазирования общее количество олигомеров и углеводородов, адсорбированных на полимерных частицах, снижается до значения менее чем 50 миллионных долей по весу.

15 15. Способ по п.1, в котором стадия сушки проводится ниже по потоку относительно второй стадии дегазирования с помощью горячего азота.

16. Способ по п.15, в котором сушка полимерного порошка проводится в трубопроводе, соединяющем второй резервуар для дегазирования с бункером-хранилищем.

20 17. Способ по п.15, в котором поток горячего азота при температуре от 60 до 120°C используется для транспортирования полимерных частиц из указанного второго резервуара для дегазирования в указанный бункер-хранилище.

18. Способ по п.16, в котором сушка полимерного порошка проводится внутри указанного бункера-хранилища с помощью замкнутого контура горячего азота.

25 19. Способ выполнения чистовой обработки полиолефинов, полученных газофазной каталитической полимеризацией этилена в дальнейшем 1-олефинами в присутствии пропана в качестве разбавителя полимеризационной смеси, в котором полиолефиновые гранулы, выводимые из газофазного реактора, подвергаются
30 обработке на:

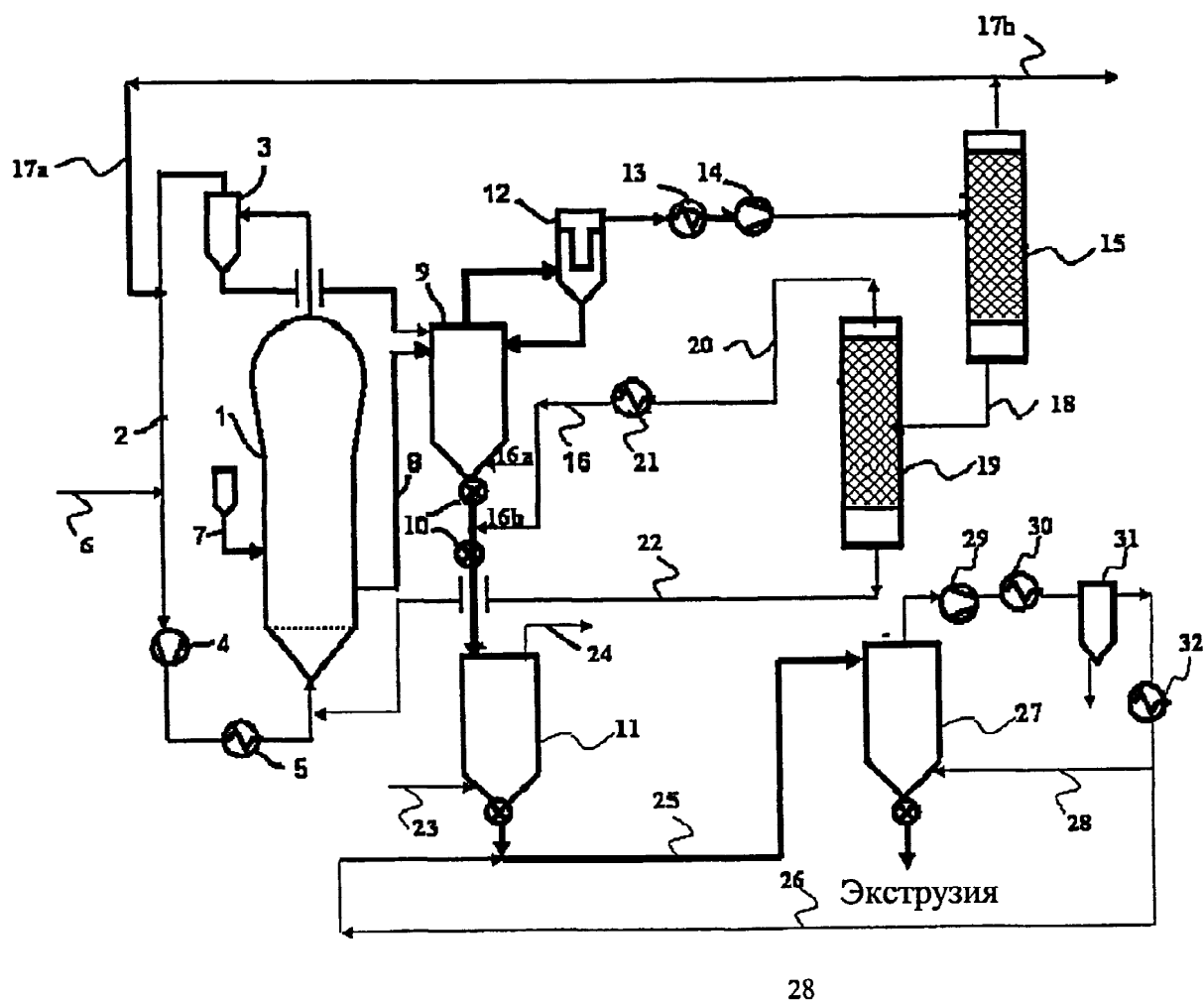
(1) первой стадии дегазирования, на которой указанный полиолефин в противоточном режиме контактирует с газовым потоком, содержащим по меньшей мере 85 мол.% пропана в качестве вымывающего реагента, причем указанный
35 газовый поток непрерывно извлекается из секции регенерации мономера полимеризационной установки;

(2) второй стадии дегазирования, на которой указанный полиолефин в противоточном режиме контактирует с водяным паром, при количестве водяного пара, варьирующем от 10 до 200 кг на 1000 кг полиолефина.

40

45

50



Фиг.1