



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2014125553/04, 04.12.2012

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
04.12.2012

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
06.12.2011 ЕР 11192070.8

(45) Опубликовано: 10.08.2015 Бюл. № 22

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: US 4495337 A, 22.01.1985. WO 2008/
074632 A1, 26.06.2008. RU 2427418 C2,
27.08.2011. RU 2126015 A, 10.02.1999

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 07.07.2014

(86) Заявка РСТ:
ЕР 2012/074324 (04.12.2012)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2013/083548 (13.06.2013)

Адрес для переписки:
129090, Москва, ул. Б. Спасская, 25, строение 3,
ООО "Юридическая фирма Городиский и
Партнеры", А.В. Миц

(72) Автор(ы):

КОВЕЦЦИ Массимо (ИТ),
ПЕНЦО Джузеппе (ИТ),
МЕЙ Габриэле (ИТ),
МЕЙ Джулия (ИТ),
БАЙТА Пьетро (ИТ),
МАЙЕР Герхардус (ДЕ),
ДЕ ЛУЧИА Антонио (ИТ),
ШЮЛЛЕР Ульф (ДЕ),
ФЕРРАРО Джанпьеро (ИТ)

(73) Патентообладатель(и):

БАЗЕЛЛЬ ПОЛИОЛЕФИНЕ ГМБХ (ДЕ)

(54) МНОГОСТАДИЙНЫЙ ПРОЦЕСС ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к процессу переноса полиолефиновых частиц из первого газофазного полимеризатора во второй газофазный полимеризатор путем многостадийной полимеризации олефинов. Процесс проводят как минимум в двух последовательно соединенных газофазных полимеризаторах. Первый газофазный реактор - это реактор с псевдооживленным слоем катализатора, содержащий газораспределительную систему и трубку отстойника. Верхнее отверстие трубки пристроено к газораспределительной системе. Трубка содержит слой полиолефиновых частиц, которые перемещаются с вершины на дно трубки отстойника. Процесс состоит из подачи жидкости

в трубку отстойника в таком количестве, что восходящий поток жидкости индуцируется в слое полиолефиновых частиц выше наконечника для подачи текучей среды, извлечения полиолефиновых частиц из нижнего конца трубки отстойника и переноса извлеченных полиолефиновых частиц во второй газофазный полимеризатор. Также описан процесс полимеризации олефинов. Технический результат - предотвращение переноса реакционной газовой смеси из первого газофазного реактора во второй, а также осуществление непрерывной полимеризации газофазной полимеризации при низких эксплуатационных затратах. 2 н. и 7 з.п. ф-лы, 2 ил., 3 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 559 631** (13) **C1**

(51) Int. Cl.

C08F 10/00 (2006.01)

C08F 2/01 (2006.01)

C08F 2/34 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: 2014125553/04, 04.12.2012

(24) Effective date for property rights:
04.12.2012

Priority:

(30) Convention priority:
06.12.2011 EP 11192070.8

(45) Date of publication: 10.08.2015 Bull. № 22

(85) Commencement of national phase: 07.07.2014

(86) PCT application:
EP 2012/074324 (04.12.2012)

(87) PCT publication:
WO 2013/083548 (13.06.2013)

Mail address:

129090, Moskva, ul. B. Spasskaja, 25, stroenie 3,
OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery",
A.V. Mits

(72) Inventor(s):

KOVETsTsI Massimo (IT),
PENTsO Dzhuzeppe (IT),
MEJ Gabriehle (IT),
MEJ Dzhulija (IT),
BAITA P'etro (IT),
MAJER Gerkhardus (DE),
DE LUCHIA Antonio (IT),
ShJuLLER Ul'f (DE),
FERRARO Dzhan'pero (IT)

(73) Proprietor(s):

BAZELL' POLIOLEFINE GMBKh (DE)

(54) MULTI-STEP PROCESS FOR POLYMERISATION OF OLEFINS

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: process is carried out in at least two series-connected gas-phase polymerisers. The first gas-phase reactor is a fluidised-bed reactor having a gas distribution system and a sump tube. The upper opening of the tube is aligned with the gas distribution system. The tube has a layer of polyolefin particles which move from the top to the bottom of the sump tube. The process comprises feeding a liquid into the sump tube in such an amount that upward flow of the liquid is induced in the layer of polyolefin particles above the

tip for feeding a fluid medium, extracting polyolefin particles from the lower end of the sump tube and transferring the extracted polyolefin particles into a second gas-phase polymeriser. A process of polymerising olefins is also described.

EFFECT: preventing transfer of the reaction gas mixture from the first gas-phase reactor into the second, performing continuous gas-phase polymerisation with low operational costs.

9 cl, 2 dwg, 3 ex

Настоящее изобретение относится к переносу полиолефиновых частиц из первого газофазного полимеризатора во второй путем многостадийной полимеризации олефинов, проводимой как минимум в двух последовательно соединенных газофазных полимеризаторах. Изобретение также относится к процессу полимеризации олефинов, включающему такой технологический режим для переноса полиолефиновых частиц. Кроме того, изобретение связано с реактором, пригодным для использования в качестве первого газофазного полимеризатора в процессе полимеризации олефинов, а также в процессе выгрузки полиолефиновых частиц из реактора с псевдоожиженным слоем катализатора.

Полимеризация олефинов, проводимая в двух или нескольких последовательно соединенных газофазных полимеризаторах, позволяет производить олефиновые полимеры с улучшенными свойствами и/или упростить существующий технологический процесс. Это становится возможно с помощью выбора условий полимеризации во втором реакторе или в последующем реакторе, условия в которых отличаются от условий реакции, существующих в первом полимеризаторе. Обычно олефиновые полимеры растут на частицах, включающих каталитическую добавку, которые продолжают проявлять каталитическую активность, даже когда частицы перенесены в следующий газофазный реактор. Полимер, полученный в первом газофазном реакторе, переносится во второй газофазный реактор, в котором полимеризационный процесс продолжается в других условиях. Поэтому различные фракции полимера могут расти на одной и той же частице с помощью поддержания различного состава газообразной фазы в каждом реакторе.

Примерами полимеров, которые могут быть произведены в ходе многостадийного газофазного процесса, служат бимодальные и мультимодальные полимеры, получаемые с помощью поддержания различной концентрации агента, обрывающего цепь, такого как водород, в каждом реакторе, а также статистические или гетерофазные сополимеры, полученные с помощью полимеризации различных (со)мономеров в каждом реакторе. Термин "гетерофазный сополимер" также включает полимерные смеси в реакторе.

Перенос полимера из одного газофазного реактора в другой представляет ключевую стадию многостадийного полимеризационного процесса. Непосредственная выгрузка полимера из предшествующего в последующий реактор не позволяет поддерживать в действительности отличающиеся полимеризационные условия в последующем реакторе вследствие значительного количества газов и растворенных углеводородов, связанных с переносимым полимером в последующий реактор.

Предлагаемое долгосрочное решение представляет дегазирование твердого полимера, выгружаемого из предшествующего реактора, с последующей стадией прессования полимера и его переноса в очередной полимеризационный реактор. Процесс, проводимый в соответствии с этим решением, раскрыт в патенте EP 192427 A1, описывающем технологический способ, в котором стадия прессования осуществляется посредством реакционной газовой смеси в последующем реакторе при температуре, которая как минимум на 20°C ниже температуры последующего реактора. WO 2008/058839 A2 раскрывает информацию о процессе многостадийной полимеризации олефинов, который позволяет проводить бесперебойную выгрузку полимера и газовой реакционной смеси из предыдущего реактора в переносную установку, а также непрерывную подачу полимера из переносной установки в последующий реактор с помощью переносной установки, включающий в себя разделительную камеру, в которой газовая реакционная смесь удаляется из полимера, и по крайней мере два периодически и одновременно работающих шлюзовых бункера.

EP 050013 A2 относится к процессу полимеризации олефинов в газовой фазе, осуществляемой в ходе нескольких стадий по крайней мере в двух отдельных полимеризационных зонах, связанных между собой перепускным каналом, с помощью которого газовый поток, содержащий полимер, полученный в первой

5 полимеризационной зоне, переносится во вторую полимеризационную зону. Процесс характеризуется наличием инертного газа в перепускном канале, а также тем, что как минимум часть газовой составляющей газового потока, содержащего полимер, замещается на инертный газ.

Недостаток этих процессов состоит в том, что они включают стадию снижения

10 давления, при которой реакционный газ, удаленный с полимером из первого реактора, отделяется от полимерных частиц. Однако для повторного цикла реакционного газа в предыдущем реакторе необходимо опять сжать реакционный газ. Это требует специального оборудования и делает процесс более дорогостоящим и энергоемким.

EP 1040868 A2 раскрывает метод многостадийной газовой полимеризации, при

15 которой полимеризация подаваемой смеси газа, содержащей по крайней мере этилен, альфа-олефин и водород, осуществляется в предшествующем реакторе с псевдооживленным слоем катализатора. Порошковый полимер, поглощенный из реактора с псевдооживленным слоем катализатора, обрабатывается газом для снижения содержания альфа-олефинового газа и водородного газа в порошковом полимере, а

20 затем подается в следом расположенный реактор.

US 7,465,772 B2 описывает метод непрерывной полимеризации олефина(ов) в ряде последовательно расположенных газофазных полимеризаторов, в которых рядом расположенные предшествующий и последующий реакторы соединены с помощью газообменного сосуда, содержащего газораспределительную пластину. Порошковый

25 полимер, перенесенный из предшествующего реактора, временно накапливается в газообменной камере и первая порция газа, поступающая из предшествующего реактора вместе с полимерным порошком, и которая содержится в полимерном порошке, по крайней мере частично замещается второй порцией газа, подаваемой в газообменный сосуд. Затем полимерный порошок периодически переносится из газообменного сосуда

30 в последующий реактор.

US 2010/0029867 A1 раскрывает информацию об установке для газофазной полимеризации, включающей в себя газофазный полимеризатор и газосепаратор, которые соединены с газофазным полимеризатором с помощью трубки для перекачки. Смесь порошкового полимера и газа подается в газосепаратор, в котором газ,

35 содержащийся в смеси, замещается на заместительный газ. Однако раскрытая технология требует вдобавок к реактору дополнительный герметичный сосуд, газосепаратор и подвержена риску, при котором порошковый полимер застрянет в трубке для перекачки.

WO 2007/071527 A1 описывает метод выгрузки полимерных частиц из реактора с псевдооживленным слоем катализатора, в котором полимер постоянно проходит

40 повторный цикл во внешнем контуре циркуляции от газораспределительной системы до верхней части реактора с псевдооживленным слоем катализатора и полимер извлекается из контура циркуляции. WO 2008/074632 A1 раскрывает информацию о газораспределительной системе реактора с псевдооживленным слоем катализатора, у которой входной патрубок выпускного канала расположен в центре распределительной

45 системы. Полимерные частицы, проходящие выгрузку через этот канал, подаются в устройства дегазирования и прессования.

Таким образом, цель настоящего изобретения состоит в установлении простых процессов для переноса полиолефиновых частиц из первого газофазного полимеризатора

во второй, который не только дает возможность надежно предотвратить перенос реакционной газовой смеси из первого газофазного реактора во второй, но и позволяет проводить непрерывную полимеризацию как в первом, так и во втором газофазном полимеризаторе, и который не требует большого количества оборудования, то есть
5 может осуществляться в отсутствии высоких капитальных затрат, а также может проводиться без необходимости повторного прессования или прохождения цикла большего количества реакционного газа первой газофазной полимеризационной реакции, а именно может работать при низких эксплуатационных затратах.

Мы обнаружили, что эта цель может быть достигнута за счет процесса переноса
10 полиолефиновых частиц из первого газофазного полимеризатора во второй путем многостадийной полимеризации олефинов, проводимой как минимум в двух последовательно соединенных газофазных полимеризаторах,

где первый газофазный реактор - это реактор с псевдооживленным слоем катализатора, содержащий газораспределительную систему и трубку отстойника,
15 верхнее отверстие которой пристроено к газораспределительной системе и содержит слой полиолефиновых частиц, которые перемещаются с вершины на дно трубки отстойника,

процесс состоит из стадий:

подачи жидкости в трубку отстойника в таком количестве, что восходящий поток
20 жидкости индуцируется в слое полиолефиновых частиц выше наконечника для подачи текучей среды;

извлечения полиолефиновых частиц из нижнего конца трубки отстойника; и
переноса извлеченных полиолефиновых частиц во второй газофазный полимеризатор.

Кроме того, мы установили процесс для полимеризации олефинов при температуре
25 от 30°C до 140°C и давлении от 1 МПа до 10 МПа в присутствии катализатора полимеризации в ходе многостадийной полимеризации олефинов как минимум в двух последовательно соединенных газофазных полимеризаторах, в которых осуществляется такой процесс переноса полиолефиновых частиц. Мы также создали реактор для полимеризации олефинов в псевдооживленном слое полиолефиновых частиц, в состав
30 которого входит газораспределительная система, зона снижения скорости и технологическая линия повторной циркуляции газа для переноса реакционного газа из верхней части зоны снижения скорости в часть реактора, расположенную под газораспределительной системой. Технологическая линия повторной циркуляции газа оснащена компрессором и теплообменником, где далее в реакторе расположена трубка
35 отстойника, верхнее отверстие которой пристроено к газораспределительной системе и которая оснащена входом для подачи жидкости в трубку отстойника. Мы также установили процесс для выгрузки полиолефиновых частиц из этого реактора с псевдооживленным слоем катализатора.

Особенности и преимущества настоящего изобретения могут быть лучше поняты с
40 помощью последующего описания и прилагаемых чертежей, где на фиг. 1 и 2 показано схематическое устройство для реализации многостадийной газофазной полимеризации олефинов.

Настоящее изобретение представляет процесс переноса полиолефиновых частиц из первого газофазного полимеризатора во второй путем многостадийной полимеризации
45 олефинов. Подходящими олефинами для такой полимеризации, в особенности, являются 1-олефины, т.е. углеводороды, имеющие концевые двойные связи, без ограничений для этой цели. Подходящими олефиновыми мономерами также могут быть функционализированные ненасыщенные соединения с двойной связью, такие как эфир

или амидопроизводные акриловой или метакриловой кислоты, например акрилаты, метакрилаты или акрилонитрил. Предпочтение отдается неполярным олефиновым соединениям, включая арилзамещенные 1-олефины. Особо предпочтительными 1-олефинами являются линейные или разветвленные C_2 - C_{12} -1-алкены, в особенности

5 линейные C_2 - C_{10} -1-алкены, такие как этилен, пропилен, 1-бутен, 1-пентен, 1-гексен, 1-гептен, 1-октен, 1-децен или разветвленные C_2 - C_{10} -1-алкены, такие как 4-метил-1-пентен, диены с сопряженными двойными связями или с несопряженными двойными связями, такие как 1,3-бутадиен, 1,4-гексадиен или 1,7-октадиен или винилароматические

10 соединения, такие как стирол или замещенный стирол. Также можно проводить полимеризацию смеси различных 1-олефинов. К подходящим олефинам также относятся олефины, в которых двойная связь является частью циклической структуры, которая располагает оной или несколькими кольцевыми системами. Примерами могут служить циклопентен, норборнен, тетрациклододецен или метилнорборнен или диены, такие

15 как 5-этилиден-2-норборнен, норборнадиен или этилнорборнадиен. Также можно проводить полимеризацию смеси двух или нескольких олефинов.

Данный процесс в особенности подходит для многостадийной гомополимеризации или сополимеризации этилена или пропилена. В качестве сополимеров для полимеризации этилена предпочтения отдаются использованию до 40% (по весу) C_3 - C_8 -1-

20 алкенов, в особенности подойдут 1-бутен, 1-пентен, 1-гексен и/или 1-октен. Предпочтительными сополимерами в полимеризации пропилена являются 40% (по весу) этилен или бутен. Особое предпочтение отдается процессу, в котором этилен сополимеризуется с 20% (по весу) 1-гексеном и/или 1-бутеном.

Перенос полиолефиновых частиц в соответствии с настоящим изобретением

25 происходит из одного газофазного реактора в другой в ходе многостадийной полимеризации олефинов, при котором первый газофазный реактор представляет реактор с псевдооживленным слоем катализатора, содержащий газораспределительную систему и трубку отстойника, верхнее отверстие которой пристроено к газораспределительной системе.

30 Полимеризаторы с псевдооживленным слоем катализатора - это реакторы, в которых полимеризация происходит в слое полимерных частиц, которые поддерживаются в псевдооживленном состоянии с помощью подачи реакционного газа в нижний конец реактора, обычно ниже газораспределительной системы, функция которой состоит в распределении потока газа, и повторного извлечения газа из верхнего конца реактора.

35 Затем реакционный газ возвращают в нижний конец реактора через рециркуляционную линию, оснащенную компрессором и теплообменником. Циркулирующий реакционный газ обычно представляет смесь олефинов, подлежащих полимеризации, инертных газов, таких как азот и/или низшие алканы, как, например, этан, пропан, бутан, пентан или гексан, а также по выбору регулятор молекулярной массы, как, например, водород.

40 Предпочтительно использование азота или пропана в качестве инертного газа в комбинации с дополнительными низшими алканами. Скорость реакционного газа должна быть достаточно высокой, во-первых, для разжижения смешанного слоя мелкодисперсного полимера, находящегося в трубке, служащей в качестве полимеризационной зоны, и, во-вторых, для эффективного устранения теплоты

45 полимеризации. Полимеризация также может проводиться в режиме конденсации или повышенной конденсации, при котором часть циркулирующего реакционного газа охлаждается ниже температуры конденсации и возвращается в реактор по отдельности в виде жидкой или газовой фазы или вместе в качестве двухфазной смеси, чтобы дать

возможность дополнительного использования энтальпии газообразования для охлаждения реакционного газа.

В реакторах с псевдоожиженным слоем катализатора рекомендуется проводить работу при давлениях от 0,1 до 10 МПа, предпочтительно от 0,5 до 8 МПа и, в особенности, от 1 до 3 МПа. Кроме того, охлаждающая способность зависит от температуры, при которой осуществляется полимеризация в псевдоожиженном слое. Процесс преимущественно проводится при температурах от 30 до 140°C, в особенности предпочтительно проводить при температурах от 65 до 125°C, при высоких температурах этого диапазона для сополимеров высокой плотности и низких температурах этого

диапазона для сополимеров низкой плотности.

Полимеризация олефинов может проводиться с использованием всех общепринятых катализаторов полимеризации олефинов. Это означает, что полимеризация может осуществляться с использованием катализаторов фирмы "Филлипс" на основе оксида хрома при использовании титановых катализаторов Циглера или катализаторов Циглера-Натта или с применением катализаторов с единым центром полимеризации на металле. В целях настоящего изобретения катализаторы с единым центром полимеризации на металле - это катализаторы на основе химически однородных координационных соединений переходных металлов. Особенно подходящими катализаторами с единым центром полимеризации на металле являются те, в состав которых входят органические лиганды с сигма- или пи-связью, например катализаторы на основе моно-Ср комплексов, катализаторы на основе бис-Ср комплексов, которые обычно обозначены как металлоценовые катализаторы, или катализаторы на основе комплексов поздних переходных металлов, особенно бис(иминовые) комплексы железа. Кроме того, возможно использование смеси двух или нескольких таких катализаторов для полимеризации олефинов. Такая смесь катализаторов часто обозначается как гибридные катализаторы. Приготовление и использование таких катализаторов для полимеризации олефинов общеизвестны.

Предпочтительными катализаторами являются катализаторы Циглера, желательно содержащие соединения титана или ванадия, соединения магния и дополнительно дисперсные неорганические оксиды в качестве подложки.

В качестве титановых соединений обычно используются галогениды или алкоксиды трехвалентного или четырехвалентного титана с алкоксигалогенидом титана или смеси различных титановых соединений. Примеры подходящих титановых соединений - TiBr_3 , TiBr_4 , TiCl_3 , TiCl_4 , $\text{Ti}(\text{OCH}_3)\text{Cl}_3$, $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}_3$, $\text{Ti}(\text{O-}i\text{-C}_3\text{H}_7)\text{Cl}_3$, $\text{Ti}(\text{O-n-C}_4\text{H}_9)\text{Cl}_3$, $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Br}_3$, $\text{Ti}(\text{O-n-C}_4\text{H}_9)\text{Br}_3$, $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_2\text{Cl}_2$, $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$, $\text{Ti}(\text{O-n-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}_2$, $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Br}_2$, $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_3\text{Cl}$, $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$, $\text{Ti}(\text{O-n-C}_4\text{H}_9)_3\text{Cl}$, $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Br}$, $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4$, $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ или $\text{Ti}(\text{O-n-C}_4\text{H}_9)_4$. Предпочтение отдается использованию соединений титана, содержащих хлор в качестве галогена. Аналогично этому, предпочтение отдается галогенидам титана, содержащим только галоген в дополнение к титану, среди которых можно особо отметить хлориды титана и, в особенности, тетрахлорид титана. Среди соединений ванадия следует особо упомянуть галогениды ванадия, оксигалогениды ванадия, алкоксиды ванадия и ацетилацетонаты ванадия. Предпочтения отдаются соединениям ванадия в окислительном состоянии от 3 до 5.

При получении твердого компонента предпочтительно дополнительное использование соединения магния. Подходящими соединениями этого типа являются галогенсодержащие соединения магния, такие как галогениды магния и, в особенности, хлориды или бромиды, а также соединения магния, из которых галогениды магния

могут быть получены обычным способом, например с помощью реакции с галогенирующим агентом. В целях настоящего изобретения галогены - это хлор, бром, йод и фтор или смеси двух или нескольких галогенов, при этом предпочтение отдается хлору или бромиду и, в особенности, хлору.

Возможными галогенсодержащими соединениями магния в особенности являются хлориды и бромиды магния. Соединениями магния, из которых могут быть получены галогениды, к примеру, являются алкилы магния, арилы магния, алкоксисоединения магния или арилоксисоединения магния или соединения Гриньяра. Подходящими галогенирующими агентами являются, к примеру, галогены, галогеноводороды, SiCl_4 или CCl_4 и предпочтительно хлор или хлороводород.

Примерами подходящих, не содержащих галогены соединений магния, являются диэтилмагния, ди-н-пропилмагния, диизопропилмагния, ди-сек-бутилмагния, ди-tert-бутилмагния, диамил магния, н-бутилэтилмагния, н-бутил-сек-бутилмагния, н-бутилоктилмагния, дифенилмагния, диэтоксимагний, ди-н-пропилмагний, дифенилмагний, диэтоксимагний, ди-н-пропилмагний, диизопропилоксимагний, ди-н-бутилоксимагний, ди-сек-бутилоксимагний, ди-tert-бутилоксимагния, диамилоксимагний, н-бутилоксиэтоксимагний, н-бутилокси-сек-бутилоксимагний, н-бутилоксиоктилоксимагний и дифеноксимагний. Среди этих соединений предпочтение отдается использованию н-бутилэтилмагния или н-бутилоктилмагния.

Примерами соединений Гриньяра являются хлорид метилагния, хлорид этилагния, бромид этилагния, йодид этилагния, хлорид н-пропилмагния, бромид н-пропилмагния, хлорид н-бутилмагния, бромид н-бутилмагния, хлорид сек-бутилмагния, бромид сек-бутилмагния, хлорид tert-бутилмагния, бромид tert-бутилмагния, хлорид гексилмагния, хлорид октилмагния, хлорид амилмагния, хлорид изоамилмагния, хлорид фенилмагния и бромид фенилмагния.

В качестве соединений магния для производства измельченной твердой фазы предпочтение отдается использованию ди(C_1 - C_{10} -алкил) соединениям магния, наряду с дихлоридом и дибромидом магния. Желательно, чтобы катализатор Циглера-Натта содержал переходные металлы титана, циркония, ванадия и хрома.

Катализаторы Циглера-Натта обычно осуществляют полимеризацию в присутствии сокатализатора. Предпочтительные сокатализаторы представляют металлоорганические соединения металлов группы 1, 2, 12, 13 или 14 Периодической таблицы элементов, в особенности металлоорганические соединения металлов 13 группы и особенно алюмоорганические соединения. Предпочтительные сокатализаторы представляют, к примеру, металлоорганические алкилы, металлоорганические алкоксиды или металлоорганические галогениды.

Предпочтительные металлоорганические соединения включают алкилы лития, алкилы магния или цинка, галоидные алкилы магния, алюминийалкилы, кремнийалкилы, алкоксиды кремния и галоидные алкилы кремния. Более предпочтительно, чтобы металлоорганические соединения включали алюминийалкилы и алкилы магния. По-прежнему более предпочтительно, чтобы металлоорганические соединения включали алюминийалкилы, предпочтительно соединения триалкилалюминия. Предпочтительно, чтобы алюминийалкил содержал, к примеру, триметилалюминий, триэтилалюминий, три-изобутилалюминий, три-н-гексилалюминий и подобные соединения.

Полиолефин растет в виде полимерных частиц, имеющих приблизительно геометрически правильную морфологию и размер, в зависимости от морфологии и размера катализатора, а также условий полимеризации. В зависимости от используемого

катализатора средний диаметр полиолефиновых частиц обычно составляет от несколько сот до несколько тысяч микрометров. В случае хромовых катализаторов средний диаметр обычно варьируется в диапазоне от 400 до 1600 мкм, а в случае катализаторов Циглера-Натта средний диаметр частиц обычно составляет от приблизительно 600 до 3000 мкм.

Особенность реактора с псевдооживленным слоем катализатора, из которого полиолефиновые частицы переносятся во второй газофазный реактор, состоит в том, что он оснащен трубкой отстойника для выгрузки полиолефиновых частиц. Трубка отстойника расположена таким образом, что ее верхнее отверстие пристроено к газораспределительной системе. Предпочтительно, чтобы трубка отстойника была расположена практически вертикально, при этом практически вертикальное положение означает то, что угол продольным направлением трубки отстойника и вертикальной линией был не более 40 градусов и желательно не более 10 градусов. В предпочтительной конструкции настоящего изобретения нижний конец трубки отстойника имеет конусную форму с целью предотвращения появления застойной зоны, в которой полимерные частицы могут застрять.

Полиолефиновые частицы под действием силы тяжести выпадают из псевдооживленного слоя в трубку отстойника и образуют там уплотненный слой полиолефиновых частиц. Полиолефиновые частицы извлекаются из нижнего конца трубки отстойника и переносятся во второй газофазный реактор. Таким образом, полиолефиновые частицы перемещаются сверху вниз по трубке отстойника под действием силы тяжести. Предпочтительно, чтобы полиолефиновые частицы перемещались как пробковое течение сверху вниз по трубке отстойника.

На нижнем конце трубки отстойника расположен выпускной клапан, через который полиолефиновые частицы извлекаются из трубки отстойника. Подходящими выпускными клапанами, к примеру, являются сегментный шаровой клапан или шаровой клапан или вращающийся запорный клапан. Предпочтительно, чтобы в качестве выпускного клапана использовался сегментный шаровой клапан. Управляя этим клапаном, регулируется нагнетаемый поток, что позволяет поддерживать уровень слоя постоянным в реакторе с псевдооживленным слоем катализатора. Выгрузка полиолефиновых частиц может производиться непрерывно или периодически. Предпочтительно, чтобы полиолефиновые частицы непрерывно извлекались из трубки отстойника. В случае периодической выгрузки полиолефиновых частиц интервал, с которым происходит открытие клапана, выбирается таким образом, чтобы непрерывная полимеризация в реакторе с псевдооживленным слоем катализатора поддерживалась бесперебойно или прерывалась незначительно.

Текучая среда подается в трубку отстойника в таком количестве, что восходящий поток текучей среды индуцируется в слое полиолефиновых частиц выше наконечника для подачи текучей среды. Предпочтительно, чтобы подача текучей среды проводилась в нижнюю треть трубки отстойника и, в частности, расположенную около нижнего конца трубки отстойника. Также возможно осуществлять подачу текучей среды не только в одном положении на трубке отстойника. Предпочтительно, чтобы жидкость подавалась таким образом, чтобы происходило распределение по всему поперечному сечению трубки отстойника в области выше точки подачи текучей среды. Такое распределение подачи текучей среды достигается просто, однако, также возможно использование газораспределительной трубы. Подаваемая текучая среда может представлять газ или жидкость, которая испаряется при существующих условиях в трубке отстойника, или это может быть смесь газа и жидкости. Предпочтительно, чтобы

подаваемой текучей средой в трубке отстойника был газ. Таким образом, подаваемая текучая среда замещает реакционный газ в реакторе с псевдооживленным слоем катализатора и служит в качестве барьера, который предотвращает перенос реакционного газа из первого реактора с псевдооживленным слоем катализатора во второй полимеризатор. Подаваемая текучая среда в основном представляет смесь реакционного газа из первого и второго газопазных полимеризаторов.

Предпочтительно, чтобы смесь содержала инертный газ и, в особенности, предпочитается насыщенный углеводород, такой как пропан. Предпочтительно, чтобы количество текучей среды регулировалось таким образом, чтобы создавался и поддерживался действующий восходящий поток текучей среды в слое полиолефиновых частиц выше точки подачи текучей среды. Однако также предпочтительно, чтобы происходила подача не слишком большого количества текучей среды, чтобы с одной стороны не происходило увеличение слоя в трубке отстойника, способного перенести полиолефины назад в реактор с псевдооживленным слоем катализатора, а с другой стороны, чем выше количество добавляемого инертного газа, тем выше разбавление реакционного газа текучей средой, или выше необходимость продувки части реакционного газа.

Полиолефиновые частицы, извлекаемые из нижнего конца трубки отстойника, переносятся во второй газопазный полимеризатор. Второй газопазный реактор может быть любым типом обычно используемого газопазного реактора для производства полиолефинов, таким как горизонтальный или вертикальный размешивающий газопазный реактор, реактор с псевдооживленным слоем катализатора или многозональный циркуляционный реактор, в котором две полимеризационные зоны соединены друг с другом и полимер попеременно проходит много раз через эти две зоны. Предпочтительно, чтобы второй реактор представлял или реактор с псевдооживленным слоем катализатора или многозональный циркуляционный реактор. Предпочтительным многозональным циркуляционным реактором может быть, к примеру, реактор, описанный в WO 97/04015 и WO 00/02929, который располагает двумя сопряженными полимеризационными зонами, восходящей трубой, по которой растущие полимерные частицы продвигаются вверх при быстром псевдооживлении или условиях переноса, а также спускной трубой, по которой растущие полимерные частицы протекают в уплотненной форме под действием силы тяжести. Вытекающие из восходящей трубы полимерные частицы поступают в спускную трубу, а полимерные частицы, вытекающие из спускной трубы, повторно подаются в восходящую трубу, создавая, таким образом, циркуляцию полимера между двумя полимеризационными зонами. Такой многозональный циркуляционный реактор также позволяет проводить полимеризацию в обеих полимеризационных зонах при различных условиях полимеризации.

Перенос полиолефиновых частиц в рамках настоящего изобретения происходит из одного газопазного реактора во второй газопазный реактор в ходе многостадийной полимеризации олефинов. Многостадийная полимеризация олефинов может включать также дополнительные стадии полимеризации, осуществляемые в дополнительных реакторах. Такими дополнительными полимеризационными реакторами могут быть любые виды полимеризационных реакторов низкого давления, как, например, газопазные реакторы или суспензионные реакторы. Если многостадийная полимеризация олефинов включает полимеризацию в суспензии, суспензионную полимеризацию предпочтительно проводить до подачи олефинов в газопазный реактор. Подходящими реакторами для такой суспензионной полимеризации являются, к примеру,

петлевые реакторы или реакторы смешения. В качестве подходящей суспензионной среды могут, среди прочего, служить инертные углеводороды, такие как изобутан или смесь углеводородов или сами мономеры. Эти дополнительные полимеризационные стадии суспензионной полимеризации могут также включать предварительную стадию полимеризации. Если данная многостадийная полимеризация олефинов включает дополнительные полимеризационные стадии, проводимые в газовой фазе, в качестве дополнительных газофазных полимеризаторов могут служить любые типы газофазных реакторов, такие как горизонтальные или вертикальные размещающие газофазные реакторы, реакторы с псевдооживленным слоем катализатора или многозональные циркуляционные реакторы. Такие дополнительные газофазные полимеризаторы могут быть расположены до или после первого и второго газофазных полимеризаторов многостадийной полимеризации олефинов. В предпочтительной конструкции такой многостадийной полимеризации, проводимой в более чем двух газофазных полимеризаторах, будут все типы газовых реакторов, которые не будут размещены в конце ряда газофазных реакторов. В качестве таких реакторов можно использовать согласно настоящему изобретению реакторы с псевдооживленным слоем катализатора, содержащие газораспределительную систему и трубку отстойника, верхнее отверстие которой пристроено к газораспределительной системе.

Фиг. 1 показывает схематическую установку двух последовательно соединенных реакторов с псевдооживленным слоем катализатора для проведения процесса в рамках настоящего изобретения, т.е. оба газофазных реактора для полимеризации олефинов являются реакторами с псевдооживленным слоем катализатора.

Первый газофазный реактор, реактор с псевдооживленным слоем катализатора (1) включает псевдооживленный слой (2) полиолефиновых частиц, газораспределительную систему (3) и зону снижения скорости реакции (4). Зона снижения скорости реакции (4) обычно обладает большим диаметром в сравнении с диаметром части с псевдооживленным слоем реактора. Полиолефиновый слой поддерживается в псевдооживленном состоянии с помощью восходящего потока газа, подаваемого через газораспределительную систему (3), расположенную в нижней части реактора (1).

Газообразный поток реакционного газа, выходящий с вершины зоны снижения скорости реакции (4) через рециркуляционную трубу (5), сжимается компрессором (6), переносится в теплообменник (7), в котором поток охлаждается, а затем повторно циркулируется в нижнюю часть реактора с псевдооживленным слоем катализатора (1) в наконечник, расположенный ниже газораспределительной системы (3) в положении (8).

Рециркулирующий газ может, при необходимости, быть охлажден ниже температуры конденсации одного или нескольких компонентов рециркулирующего газа в теплообменнике таким образом, чтобы реактор работал с конденсированным веществом, т.е. в режиме конденсации. Помимо непрореагировавших мономеров рециркулирующий газ может содержать инертные конденсируемые газы, такие как алканы, а также инертные неконденсируемые газы, такие как азот. Приготовленные мономеры, регуляторы молекулярной массы и дополнительные инертные газы могут подаваться в реактор (1) в различных местах, например через линию (9) перед компрессором (6); в этом плане объем изобретения не имеет ограничений. Обычно катализатор подается в реактор (1) по линии (10), которая предпочтительно располагается в нижней части псевдооживленного слоя (2).

Реактор с псевдооживленным слоем катализатора (1) далее включает трубку отстойника (11), верхнее отверстие которой пристроено к газораспределительной системе (3) и которая предпочтительно размещена абсолютно вертикально. Трубка

отстойника (11) может иметь постоянный диаметр или состоять из нескольких секций, диаметр которых уменьшается в нисходящем направлении. Газораспределительная система (3) может быть плоской, но предпочтительно должна иметь коническую форму так, чтобы ее нижняя часть в направлении к трубке отстойника (11) могла служить для
 5 ввода полиолефиновых частиц в трубку отстойника (11) под действием силы тяжести. Верхнее отверстие трубки отстойника (11) предпочтительно занимает центральное положение газораспределительной системы (3).

Во время эксплуатации реактора с псевдооживленным слоем катализатора (1) трубка отстойника (11) вмещает слой полиолефиновых частиц, движущихся сверху вниз по
 10 трубке отстойника. Полиолефиновые частицы подаются в трубку отстойника (11) через верхнее отверстие и непрерывно удаляются через выпускной клапан (12), в качестве которого предпочтительно используется сегментный шаровой клапан.

Текущая среда подается по линии (13) в трубку отстойника (11) около нижнего конца трубки отстойника в таком количестве, что восходящий поток жидкости индуцируется
 15 в слое полиолефиновых частиц. Предпочтительно, чтобы текущая среда содержала инертный газ и, в особенности, предпочитается насыщенный углеводород, такой как пропан. Предпочтительно, чтобы пропан брался из установки утилизации газа (не показано), в которой очищенный пропан получен с помощью дистилляции или сепарации из отходящего газа из полимеризационных реакторов.

Второй газофазный реактор, реактор с псевдооживленным слоем катализатора (21) работает аналогично реактору с псевдооживленным слоем катализатора (1). Он включает псевдооживленный слой (22) полиолефиновых частиц, газораспределительную систему (23) и зону снижения скорости реакции (24). Полиолефиновый слой поддерживается в псевдооживленном состоянии с помощью восходящего потока газа, подаваемого через
 25 газораспределительную систему (23). Газообразный поток реакционного газа, выходящий с вершины зоны снижения скорости реакции (24) через рециркуляционную трубу (25), сжимается компрессором (26), переносится в теплообменник (27), в котором поток охлаждается, а затем повторно циркулируется в нижнюю часть реактора с псевдооживленным слоем катализатора (21) в наконечник, расположенный ниже
 30 газораспределительной системы (23) в положении (28). Приготовленные мономеры, регуляторы молекулярной массы и дополнительные инертные газы могут подаваться в реактор (21), например, через линию (29), расположенную перед компрессором (26).

Выпускной клапан (12) расположен над линией (20), которая разветвляет линию рециркулирующего газа (25), расположенную за теплообменником (27). По линии (20)
 35 проходит часть рециркулирующего газа второго газофазного реактора (21).

Полиолефиновые частицы проходят через выпускной клапан (12), поступают на линию (20) и переносятся через наконечник (30) во второй газофазный реактор (21). В случае, если второй реактор с псевдооживленным слоем катализатора (21) работает в режиме конденсации, рекомендуется ответвление линии (20) от линии рециркулирующего газа
 40 (25) до теплообменника (27), чтобы предотвратить попадание жидкости на линию (20).

Фиг. 2 показывает схематическую установку двух последовательно соединенных реакторов с псевдооживленным слоем катализатора для проведения процесса в рамках настоящего изобретения, в котором первый газофазный реактор - это реактор с псевдооживленным слоем катализатора, а второй газофазный реактор - это
 45 циркуляционный газофазный реактор с двумя соединенными реакционными зонами, как описано в WO 97/04015 A1 или WO 00/02929 A1.

Первый газофазный реактор - это реактор с псевдооживленным слоем катализатора (1), который идентичен реактору, показанному на фиг. 1 и описанному выше.

Второй газофазный реактор - это циркуляционный газофазный реактор (31) с двумя соединенными реакционными зонами, восходящей трубой (32) и спускной трубой (33), по которым многократно проходят полиолефиновые частицы. В восходящей трубе (32) поток полиолефиновых частиц поднимается вверх в условиях быстрого
 5 псевдооживления по направлению, указанному с помощью стрелки (34). В спускной трубе (33) поток полиолефиновых частиц движется вниз под действием силы тяжести в направлении, указанном с помощью стрелки (35).

Восходящая (32) и спускная (33) трубы соответственно соединены с помощью соединительных отводов труб (36) и (37). После прохождения по восходящей трубе (32)
 10 полиолефиновые частицы и газообразная смесь выходят из восходящей трубы (32) и направляются в зону сепарации твердое вещество/газ (38). Такая сепарация твердого вещества/газа может проводиться с помощью стандартного средства сепарации, такого как, к примеру, центробежный сепаратор, аналогичный циклонному сепаратору. Из зоны сепарации (38) полиолефиновые частицы поступают в спускную трубу (33).

Выходящая из зоны сепарации (38) газообразная смесь рециркулируется в спускную трубу (32) по рециркуляционной трубе (39), оснащенной компрессором (40) и теплообменником (41). После теплообменника (41) рециркуляционная труба (39) разветвляется и газовая смесь разделяется на два отдельных потока: линия (42) направляет часть рециркуляционного газа в соединительный отвод (37), в то время как
 20 линия (43) направляет другую часть рециркуляционного газа в нижнюю часть восходящей трубы (32), так, чтобы создать в ней условия быстрого псевдооживления.

Приготовленные мономеры, регуляторы молекулярной массы и дополнительные инертные газы могут подаваться в газофазный реактор (31) по одной или несколькими линиям (44), расположенным по усмотрению специалиста в данной области в различных
 25 местах рециркуляционной газовой трубы (39). Полученные полиолефиновые частицы непрерывно выгружаются из нижней части спускной трубы (33) через линию сброса (45).

Выпускной клапан (12) расположен над линией (46), которая разветвляет линию рециркулирующего газа (39), расположенную за теплообменником (41) или
 30 ответвлениями линий (42) или (43). По линии (46) проходит остальная часть рециркулирующего газа второго циркуляционного газофазного реактора (31). Полиолефиновые частицы проходят через выпускной клапан (12), поступают на линию (46) и переносятся через наконечник (47) в циркуляционный газофазный реактор (31).

Настоящее изобретение относится к процессу полимеризации олефинов при
 35 температуре от 30°C до 140°C и давлении от 1 МПа до 10 МПа в присутствии катализатора полимеризации в ходе многостадийной полимеризации олефинов как минимум в двух последовательно соединенных газофазных полимеризаторах, в которых осуществляется такой процесс переноса полиолефиновых частиц из первого газофазного полимеризатора во второй газофазный полимеризатор в соответствии с тем, как это
 40 изложено выше.

Другим аспектом настоящего изобретения является реактор для полимеризации олефинов в псевдооживленном слое полиолефиновых частиц, в состав которого входит газораспределительная система, зона снижения скорости и технологическая линия повторной циркуляции газа для переноса реакционного газа из верхней части зоны
 45 снижения скорости в часть реактора, расположенную под газораспределительной системой. Технологическая линия повторной циркуляции газа оснащена компрессором и теплообменником, где далее в реакторе расположена трубка отстойника, верхнее отверстие которой пристроено к газораспределительной системе. Трубка отстойника

оснащена в нижней трети трубки около нижнего конца трубки отстойника входным патрубком для подачи текучей среды в трубку отстойника и далее ее нижний конец оснащен выходным патрубком для выгрузки полиолефиновых частиц, который отключается с помощью выпускного клапана. Желательно практически вертикально располагать трубку отстойника. Также предпочтительно, чтобы нижний конец трубки отстойника имел коническую форму. Такой реактор особенно подходит в качестве первого газофазного реактора в установке полимеризации олефинов, в которую входят два последовательно соединенных газофазных полимеризатора для полимеризации олефинов в ходе многостадийной полимеризации. Соответственно, настоящее изобретение также относится к выгрузке полиолефинов из такого реактора с псевдооживленным слоем катализатора, в котором текучая среда подается в трубку отстойника в таком количестве, что восходящий поток текучей среды индуцируется в слое полиолефиновых частиц выше наконечника для подачи текучей среды и полиолефиновые частицы выгружаются из нижнего конца трубки отстойника. Такой процесс выгрузки обладает преимуществом не только в сочетании с переносом выгруженных полиолефиновых частиц в следующий газофазный реактор в ряду полимеризаторов, но также предлагает преимущества, при которых полимерные частицы, проходящие выгрузку, подаются в устройства дегазирования и прессования. Например, если полимеризацией олефинов является сополимеризация этилена, то в свете настоящего изобретения возможно в результате процесса выгрузки значительно снизить количество сомономеров, переносимых в установку дегазирования. Это позволяет проводить полимеризацию с использованием небольшой установки дегазирования, которая может работать более экономно, поскольку требует меньшей стоимости конструирования и обладает меньшими производственными затратами.

Примеры

Скорость течения расплава была $MFR_{2,16}$, определена в соответствии с DIN EN ISO 1133:2005, условия D при температуре 190°C и нагрузке в 2,16 кг.

Плотность определялась согласно DIN EN ISO 1183-1:2004, Метод (А) (погружение) с полученными методом прессования пластинами толщиной 2 мм. Полученные методом прессования пластины были изготовлены с заданной тепловой предысторией: спрессованы при 180°C, 20 МПа в течение 8 мин с последующей кристаллизацией в кипящей воде в течение 30 мин.

Распределение размера частиц определялось с помощью установки Tyler Testing Sieve Shaker RX-29 Model B, доступной в компании Combustion Engineering Endecott, укомплектованной шестью сетчатыми фильтрами в соответствии с ASTM E-11-87, с номерами 5, 7, 10, 18, 35, и 200 соответственно.

Объемная плотность определялась в соответствии в DIN EN ISO 60:2000-01.

Концентрация водорода во втором реакторе с псевдооживленным слоем катализатора (21) определялась с помощью газовой хроматографии.

Гомополимеризация этилена проводилась в присутствии водорода, служащего в качестве регулятора молекулярной массы, и пропана, используемого как инертный растворитель, в первом реакторе с псевдооживленным слоем катализатора (1) в ряду двух соединенных реакторов с псевдооживленным слоем катализатора, как показано на фиг. 1. Цилиндрическая реакционная часть реактора с псевдооживленным слоем катализатора (1) обладала внутренним диаметром 1000 мм и высотой 3500 мм. Реактор с псевдооживленным слоем катализатора (1) был оснащен вертикальной трубкой отстойника (11), верхнее отверстие которой было пристроено к газораспределительной системе (3). Трубка отстойника (11) имела цилиндрическую часть с внутренним

диаметром 200 мм и длиной 1250 мм, которая конически сужалась на протяжении 300 мм до внутреннего диаметра линии сброса, составляющего 40 мм. Пропан подавался как текучая среда в трубку отстойника (11) около нижнего конца трубки, чтобы предотвратить перенос газовой смеси из первого реактора с псевдоожигенным слоем катализатора во второй реактор с псевдоожигенным слоем катализатора. Используемый выпускной клапан периодически открывался, время открытия которого составляло 1 с. Верхний уровень псевдоожигенного слоя регулировался таким образом, чтобы среднее время пребывания полиолефиновых частиц в первом реакторе с псевдоожигенным слоем катализатора было всегда 2 часа.

Второй реактор с псевдоожигенным слоем катализатора работал не как полимеризатор, а использовался только в качестве средства переноса полиэтиленовых частиц, и, соответственно, газовой фазой второго реактора с псевдоожигенным слоем катализатора был пропан. Для поддержания постоянного уровня псевдоожигенного слоя во втором реакторе количество полимера, выгружаемого из второго реактора, равнялось количеству, перенесенному из первого реактора. Давление во втором реакторе поддерживалось постоянным с помощью подачи свежего пропана для компенсации потерь газа в связи с выгрузкой полимерных частиц из второго реактора.

Для проведения полимеризации использовался катализатор Циглера, приготовленный в соответствии с описанием в Примерах 1-6 WO 2009/027266. Твердая составляющая катализатора, используемого в предварительной полимеризации, приводилась в контакт с триизобутилалюминием (TIBAL) в жидком пропане при 40°C и давлении 2,5 МПа в сосуде для предварительной реакции при весовом соотношении 2 г TIBAL/г катализатора. Среднее время пребывания катализатора в таком сосуде составляло 36 мин.

Пример 1

Полимеризация этилена со скоростью образования 80 кг/ч проводилась в реакторе с псевдоожигенным слоем катализатора (1) при 80°C и давлении 2,5 МПа. В состав реакционного газа входили 6,5 мол. % этилена, 19,5 мол. % водорода и 74 мол. % пропана. Скорость течения расплава MFR_{2.16} полученного полиэтилена составляла 140 г/10 мин, а плотность - 0,986 г/см³. Средний диаметр полученных частиц полиэтилена был 970 мкм, 0,3% полиэтиленовых частиц обладали диаметром менее 180 мкм и объемной плотностью 0,526 г/см³.

Выгрузка полиэтиленовых частиц осуществлялась периодически. Выпускной клапан открывался 50 раз в час, производя, таким образом, выгрузку в среднем 1,6 кг полиэтиленовых частиц во время одного открытия клапана. Полиэтиленовые частицы выгружались во второй реактор с псевдоожигенным слоем катализатора, давление в котором составляло 2,1 МПа.

Пропан подавался в трубку отстойника в количестве 18 кг/ч. После двух часов работы концентрация водорода во втором реакторе с псевдоожигенным слоем катализатора (21) осталась ниже предела обнаружения 0,1 об. %. Это подтверждает то, что рабочие условия были адекватны для предотвращения переноса реакционного газа из первого реактора с псевдоожигенным слоем катализатора (1) во второй реактор с псевдоожигенным слоем катализатора (21).

Пример 2

Проводилась полимеризация этилена аналогично полимеризации, описанной в Примере 1, однако скорость образования увеличилась до 350 кг/ч.

Выгрузка полиэтиленовых частиц осуществлялась периодически. Выпускной клапан

открывался 220 раз в час, производя, таким образом, выгрузку в среднем 1,6 кг полиэтиленовых частиц во время одного открытия клапана. Пропан подавался в трубку отстойника в количестве 65 кг/ч.

После двух часов работы концентрация водорода во втором реакторе с псевдоожигенным слоем катализатора (21) осталась ниже предела обнаружения 0,1 об. %, подтверждая то, что реакционный газ не переносился из первого реактора с псевдоожигенным слоем катализатора (1) во второй реактор с псевдоожигенным слоем катализатора (21).

Пример 3

Полимеризация, описанная в Примере 2, была повторно проведена.

Выгрузка полиэтиленовых частиц осуществлялась периодически. Выпускной клапан открывался 220 раз в час, производя, таким образом, выгрузку в среднем 1,6 кг полиэтиленовых частиц во время одного открытия клапана. Пропан подавался в трубку отстойника в количестве 50 кг/ч.

После двух часов работы концентрация водорода во втором реакторе с псевдоожигенным слоем катализатора (21) осталась ниже предела обнаружения 0,1 об. %, подтверждая то, что реакционный газ не переносился из первого реактора с псевдоожигенным слоем катализатора (1) во второй реактор с псевдоожигенным слоем катализатора (21).

Сравнительный Пример А

Полимеризация, описанная в Примере 2, была повторно проведена.

Выгрузка полиэтиленовых частиц осуществлялась периодически. Выпускной клапан открывался 120 раз в час, производя, таким образом, выгрузку в среднем 1,6 кг полиэтиленовых частиц во время одного открытия клапана. Пропан подавался в трубку отстойника в количестве 40 кг/ч.

Вскоре после начала переноса полиэтиленовых частиц из первого во второй реактор с псевдоожигенным слоем катализатора уровень водорода поддавался оценке во втором реакторе. После одного часа работы была достигнута концентрация водорода 0,5 об. %, показывая, что реакционный газ был перенесен из первого реактора с псевдоожигенным слоем катализатора (1) во второй реактор с псевдоожигенным слоем катализатора (21). Соответственно, слишком низкое количество пропана подавалось в трубку отстойника (11), чтобы в слое полиэтиленовых частиц в трубке отстойника (11) образовался восходящий поток пропана.

Формула изобретения

1. Процесс переноса полиолефиновых частиц из первого газофазного полимеризатора во второй путем многостадийной полимеризации олефинов, проводимой как минимум в двух последовательно соединенных газофазных полимеризаторах,

где первый газофазный реактор - это реактор с псевдоожигенным слоем катализатора, содержащий газораспределительную систему и трубку отстойника, верхнее отверстие которой интегрировано с газораспределительной системой и содержит слой полиолефиновых частиц, которые перемещаются с вершины на дно трубки отстойника,

процесс состоит из стадий:

подачи жидкости в трубку отстойника в таком количестве, что восходящий поток жидкости индуцируется в слое полиолефиновых частиц выше наконечника для подачи текучей среды;

извлечения полиолефиновых частиц из нижнего конца трубки отстойника; и

переноса извлеченных полиолефиновых частиц во второй газофазный полимеризатор.

2. Процесс переноса полиолефиновых частиц по п. 1, где трубка отстойника расположена практически вертикально.

3. Процесс переноса полиолефиновых частиц по любому одному из пп. 1 или 2, где
5 нижний конец трубки отстойника имеет коническую форму.

4. Процесс переноса полиолефиновых частиц по любому одному из пп. 1 или 2, где слой полиолефиновых частиц перемещается как поршневой поток сверху вниз по трубке отстойника.

5. Процесс переноса полиолефиновых частиц по любому одному из пп. 1 или 2, где
10 слой полиолефиновых частиц непрерывно извлекается из трубки отстойника.

6. Процесс переноса полиолефиновых частиц по любому одному из пп. 1 или 2, где полиолефиновые частицы, извлеченные из трубки отстойника, переносятся во второй газофазный полимеризатор с помощью реакционного газа второго газофазного полимеризатора.

15 7. Процесс переноса полиолефиновых частиц по любому одному из пп. 1 или 2, где многостадийная полимеризация олефинов представляет собой многостадийную полимеризацию этилена или этилена и сомономера, а полимеризация в первом полимеризаторе осуществляется в присутствии водорода.

8. Процесс переноса полиолефиновых частиц по любому одному из пп. 1 или 2, где
20 текучей жидкостью, подаваемой в трубку отстойника, является инертный газ.

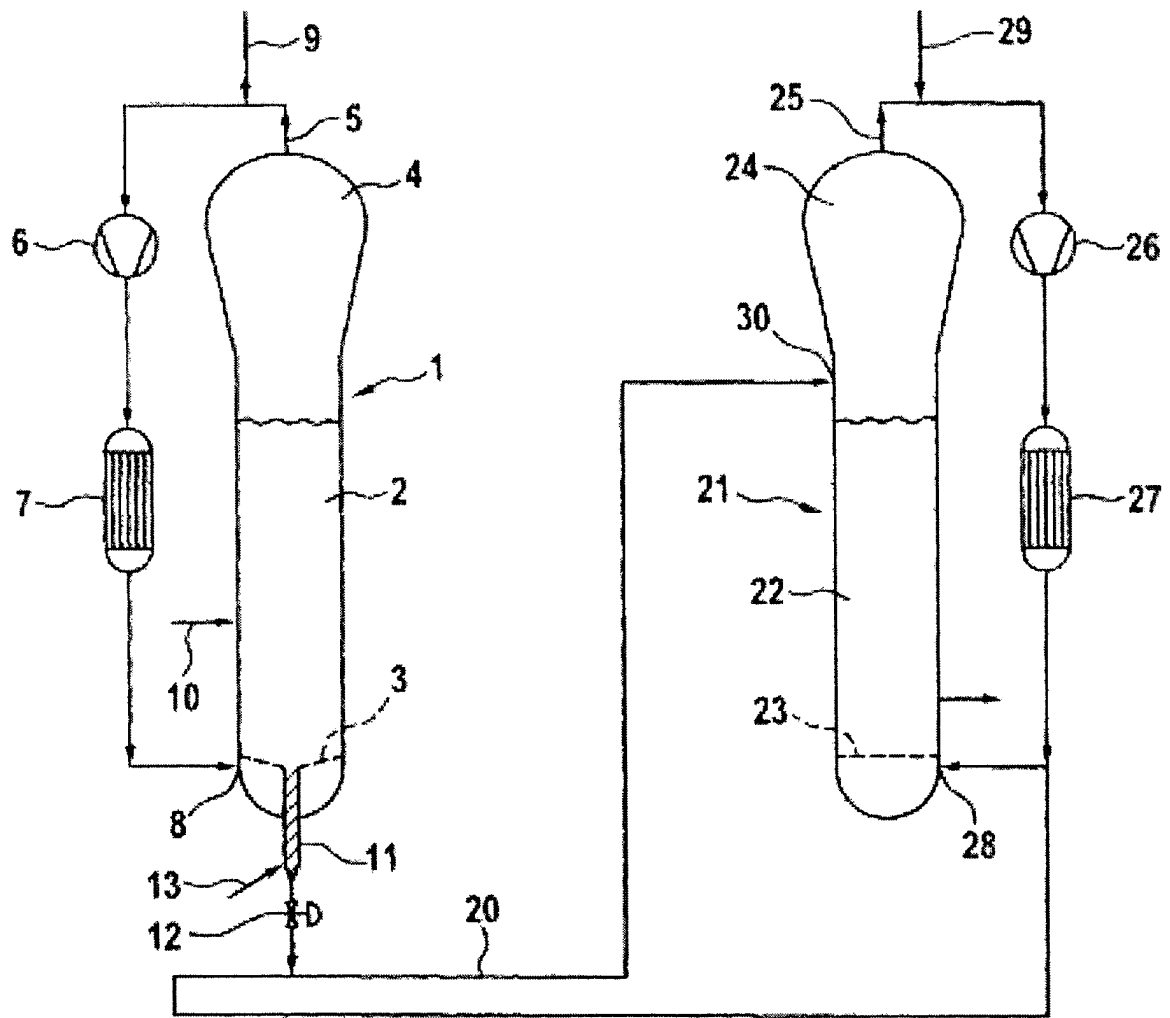
9. Процесс полимеризации олефинов при температуре от 30°C до 140°C и давлении от 1 МПа до 10 МПа в присутствии катализатора полимеризации в ходе многостадийной полимеризации олефинов как минимум в двух последовательно соединенных газофазных полимеризаторах, в которых осуществляется данный процесс переноса полиолефиновых
25 частиц из первого газофазного полимеризатора во второй газофазный полимеризатор по любому из пп. 1-8.

30

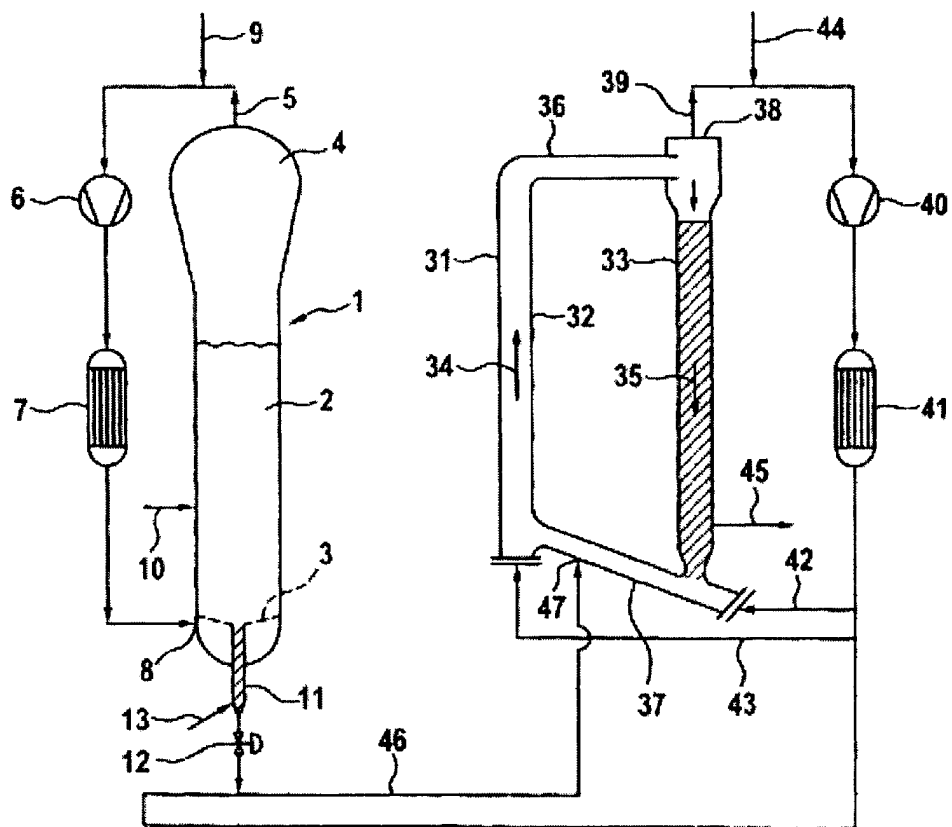
35

40

45



ФИГ. 1



Фиг. 2