

RU 2750609 C2



(19) RU (11) 2 750 609<sup>(13)</sup> C2

(51) МПК  
B01J 8/18 (2006.01)  
C08F 2/00 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК  
B01J 8/18 (2020.08); C08F 2/00 (2020.08)

(21)(22) Заявка: 2019111157, 11.09.2017

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
11.09.2017

Дата регистрации:  
29.06.2021

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:  
16.09.2016 US 62/395,636

(43) Дата публикации заявки: 16.10.2020 Бюл. № 29

(45) Опубликовано: 29.06.2021 Бюл. № 19

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на  
национальной фазе: 16.04.2019

(86) Заявка РСТ:  
US 2017/050912 (11.09.2017)

(87) Публикация заявки РСТ:  
WO 2018/052836 (22.03.2018)

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

(72) Автор(ы):

ВАН ЭГМОНД, Ян, В. (US),  
ГОУД, Джейфри, Д. (US),  
КААРТО, Джон, К. (US),  
КИСМАР, Дэниел, Дж. (US)

(73) Патентообладатель(и):

У.Р. ГРЕЙС энд Ко.-КОНН. (US)

(56) Список документов, цитированных в отчете  
о поиске: US 2008/0052058 A1, 28.02.2008. US  
2014/0171602 A1, 19.06.2014. US 3770714 A,  
06.11.1973. US 6262190 B1, 17.07.2001.

(54) СПОСОБ ЭФФЕКТИВНОЙ ПРОДУВКИ ПОЛИМЕРНЫХ ЧАСТИЦ

(57) Реферат:

Группа изобретений относится к способам  
эффективной продувки полимерных частиц в  
газофазном реакторе с псевдоожиженным слоем.  
Способ включает полимеризацию олефиновых  
мономеров и необязательно сополимеров в  
первом сосуде реактора с образованием потока  
неочищенного продукта, содержащего  
полимеризованные твердые частицы,  
непрореагировавший мономер и необязательно  
сополимер, причем полимеризованные твердые  
частицы содержат олефиновый полимер, ЛОС и  
катализитическую систему, приведение

полимеризованных твердых частиц в контакт с  
катализитическим ядом, выбранным из монооксида  
углерода, диоксида углерода, кислорода, воды,  
спиртов, аминов или их смесей, образуя таким  
образом пассивированный поток, при этом  
дезактивируют катализитическую систему,  
поддержание пассивированного потока в  
перемешенном состоянии во втором реакторе и  
приведение пассивированного потока во втором  
реакторе в контакт с циркулирующим газом,  
содержащим непрореагировавший мономер,  
присутствующий в количестве от 50,0 до 99,5%

R U 2 7 5 0 6 0 9 C 2

R U 2 7 5 0 6 0 9 C 2

R U 2 7 5 0 6 0 9 C 2

mass. от общей массы циркулирующего газа, в течение времени пребывания, снижая таким образом концентрацию ЛОС в полимеризованных твердых частицах по меньшей мере на 10% mass. в сравнении с уровнем перед входом во второй реактор, образуя таким образом поток

очищенных твердых частиц олефинового полимера. Способы продувки обеспечивают улучшенное удаление летучих органических соединений, образующихся во время производства полимерного материала. 4 н. и 27 з.п. ф-лы, 2 ил., 2 табл.

R U 2 7 5 0 6 0 9 C 2

RUSSIAN FEDERATION



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) RU (11)

2 750 609<sup>(13)</sup> C2

(51) Int. Cl.  
*B01J 8/18* (2006.01)  
*C08F 2/00* (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(52) CPC  
*B01J 8/18* (2020.08); *C08F 2/00* (2020.08)

(21)(22) Application: 2019111157, 11.09.2017

(24) Effective date for property rights:  
11.09.2017

Registration date:  
29.06.2021

Priority:

(30) Convention priority:  
16.09.2016 US 62/395,636

(43) Application published: 16.10.2020 Bull. № 29

(45) Date of publication: 29.06.2021 Bull. № 19

(85) Commencement of national phase: 16.04.2019

(86) PCT application:  
US 2017/050912 (11.09.2017)

(87) PCT publication:  
WO 2018/052836 (22.03.2018)

Mail address:  
129090, Moskva, ul. B.Spasskaya, 25, stroenie 3,  
OOO "Yuridicheskaya firma Gorodisskij i  
Partnery"

(72) Inventor(s):  
VAN EGMOND, Jan, W. (US),  
GOAD, Jeffrey, D. (US),  
KAARTO, John, K. (US),  
CHISMAR, Daniel, J. (US)

(73) Proprietor(s):  
W. R. GRACE & CO.-CONN. (US)

(54) METHOD FOR EFFICIENT BLOWING OF POLYMER PARTICLES

(57) Abstract:

FIELD: polymers.

SUBSTANCE: group of inventions relates to methods for efficient blowing of polymer particles in a gas-phase fluidized bed reactor. The method includes polymerizing olefinic monomers and optionally comonomers in a first reactor vessel to form a crude product stream containing polymerized solids, unreacted monomer, and optionally comonomer, the polymerized solid particles containing olefinic polymer, VOCs and catalyst system, bringing polymerized solid particles into contact with a catalytic poison selected from carbon monoxide, carbon dioxide, oxygen, water, alcohols, amines, or mixtures thereof, thus forming a passivated

stream, while deactivating the catalytic system, maintaining the passivated stream in a mixed state in the second reactor and bringing the passivated stream in the second reactor into contact with a circulating gas containing unreacted monomer present in an amount from 50.0 to 99.5 wt % of the total mass of the circulating gas, during stay, thus reducing the concentration of VOCs in the polymerized solid particles by at least 10% of the mass compared to the level upstream of the second reactor, thus forming a stream of purified olefinic polymer solid particles.

EFFECT: blowing methods provide improved removal of volatile organic compounds (VOCs)

generated during polymer production.

31 cl, 2 dwg, 2 tbl

R U 2 7 5 0 6 0 9 C 2

R U 2 7 5 0 6 0 9 C 2

ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ ИЗОБРЕТЕНИЯ

[001] Данное изобретение относится к эффективной продувке полимерных частиц. Более конкретно, данное изобретение относится к удалению летучих органических соединений из частиц олефинового полимера в газофазном реакторе с псевдоожженным 5 слоем.

ПРЕДПОСЫЛКИ СОЗДАНИЯ ИЗОБРЕТЕНИЯ

[002] Роль пластмасс в повседневной жизни современных потребителей обширна. Они присутствуют практически во всех видах деятельности, например, в полиэтиленовых бутылках, используемых для хранения молока, полипропиленовых контейнерах и 10 пленке, которые хранят пищу и сохраняют ее свежей, или полибутене, применяемом в герметичных уплотнениях для упаковки и термоплавких kleев. Производственные процессы и каталитические системы уже давно разработаны для получения спектра пластмассовых сортов, необходимых для удовлетворения разнообразных коммерческих 15 потребностей. Однако, несмотря на многочисленные изменения в производстве олеиновых полимерных материалов, примеси, такие как летучие органические соединения, могут сопровождать производство полимера. Они вырабатываются как часть процесса производства полимера и в более высоких концентрациях могут потенциально влиять на качество продукта, способность полимера эффективно 20 подвергаться переработке и контроль за состоянием окружающей среды. К сожалению, с помощью традиционно принятых средств содержание этих примесей сложно или дорого снизить в конечном продукте.

[003] В настоящее время предпринимаются усилия по разработке усовершенствованных процессов удаления примесей в потоке полимера. Они имеют форму использования специализированных продувочных сосудов, в которых пар 25 применяют для пассивирования катализатора в полимерных частицах, а инертный газ – для продувки полимерного материала от мономера. Примеры таких систем включают патент США № 4,332,933, патент США № 4,372,758, патент США № 4,758,654, патент США № 5,703,203, патент США № 7,786,254; Номера Международных публикаций №№ WO93/13843, WO00/65953, WO1999065953 и WO2008/080782, Номера публикаций 30 заявок на патент США №№ 2008005058 и 2008/0052058; и Европейский патент № ЕР 2,370,478. Тем не менее, существует постоянная потребность в процессах, снижающих содержание примесей в полимере. Неожиданно было обнаружено, что при обработке полимера в газофазном реакторе с псевдоожженным слоем с циркулирующим потоком газа, содержащим непрореагировавший мономер, возможно улучшенное удаление 35 примесей. Использование емкости реактора на холостом ходу в качестве продувочного сосуда повышает гибкость процесса и потенциально позволяет создавать/применять более мелкие продувочные сосуды.

ИЗЛОЖЕНИЕ СУЩНОСТИ ИЗОБРЕТЕНИЯ

[001] В одном варианте осуществления, описание настоящего объекта изобретения 40 относится к способу, включающему полимеризацию олеиновых мономеров и необязательно сомономеров в первом сосуде реактора, образуя таким образом поток неочищенного продукта, содержащий полимеризованные твердые частицы, непрореагировавший мономер и необязательно сомономер, причем полимеризованные 45 твердые частицы содержат олеиновый полимер, летучие органические соединения (ЛОС) и каталитическую систему. Затем полимеризованные твердые частицы приводят в контакт с каталитическим ядом, выбранным из монооксида углерода, диоксида углерода, кислорода, воды, спиртов, аминов или их смесей, образуя таким образом пассивированный поток. Пассивированный поток поддерживают в псевдоожженном

состоянии во втором реакторе. Затем пассивированный поток во втором реакторе приводят в контакт с циркулирующим газом, содержащим непрореагировавший мономер, в течение времени пребывания, снижая таким образом концентрацию ЛОС в полимеризованных твердых частицах по меньшей мере на 10% масс. в сравнении с 5 уровнем перед входом во второй реактор, образуя таким образом поток очищенных твердых частиц олефинового полимера.

[002] В другом варианте осуществления объекта изобретения настоящего описания относится к полимеру, полученному в соответствии с описанным выше способом.

[003] В еще одном варианте осуществления объекта изобретения настоящее описание

10 относится к способу, включающему: полимеризацию олефиновых мономеров и необязательно сомономеров в системе с двумя реакторами, содержащей первый реактор и второй реактор, причем продукт полимеризации первого реактора направляют во второй реактор, где его смешивают с продуктом полимеризации из второго реактора, образуя таким образом поток неочищенного продукта, содержащего полимеризованные 15 твердые частицы и непрореагировавший мономер, и необязательно сомономер, полимеризованные твердые частицы, содержащие ЛОС и катализическую систему. Затем неочищенный продукт направляют в емкость для хранения, образуя, таким образом, поток сохраненных полимеризованных твердых частиц. Полимеризацию 20 прекращают во втором реакторе, и сохраненные полимеризованные твердые частицы направляют во второй реактор. Поток сохраненных полимеризованных твердых частиц приводят в контакт с катализическим ядом, выбранным изmonoоксида углерода, диоксида углерода, кислорода, воды, спиртов, аминов или их смесей, образуя, таким образом, пассивированный поток. Пассивированный поток поддерживают в 25 псевдоожженном состоянии во втором реакторе, и, наконец, во втором реакторе пассивированный поток приводят в контакт с циркулирующим газом, содержащим непрореагировавший мономер, в течение времени пребывания, тем самым уменьшая концентрацию ЛОС в полимеризованных твердых частицах по меньшей мере на 10% масс. в сравнении с уровнем перед входом во второй реактор, образуя, таким образом, 30 поток очищенных твердых частиц олефинового полимера.

[004] В еще одном варианте осуществления объекта изобретения настоящего описания относится к способу, включающему полимеризацию олефиновых мономеров и необязательно сомономеров в сосуде первого реактора, образуя, таким образом, неочищенный продукт, содержащий полимеризованные твердые частицы, 35 непрореагировавший мономер и необязательно сомономер, причем полимеризованные твердые частицы содержат олефиновый полимер, ЛОС и катализическую систему. Затем полимеризованные твердые частицы приводят в контакт с катализическим ядом, выбранным изmonoоксида углерода, диоксида углерода, кислорода, воды, спиртов, аминов или их смесей, образуя таким образом пассивированный поток.

Пассивированный поток поддерживают в перемешенном состоянии внутри второго 40 реактора с псевдоожженным слоем с циркулирующим газом, содержащим непрореагировавший мономер, в течение времени пребывания, уменьшая таким образом концентрацию ЛОС в полимеризованных твердых частицах по меньшей мере на 10% масс. в сравнении с уровнем перед входом во второй реактор, образуя таким образом 45 поток очищенных твердых частиц олефинового полимера.

#### **КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖЕЙ**

[004] Объект настоящего изобретения будет более понятен из нижеследующего детального описания в сочетании с прилагаемыми чертежами, в которых:

[005] На Фиг. 1 изображен традиционно принятый способ производства полиолефинов

с использованием серии из двух реакторов, в которых полимерный продукт поступает из первого реактора во второй реактор, где происходит дополнительная полимеризация олефинов.

[006] На Фиг. 2 изображены два реактора для полимеризации олефинов, выполненных

5 с возможностью соединения в серию, как проиллюстрировано на Фиг. 1, где продукт полимеризации из первого реактора поступает во второй реактор, в котором происходит продувка от примесей.

### **ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ**

[007] Объект изобретения настоящего описания относится к способу продувки в

10 псевдоожженном слое при высокой температуре для уменьшения содержания или удаления летучих органических соединений, образующихся во время производства полимерного материала.

[008] Летучие органические соединения

[009] Для цели данного описания, термин летучие органические соединения (ЛОС)

15 означает совокупность углеводородов от н-C<sub>7</sub> до н-C<sub>12</sub>, содержащих материал олигомеров от C<sub>2</sub> до C<sub>3</sub>, согласно методам измерения ЛОС, и включает все изомеры, элюируемые между пиками углеводородов от н-C<sub>7</sub> до н-C<sub>12</sub> с помощью ГХ колонки в описанных ниже условиях.

### **Обработанные полимеры**

20 [0010] Полимеры, которые могут быть обработаны согласно настоящему описанию, включают в себя 1-олеиновые полимеры, такие как полипропилен, полиэтилен и полибутилен; полистирол, полизопрен, полибутиадиен и SBR, а также их полимеры и сополимеры с бутилом, изопреном, нитрилами, диенами, стиролами, карбонатами, изоцианатами, винилхлоридами и их смесями. Если полимер является полипропиленом, он предпочтительно включает гомополимеры пропилена, сополимеры пропилена с этиленом или C<sub>4-10</sub> альфа-олефинами, и терполимеры пропилена с C<sub>2</sub> и C<sub>4-8</sub> олефинами. Если полимер представляет собой полиэтилен, он предпочтительно включает этиленовые гомополимеры и сополимеры или терполимеры этилена с C<sub>3-10</sub> альфа-олефинами. Если 25 полимер представляет собой полибутилен, он предпочтительно включает гомополимеры бутена-1 и сополимеры бутена-1 или терполимеры с C<sub>2-3</sub> или C<sub>5-8</sub> альфа-олефинами. Предпочтительно, чтобы полимеры, подвергаемые обработке в данном способе, включали полипропилен, полиэтилен и полибутилен или их комбинации. Более 30 предпочитительно, полимеры представляют собой полипропилен.

### **Каталитические системы**

35 [0011] Вышеуказанные полимеры получают в процессах полимеризации, в которых по мере протекания реакции полимеризации полимерные формы образуются вокруг частиц катализатора, так что частица катализатора становится частью самого полимера. Таким образом, каталитическая система, используемая в настоящем способе, остается 40 активной внутри полимера по мере поступления полимера из первого реактора во второй реактор и может взаимодействовать с непрореагировавшим мономером и сомономером во втором реакторе.

[0012] Каталитические системы, используемые в настоящем способе, предпочтительно представляют собой катализаторы полимеризации олефинов. Еще более 45 предпочтительно, катализаторы полимеризации олефинов могут включать в себя соли, содержащие соли переходных металлов из групп IV-VII, и алкилметаллы из металлов групп I-III в качестве сокатализатора, общеизвестные как катализаторы Циглера-Натта. Также можно использовать катализаторы Phillips, полученные путем вкрапления CrO<sub>3</sub>

в  $\text{SiO}_2$ , а также катализатор с единым центром полимеризации на металле, такие как металлоцены, а также катализаторы с поздними переходными металлами.

Предпочтительно используют один катализатор. Более предпочтительно, используемый

5 катализатор представляет собой гетерогенный катализатор Циглера-Натта, содержащий твердую неорганическую подложку катализатора, необязательный внутренний донор электрона(ов), такой как сукцинат, диэфиры, фталаты, замещенные фениленовые ароматические сложные диэфиры и бензоаты, внешний донор электронов и

10 алкилалюминиевый сокатализатор. Комбинация подложки и внутреннего донора электронов, как правило, называется прокатализатором. Более предпочтительно, в

15 качестве катализатора на основе алкилалюминиевого сокатализатора используют триэтилалюминий (TEAL). Прокатализатор, внешний донор электронов и сокатализатор могут быть объединены в реакторе с образованием активного катализатора, или

прокатализатор может быть предварительно полимеризован или предварительно

15 активирован. Предпочтительно, каталитическая система не включает каталитические системы, содержащие смеси двух или более различных твердых частиц катализатора, причем активные центры находятся на одной и той же подложке. К ним относятся так

называемые биметаллические катализаторы, содержащие два соединения переходного металла, например циклопентадиенильный комплекс переходного металла и

неметаллоценовое производное переходного металла, или системы на основе

20 металлоцена/хрома. Активные центры таких систем имеют разные реакции на

каталитические ингибиторы (яды), такие как вода или диоксид углерода, что может потребовать тщательного выбора способов дезактивации катализатора во втором

реакторе.

#### Способ продувки полимера

25 [0013] Современные процессы полимеризации, производящие весь диапазон

полипропиленовых продуктов, как правило, содержат множество реакторов. В то время как для производства гомополимеров подходит один реактор, для получения

30 каучукового компонента на основе этиленпропиленового каучука (EPR) в ударопрочных сополимерах полипропилена (ICP) требуются дополнительные реакторы. Несколько

реакторов (2, 3 или 4) также применяют для бимодальных, мультимодальных, двойных статистических сополимеров, бимодального матричного ICP и для ударопрочных

35 сополимеров, содержащих множество типов EPR (например, EPR с различным содержанием сомономера и/или отличающейся молекулярной массой). В большинстве

процессов реакторы, используемые для компонента EPR в ICP, представляют собой

40 газофазные реакторы. Когда эти линии с несколькими реакторами применяют для простых (моно-модальных) гомополимеров, то реакторы, расположенные ниже по потоку от первого реактора, часто пропускают. Способ изобретения согласно

настоящему описанию заключается в перепрофилировании этих газофазных реакторов для удаления ЛОС из полипропилена с одновременным использованием мономера в

45 качестве среды для псевдоожижения и продувки (газа), но без какой-либо дополнительной полимеризации.

[0014] В способе продувки полимера полимер, полученный в реакторе или реакторах, вместе с ЛОС переносят в реактор, где происходит отделение нежелательных материалов от полимера. Такая система реактора может включать в себя два реактора

45 полимеризации, соединенных в серию, причем в первом реакторе образуется полимерный продукт, а второй реактор применяют для удаления примесей из полимерного продукта. Например, гомополимер пропилена изготавливают в первом реакторе выше по потоку.

Гомополимер вместе с ЛОС затем переносят непосредственно во второй реактор, где

ЛОС отделяют от олефинового полимера.

[0015] Для целей настоящего описания, если не указано иное, термин «первый реактор» относится к реактору, в котором образуется полимерный материал, который будут обрабатывать во втором реакторе для удаления ЛОС. Специалисту в данной

5 области будет понятно, что первый реактор можно использовать отдельно или в качестве конечного реактора в серии из одного, двух, трех, четырех или более реакторов, производящих полимерный продукт в нескольких реакторах, как описано выше для производства, например, полимеров ICP или EPR, с последующим использованием дополнительного реактора для продувки. Предпочтительно, система реактора содержит 10 в общей сложности от двух до четырех реакторов, где один из реакторов служит в качестве продувочного реактора.

[0016] Для целей настоящего описания термин «второй реактор», если не указано иное, означает реактор, принимающий продукт, полученный в первом реакторе. Как обсуждалось выше, второй реактор предпочтительно представляет собой реактор, 15 который обычно применяют в цепи реакторов полимеризации, на холостом ходу, и предназначенных для продувки полимера. После завершения операции продувки полимера реактор на холостом ходу можно вернуть к процессу полимеризации.

[0017] Первый и второй сосуды реактора могут представлять собой любой сосуд реактора, обычно используемый для полимеризации олефинов; например, газофазный 20 реактор с псевдоожженным слоем, петлевой реактор, реактор с вертикальным перемешиванием в псевдоожженном слое, газофазные реакторы с горизонтальным или вертикальным перемешиванием, многозонные реакторы с циркулирующим кипящим слоем или автоклавные реакторы с перемешиванием. Предпочтительно, сосуды первого и второго реактора представляют собой газофазный реактор с псевдоожженным 25 слоем.

[0018] Альтернативно, систему реактора, состоящую из двух, трех, четырех или более 30 реакторов, можно первоначально эксплуатировать последовательно для получения полимерного продукта в системе с несколькими реакторами, который затем перемещают в традиционно принятый продувочный бункер и хранят в емкости. После завершения производственного цикла с использованием нескольких реакторов систему реактора 35 полимеризации переводят в состояние реактора на холостом ходу. Затем, в то время как полимеризацию проводят в первом реакторе, второй реактор (на холостом ходу) можно использовать для продувки примесей из сохраненного в емкости материала. В такой системе также можно одновременно подавать как сохраненный в емкости материала, так и полимер из первого реактора.

[0019] Предпочтительно, олефиновый полимер, полученный в первом реакторе, переносят непосредственно во второй реактор, где проводят продувку ЛОС и олигомеров без промежуточного хранения в емкости или сосуде.

[0020] Неочищенный продукт из первого реактора содержит полимеризованные 40 твердые частицы, катализатор и непрореагировавший мономер, причем полимеризованные твердые частицы содержат олефиновые полимеры и ЛОС. ЛОС присутствует в полимеризованных твердых частицах из первого реактора в количестве от 50 до 6000 м.д., альтернативно, от 50 до 1000 м.д. или, альтернативно, от 100 до 500 м.д. в пересчете на общую массу полимеризованных твердых частиц.

[0021] Второй реактор представляет собой газофазный реактор, в котором 45 полимеризованные твердые частицы поддерживают в перемешенном состоянии, причем для целей настоящего описания термин «перемешанное состояние» означает, что полимеризованные твердые частицы поддерживают в движении относительно стенок

реактора. В случае второго реактора, оснащенного оборудованием для перемешивания или встряхивания, перемешанное состояние поддерживают с помощью оборудования для перемешивания или встряхивания, и/или с помощью циркулирующего газа. В случае реактора с псевдоожижением слоем перемешанное состояние поддерживают

5 восходящим потоком газа в циркулирующем газе в сосуде второго реактора.

Циркулирующий газ приводят в контакт с полимеризованными твердыми частицами, снижая таким образом концентрацию ЛОС в полимеризованных твердых частицах, перенося его в циркулирующий газ. Для эффективной продувки циркулирующий газ имеет достаточно высокую скорость и температуру. Альтернативно, сосуд второго

10 реактора представляет собой газофазный реактор с перемешиванием или встряхиванием, в котором полимеризованные твердые частицы в реакторе перемешивают или встряхивают для поддержания перемешанного состояния. Полимеризованные твердые частицы снова приводят в контакт с циркулирующим газом, как описано выше, для удаления ЛОС. Полимеризованные твердые частицы поддерживают в перемешанном

15 состоянии при температуре, которая ниже температуры плавления полимера, так что может происходить массопередача примесей из полимера в газ. Предпочтительно, температура полимеризованных твердых частиц циркулирующего газа, используемого для их нагревания, выше температуры первого реактора, более предпочтительно, при температуре от 20 °C до 140 °C, еще более предпочтительно, от 70° до 120 °C, а наиболее

20 предпочтительно, от 90° до 120 °C. Рабочее давление второго реактора составляет от 0 до 500 фунтов на кв. дюйм, предпочтительно от 200 до 500 фунтов на кв. дюйм, а более предпочтительно от 300 до 500 фунтов на кв. дюйм. Поверхностная скорость газового потока циркулирующего газа во втором реакторе составляет более чем 0,3 м/с, предпочтительно, более чем от 0,3 м/с до 1 м/с, более предпочтительно, более чем

25 от 0,3 до 0,6 м/с. Альтернативно, поверхность может составлять более чем 1,0 м/с, т. е. в режиме быстрого оживления слоя. Среднее время пребывания во втором реакторе, определенное как масса слоя реактора, деленная на скорость образования массы, находится в диапазоне от 0,1 часа до 5 часов, предпочтительно, от 0,5 до 5,0 часов, более предпочтительно, от 0,75 часа до 8,0 часов и, наиболее предпочтительно,

30 от 4,0 до 8,0 часов. Удаление ЛОС из полимеризованных твердых частиц способствует более высокой поверхности скорости газа и более высокой температуре газа.

Циркулирующий газ, используемый для псевдоожижения твердых частиц, содержит непрореагировавший мономер(ы), ЛОС, другой очень летучий материал, кипящий при около 50 °C или менее, и другие примеси, такие как метан, водород и азот, этан, пропан,

35 бутан, изопентан и другие алканы. Кроме того, могут присутствовать активаторы катализатора, такие как TEAL; внешние доноры, такие как силаны и сложные эфиры; и агенты, ограничивающие активность, такие как сложные эфиры карбоновых кислот, поли(алкенгликоли) и сложные эфиры диолов. Непрореагировавший мономер(ы) присутствует(ют) в циркулирующем газе в диапазоне от 50,0 до 99,5% масс.,

40 предпочтительно, от 70,0 до 99,0% масс., и более предпочтительно, от 80,0 до 99,0% масс. от общей массы циркулирующего газа. Предпочтительно, непрореагировавшие мономеры выбирают из этилена, пропилена и C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> альфа-олефинов или их смесей.

Более предпочтительно, непрореагировавшие мономеры выбирают из этилена, пропилена или их смесей. Еще более предпочтительно, непрореагировавшие мономеры представляют собой пропилен.

[0022] Конечный продукт, выходящий из второго реактора в виде очищенного потока твердых частиц олефинового полимера, содержит твердые частицы олефинового полимера с пониженным содержанием ЛОС по сравнению с твердыми частицами

олефинового полимера перед обработкой во втором реакторе. После обработки во втором реакторе концентрация ЛОС в олефиновом полимере, как правило, уменьшается по меньшей мере на 10% масс. по сравнению с уровнем содержания ЛОС в твердых частицах олефинового полимера перед обработкой. Предпочтительно, концентрация

5 ЛОС снижена по меньшей мере на 20% масс. Альтернативно, уровень снижения содержания ЛОС в олефиновом полимере находится в диапазоне от 25,0 до 85,0% масс. или от 25,0 до 55,0% масс. по сравнению с уровнем содержания ЛОС до продувки. Как правило, диапазон содержания ЛОС в обработанных полимеризованных твердых частицах составляет от 10 до 1000 м.д. Предпочтительно, содержание ЛОС в

10 обработанных полимеризованных твердых частицах составляет от 10 до 500 м.д.

[0023] В дополнение к твердым частицам олефинового полимера готовый продукт содержит захваченные количества циркулирующего газа, как описано выше. Конечный продукт можно дополнительно обработать путем отделения твердых частиц олефинового полимера от захваченного циркулирующего газа с образованием

15 отделенного потока твердых частиц олефинового полимера и отделенного потока газа. На стадии восстановления паров отделенный поток газа подвергают обработке для дополнительного отделения непрореагировавшего мономера от ЛОС и других газообразных материалов, присутствующих в отделенном потоке газа, с образованием обогащенного потока мономера и продувочного потока, содержащего оставшуюся

20 часть отделенного потока газа.

[0024] Обработку твердых частиц во втором реакторе могут проводить непрерывно или партиями. Твердые вещества из первого реактора также можно временно хранить в сосуде или емкости перед обработкой во втором реакторе. При необходимости временного хранения твердых частиц в сосуде или емкости твердые вещества

25 необязательно могут быть предварительно обработаны, например, потоком влажного азота или продувочным потоком до указанного сосуда или емкости, для пассивирования катализатора в твердых частицах перед его направлением во второй реактор.

#### [0025] Введение катализитических ядов

[0026] Катализитические реакции, возникающие в первом реакторе, не должны свободно продолжаться во втором реакторе. Однако, поскольку катализатор присутствует в полимеризованных твердых частицах и продолжает реагировать на непрореагировавший мономер, во второй реактор необходимо вводить катализитический яд, чтобы ингибировать остаточные реакции полимеризации, которые приводят к ЛОС или другим примесям. Катализитический яд подают с частотой, достаточной для уменьшения или

35 завершения реакции полимеризации. Предпочтительно, для завершения реакции полимеризации подают достаточное количество катализитического яда. Для целей настоящего описания термин «завершать» реакцию полимеризации означает, что яд добавляют на уровне, по меньшей мере, количества яда, необходимого для существенной дезактивации катализатора и сокатализатора, если он используется, чтобы не

40 происходило полимеризацию. Предпочтительно, при желании существенно прекратить реакцию полимеризации, яд используют в количестве, аналогичном или превышающем стехиометрическое количество для дезактивации катализатора и сокатализатора, например, в диапазоне от 0,5 до около 50 раз от необходимого стехиометрического количества. При использовании сокатализатора, яд предпочтительно добавляют в

45 молярном соотношении яд/сокатализатор, равном по меньшей мере 0,5, более предпочтительно, от 0,5 до 50, еще более предпочтительно, от 1,0 до 40,0, а наиболее предпочтительно, от 3,0 до 30,0. Примеры яда включают в себя монооксид углерода, воду, кислород, спирты, амины или диоксид углерода. Предпочтительно, яд представляет

собой моноксид углерода или диоксид углерода.

[0027] Как правило, катализитический яд вводят в линию подачи, направляя полимеризованные твердые частицы во второй реактор после выхода из первого реактора. Альтернативно, катализитический яд можно вводить непосредственно в реактор или в линию рециркуляции газа. Катализитический яд может перемещаться отдельно или с помощью транспортирующей текущей среды, содержащей азот, водород, пропилен, этилен или их смеси.

[0028] Обратимся теперь к Фиг. 1, на которой изображен традиционно принятый способ полимеризации пропилена с несколькими реакторами. Специалисту в данной области будет понятно, что, хотя на фигуре изображена конфигурация, в которой сополимеры могут изготавливаться в обоих реакторах, она охватывает операцию, при которой в обоих реакторах могут быть образованы 1-олефиновые гомополимеры, и что могут быть полимеризованы мономеры, которые отличаются от пропилена и этилена. Кроме того, для получения терполимеров дополнительные мономеры могут быть подвергнуты обработке. На фигуре пропиленовый поток 10 носителя катализатора и катализитическую систему 7 направляют по линии 11 в реактор 1. Через поток 16 в поток 42 подают пропилен. В реактор 1 также направляют водород 18 и необязательный дополнительный сомономер 17, например, этилен. Мономеры полимеризуют в реакторе 1 с образованием полимеризованных твердых частиц. Смесь 12 полимеризованных твердых частиц, непрореагировавшего мономера, водорода, пропиленового полимера и ЛОС поступает в разделитель 3, где поток газа 13 отделяется от твердых частиц 14 и направляется на стадию извлечения паров 28. Твердые частицы 14, содержащие захваченный непрореагировавший мономер и ЛОС, направляют в реактор 2. На этапе 28 извлечения паров поток газа 13, содержащий непрореагировавший мономер, ЛОС и другие летучие вещества и газы, разделяют на продувочный поток 29 и обогащенный мономером поток 26. Продувочный поток 29 направляют на нефтехимическое оборудование для дальнейшей переработки. Обогащенный мономером поток 26, возвращают в реактор 1. Отходящий газ 15 из реактора 1 пропускают через компрессор 5 и охладитель 32. Ниже по потоку от охладителя 32 в поток рециркулирующего газа добавляют сокатализатор 8 и донор электронов 9. Сжатый и охлажденный рециркулирующий газ вместе с донором электронов 9 и сокатализатором 8 направляют в виде потока 16 обратно в реактор 1 для псевдоожижения слоя. Газовый продувочный поток 27 может быть удален из реактора 1.

[0029] В реакторе 2 проводят вторую полимеризацию, в которой поток пропилена 34, дополнительный поток 19 сомономера и поток водорода 20 направляют в реактор 2. Поток 23, содержащий полимеризованные твердые частицы, непрореагировавший мономер, ЛОС и другие летучие вещества и газы, направляют в разделитель 4, где полимеризованные твердые частицы 24 отделяют от потока 35, содержащего непрореагировавший мономер, ЛОС и другие летучие вещества и газы. Твердые вещества 24 собирают для дальнейшей обработки ниже по потоку, включая добавление и экструзию добавок. Поток газа 35 направляют на этап извлечения паров 30, где его разделяют на обогащенный мономером поток 25 и продувочный поток 31. Продувочный поток 31 направляют для дальнейшей технологической переработки. Обогащенный мономером поток газа 25, содержащий непрореагировавший мономер(ы), направляют обратно в реактор 2. Отходящий газ 21 из реактора 2 пропускают через компрессор 6 и охладитель 33, при этом сжатый и охлажденный поток 22 направляют назад в реактор 2 для псевдоожижения слоя.

[0030] Обратимся теперь к Фиг. 2, на которой проиллюстрирован вариант

осуществления настоящего объекта изобретения. Традиционно принятый процесс полимеризации пропилена в реакторе 1 изображен на Фиг. 1. Поток 14, содержащий полимеризованные твердые частицы, ЛОС, непрореагировавшие мономеры и другие летучие вещества и газы, направляют в реактор 2. При необходимости для поддержания давления необязательно добавляют пропилен 34. Альтернативно или в дополнение к потоку 14, ранее полимеризованный поток твердых частиц 41 из емкости или бункера может быть направлен в реактор 2. Поток 35 каталитического яда впрыскивается в поток 14 до попадания в реактор 2. Каталитический яд 35 также может быть направлен непосредственно в реактор 2. Катализатор, сокатализатор и водород не направляют в реактор 2. В реакторе 2 поддерживают псевдоожиженный слой при температурах, давлениях и в течение указанного выше времени пребывания путем обеспечения циркуляции потока 21 отходящего газа через компрессор 6 и охладитель 33 и направления сжатого и охлажденного циркулирующего газа 22 обратно в реактор 2. В реакторе 2 ЛОС переносится из полимеризованных твердых частиц в циркулирующий газ 22. Поток конечного продукта 36, содержащий полимеризованные твердые частицы, непрореагировавший мономер, остаточные ЛОС, другие летучие вещества и газы, направляют в разделитель 4, где твердые частицы олефинового полимера 37 отделяют от потока 38, содержащего непрореагировавший мономер, ЛОС и другие летучие вещества и газы. Олефиновые полимерные твердые частицы 37 собирают для последующей переработки, включая добавление и экструзию добавок. Поток газа 38 направляют на этап извлечения паров 30, где он разделяется на поток продувочного потока 39 и обогащенный мономером поток 40. Продувочный поток 39 направляют для дальнейшей переработки. Обогащенный мономером поток газа 40, содержащий непрореагировавший мономер(ы), направляют обратно в реактор 2. Этап извлечения паров 30, как правило, включает применение оборудования для фракционирования, такого как ректификационные колонны и конденсаторы, для получения по меньшей мере одного обогащенного мономером потока газа, который не имеет примесей (без мономеров) и продувочного потока, который обогащен примесями

[0031] В альтернативном варианте осуществления ранее полученные

полимеризованные твердые частицы 41 из сосуда или емкости для хранения могут быть введены в реактор 2 для удаления ЛОС. Такие твердые частицы могут подаваться одновременно с получаемым в настоящее время материалом из реактора 1 или без него, если реактор 1 работает на холостом ходу.

[0032] Реактор 2 может быть выполнен с возможностью многоцелевого применения

в качестве реактора полимеризации или сосуда для продувки, как изображено на Фиг. 1. Другими словами, режим эксплуатации реактора 2 можно регулярно переключать из реактора полимеризации в сосуд для обработки путем продувки продукта из первого реактора, если для полимеризации требуется только один реактор, а затем снова обратно в реактор полимеризации.

[0033] Следующие примеры более подробно описывают и объясняют способ продувки примесей из потока полимера. Специалистам в данной области будет очевидно множество вариантов, которые находятся в пределах сущности изобретения и объема формулы изобретения.

[0034] Примеры

45 Измерение скорости течения расплава

Скорость течения расплава (MFR) измеряют в соответствии с методом испытания ASTM D-1238-01 при 230°C с массой 2,16 кг для полимеров на основе пропилена.

Измерение содержания растворимых в ксиоле фракций

Взвешенное количество образца растворяют в ксилоле в условиях кипячения с обратным холодильником. Затем раствор охлаждают в контролируемых условиях и выдерживают при температуре равновесия 25 °С так, что происходит кристаллизация нерастворимой фракции. При охлаждении раствора нерастворимую часть осаждают и 5 отделяют фильтрованием. Ксилол выпаривают из фильтрата, оставляя растворимую фракцию в остатке. Процентное содержание этой фракции в полимере определяют гравиметрическим способом.

#### Измерение содержания этилена

Определение содержания этилена в сополимеризованных полимерах проводят с

10 использованием ИК-спектроскопии и основано на высоте или площади пика в ИК-спектре в диапазоне 700-750  $\text{см}^{-1}$  с использованием калибровки стандартов с известными концентрациями. Образцы представляют собой пленки, полученные методом прессования в форме. Образцы измеряют с помощью калибровки по закону Бера с 15 использованием формулы  $Y=mx+b$ , где  $Y$  представляет собой концентрацию аналита,  $m$  представляет собой наклон калибровочной линии,  $b$  представляет собой отрезок калибровочной линии, а  $x$  представляет собой ИК-данные (максимальная высота аналита/длина пути).

#### Измерение ЛОС

20 [0035] Методика измерения ЛОС в олефиновой полимерной смоле, как в виде гранул, так и в виде пеллет, основана на стандарте ASTM D4526, модифицированном, как описано ниже, для коррекции летучих веществ, растворенных в смоле, в соответствии с законом Генри.

#### 1. Отбор образца

25 [0036] Отбор образца смолы и герметизацию контейнера для отбора образца выполняют таким образом, чтобы избежать потери остаточных летучих веществ. Для предотвращения всасывания летучих веществ в септу используют септу, покрытую тефлоном или алюминием. Покрытая сторона септы должна быть обращена во внутреннее пространство флакона. Отбирают образец смолы от 0,5 до 2 г, 30 предпочтительно около 1 г.

#### 2. Методика

[0037] А) Параметры эксплуатации

Образец смолы анализировали с помощью газовой хроматографии с использованием следующих параметров.

35 Инструмент: Agilent Technologies 7890A с капиллярным входным отверстием, двумя детекторами ионизации пламени и автоматическим парофазным пробоотборником Agilent G1888 или его эквивалентом. В сочетании с газовым хроматографом используется электронная система передачи данных.

Детекторы: Ионизация в пламени

Колонки: (1.) GS-Gas Pro, 60 м x 0,32 мм (внутренний диаметр)

40 (2.) DB-1, 60 м x 0,32 мм (внутренний диаметр), толщина пленки 5 мкм.

Колонки соединены с 1 м x 0,32 мм трубкой из дезактивированного плавленного кварца при помощи стеклянного Y-образного соединителя. Эквивалентный поток для каждого столбца достигается путем обрезания некоторой длины от колонки с наименьшей скоростью потока (как правило, 1-2 метров от DB-1).

45 Температуры:

Инжектор: 200 °C

Детектор: 280 °C

Печь: Начальная температура 40 °C (время удерживания 2 мин);

От 2 °С/мин до 70 °С;

От 6 °С/мин до 130 °С (время удерживания 4 мин);

От 10 °С/мин до 250 °С (время удерживания 10 мин)

Газ-носитель: Гелий, скорость потока  $\approx$  3,1 мл/мин на колонку (режим постоянного потока)

Детектор газов:

Водород: 40 мл/минута

Воздух, 450 мл/минута

Подпиточный поток гелия или азота 45 мл/мин, комбинированный поток

(т. е. поток колонки+подпиточный поток)

Размер образца: 1 миллилитр (из парофазного пробоотборника)

Вентиляционный поток из капиллярного входного отверстия: 60 мл/минута

Равновесная паровая фаза

Создание давления во флаконе 0,12 МПа (18 фунтов/кв. дюйм)

15 Температура печи 70 °С, гранулы

110 °С, пеллеты

Температура петли 90 °С, гранулы

120 °С, пеллеты

Температура переноса 90 °С, гранулы

20 120 °С, пеллеты

Время уравновешивания флакона 60 мин, гранулы

180 мин, пеллеты

3 мин, калибровочный газ

15 мин, полярный (жидкий) калибровочный раствор

25 Время цикла ГХ 63 мин (зависит от инструмента)

Время создания давления во флаконе 2,0 минуты

Время заполнения петли 0,2 минуты

Время уравновешивания петли 0,1 минуты

Время инжекции 0,1 минуты

30 **В) Калибровка и стандартизация**

[0038] Для данного способа применяют два разных стандарта калибровки: первый представляет собой стандартный образец газа, содержащий от  $C_1$  до  $C_5$  углеводороды; второй представляет собой стандартный образец жидкости, содержащий полярные аналиты и углеводороды более чем  $C_5$ , которые необходимо измерять.

35 [0039] На калибровку влияют различные температуры уравновешивания образца; могут потребоваться две отдельные калибровки при регулярном анализе образцов как в виде гранул, так и в виде пеллет.

1) Калибровка легких углеводородов (стандартный образец газа)

40 [0040] Калибровку выполняют с использованием сертифицированного стандартного образца газа, который содержит от 50 до 100 объемных м.д. (ppmv) метана, этана, этилена, пропилена, н-бутана, изобутана, 1-бутена, цис-2-бутена, транс-2-бутена, изобутена и изопентана в азотной матрице.

45 [0041] Флакон для хроматографирования заполняют калибровочным газом путем введения в него пустых флаконов и использования двух узких отверстий (одно, подающее газ из калибровочного цилиндра, а другое, обеспечивающее вентиляционный поток). Измерение потока проводят с помощью соединения вентиляционной иглы и расходометра. По меньшей мере 10 объемов флакона калибровочного газа продувают через флакон для хроматографирования. Поток калибровочного газа останавливают,

и вначале удаляют из флакона его иглу; затем извлекают вентиляционную иглу, когда прошло достаточно времени (несколько секунд) для приведения флакона в равновесное состояние с атмосферным давлением. При заполнении калибровочного флакона регистрируют комнатную температуру и барометрическое давление. Калибровочный 5 флакон анализируют с использованием описанных выше параметров равновесной паровой фазы и параметров ГХ над продуктом (время уравновешивания паровой фазы должно быть сокращено до 3 минут).

[0042] Калибровочные флаконы следует получать по одному и анализировать сразу 10 после заполнения для предотвращения разделения анализов на силиконовой части септы.

[0043] Если эталонные концентрации компонентов в калибровочном газе 15 представлены в виде молярных или объемных м.д. (ppmv), эти концентрации должны быть преобразованы в мкг/л. Используйте уравнение [1] для этого превращения.

$$[1] C_M = (MW * P * C_V) / (0.08205 * T)$$

где:

$C_M$ =концентрация компонента в мкг/л

$C_V$ =концентрация компонента в ppmv

MW=молекулярная масса летучего компонента, г/моль

P=комнатное барометрическое давление в атм.

0,08205 л атм/К моль, постоянная идеального газа

T=комнатная температура в К (T [по Кельвину]=273,15+T[по Цельсию])

2) Калибровка более тяжелых углеводородов и полярных соединений (стандартный образец жидкости)

[0044] Приготовлен калибровочный стандартный образец жидкости, содержащий 25 около 1% масс. метанола, этанола, ацетона, трет-бутилового спирта, метилацетата, изобутиленоксида, изобутиральдегида, 2-бутанона (метилэтилкетона); МЕК), этилацетата, изобутилового спирта, трет-бутилэтилового эфира, трет-бутилового спирта, н-пентана, изопентана, 2-метилпентана, 1-гексена, н-гексана в хлорбензоле, 30 тетрадекана или другой подходящий растворитель. В этот стандарт также могут быть включены насыщенные углеводороды с прямой цепью ( $C_7-C_9$ ), которые используются для разграничения суммарных областей пика для колонки. С другой стороны, инжекция растворов н- $C_7$ , н- $C_8$ , н- $C_9$ , н- $C_{12}$  в хлорбензол может быть произведена для 35 идентификации времени удерживания этими олигомерами, и аналогичный подход может применяться для других олигомеров или соединений. Насыщенные и разветвленные углеводороды элюируют перед насыщенными углеводородами с прямой цепью. Необходимо все перечисленные выше аналиты могут не входить в состав этого калибровочного раствора. Различные остаточные аналиты могут присутствовать в 40 соответствии с конкретными производственными агентами, применяемыми для получения готовых полимерных продуктов. При испытании пеллет, ключевые продукты разложения пероксида включают ацетон и трет-бутиловый спирт, а также метилацетат, этилацетат и МЕК.

[0045] Микрошприц используют для переноса от 5 до 9 мл стандарта во флакон для хроматографирования и немедленно закрывают его. Рассчитывают концентрацию 45 газовой фазы в мкг/л с помощью уравнения 2.

$$[2] C_M = V_C * d_s * C_C / V_v$$

где:

$V_C$ =объем калибровочного стандарта, добавленного во флакон, мл

$C_C$ =концентрация компонента в стандартном образце для калибровки жидкости,  $\mu\text{г}/\text{г}$

$V_V$ =объем флакона для хроматографирования, мл (обычно 21,4 мл, но изменяется в зависимости от поставщика)

$d_s$ =плотность растворителя, используемого для получения полярного стандарта (г/мл)

[0046] Для расчета коэффициентов отклика используют калибровку с помощью метода внешнего стандарта с использованием концентраций компонентов калибровочного газа и стандартного образца жидкости в  $\mu\text{г}/\text{л}$ .

10 [3]  $R = C_M/A$

где:

$R$ =коэффициент отклика компонента

$C_M$ =концентрация компонента в калибровочном газе,  $\mu\text{г}/\text{л}$

$A$ =площадь пика для компонента

15 [0047] Коэффициент отклика для н-гексана на колонке DB-1 может быть применен для суммирования областей углеводородов  $C_7$ ,  $C_8$ ,  $C_9$ ,  $C_{12}$  и  $C_{15-18}$ . На колонке Gas Pro коэффициент отклика для н-пентана используют для суммированной области пика «других  $C_5$ », 1-гексен для «других  $C_6$  А» (те, что обладают диапазоном времени 20 удержания от н-гексана до 1-гексена), а коэффициент отклика н-гексана используют для «других  $C_6$  В» (те, что обладают диапазоном времени удержания между н-гексеном и н-гептаном). Коэффициент отклика для 2-метилпентана применяют к пику метилпентанов на колонке Gas Pro (где 2-метилпентан и 3-метилпентан элюируются и суммируются вместе).

25 **С) Методика**

[0048] Содержимое флакона для хроматографирования анализировали с использованием параметров ГХ и равновесной паровой фазы, описанных выше. После анализа массу образца полимера получают путем взвешивания, опорожнения и повторного взвешивания образца флакона. Интересующие компоненты определяются 30 по времени удержания.

**3. Расчет**

**A) Расчет концентраций**

[0049] Для определения площади пика на хроматографической системе данных используется метод анализа данных от внешнего источника. Концентрации компонентов 35 во флаконе для хроматографирования рассчитываются на основе внешних стандартных факторов отклика.

[4]  $C_G = R * A$

где  $C_G$ =концентрация компонента в равновесной паровой фазе,  $\mu\text{г}/\text{л}$

[0050] Распределение уравнения [5] используется для расчета количества каждого

40 компонента в твердой полимерной фазе во флаконе из его концентрации в равновесной паровой фазе во флаконе (газовая фаза). Коэффициент распределения получается следующим образом: измерения с помощью экспериментов с использованием модельных смесей, расчеты по известной константе закона Генри, или оценка с использованием точки кипения компонента и коэффициента распределения и точек кипения по меньшей мере двух химически аналогичных компонентов.

45 [5]  $K_c = \{W_S/V_S\} / \{W_G/V_G\}$

где:

$K_c$ =коэффициент распределения для указанного летучего компонента

W<sub>S</sub>=масса компонента в твердой фазе во  
флаконе для хроматографирования, мкг  
V<sub>S</sub>=объем твердого полимера во флаконе, мл

5 = масса в граммах образца смолы/тн

тн=плотность полимера при температуре измерения, г/мл

V<sub>G</sub>=объем газовой фазы во флаконе, мл=V<sub>V</sub> – V<sub>S</sub>

W<sub>G</sub>=масса компонента в газовой фазе во  
флаконе для хроматографирования, мкг

10 [0051] С учетом плотности полимера при 23 °С можно рассчитать плотность при  
температурах до 110 °С с помощью уравнения [6].

[6]  $\rho_T = \rho_{23} - 0.000214 * (T(\text{°C}) - 23)$

[0052] Концентрацию летучего компонента, растворенного в смоле, при отборе  
образца во флакон для хроматографирования рассчитывали по уравнению 7.

15 [7]  $C_R = 0.001 * C_G * \{ V_G + K_c * V_S \} / m_R$

где:

$C_R$ =концентрация компонента в смоле при отборе образца во флакон для  
хроматографирования, мкг/г

20  $m_R$ =масса образца смолы, г

0,001 л /мл

#### В) Коррекция области пика метанола при наличии изобутана

25 [0053] Метанол и изобутан совместно элюировали на колонке DB-1. При наличии  
изобутана его вклад в площадь пика необходимо вычесть, чтобы получить площадь  
пика, обусловленную метанолом. Этот вклад обнаруживают путем расчета соотношения  
площади пика изобутана и площади пика метана на хроматограмме GasPro и умножения  
этого соотношения на площадь пика метана на хроматограмме. Скорректированная  
площадь пика метанола (Уравнение [8]) используется в уравнении [4] для расчета  
концентрации метанола в равновесной паровой фазе.

30 [8]  $A_{MeOH,DB1} = A_{MeOH/iBu,DB} - A_{Metan,DB1} \times \frac{A_{iBu,GP}}{A_{Metan,GP}}$

где:

$A_{MeOH,DB1}$ =скорректированная площадь для пика метанола на хроматограмме DB1

35  $A_{MeOH/iBu,DB1}$ =площадь пика совместно элюируемого метанола и изобутана на  
хроматограмме DB1

$A_{iBu,GP}$ =площадь пика изобутана на хроматограмме GasPro

$A_{Metan,DB1}$ =площадь пика метана на хроматограмме DB1

$A_{Metan,GP}$ =площадь пика метана на хроматограмме GasPro

#### 40 ПРИМЕРЫ

[0054] Катализатор, используемый в процессах полимеризации, и методы обработки  
катализитическим ядом для примеров от СЕ1 до СЕ3 и от IE1 до IE8 представлял собой  
твёрдый катализатор Циглера-Натта на подложке, содержащий Mg, Ti и 3-метил-5-  
трет-бутил-1,2-фенилендибензоат в качестве внутреннего донора электронов.

45 Катализатор и его получение описаны в патенте США № US 8,536,372. Номинальный  
средний размер частиц катализатора составляет 12 микрон. В качестве сокатализатора  
во всех примерах использовали триэтилалюминий (TEAI). В качестве смешанного  
внешнего донора электронов (MEED) смесь 98% моль изопропилмиристата (IPM) в

качестве агента, ограничивающего активность алкилового эфира (ALA), и 2% моль н-пропилтриметоксисилана (NPTMS) в качестве SCA силана использовали в примерах CE1, CE2 и от IE1 до IE7 и 80% моль изопропилмиристата (IPM) и 20% моль дициклогентилдиметоксисилана (DCPDMS) в примерах CE3 и IE8.

5 [0055] Во всех примерах каталитическую систему вводили в полупромышленный газофазный реактор с псевдоожиженным слоем с использованием шприцевого насоса, и приводили в контакт с пропиленом и, необязательно, с этиленовым мономером с получением гомополимера полипропилена (HP) и статистического сополимера этилена и пропилена (RCP), соответственно.

10 [0056] В сравнительных примерах продукт собирают из этого первого реактора, отбирают образцы и анализируют на свойства и уровни ЛОС.

15 [0057] В примерах изобретения второй полупромышленный газофазный реактор с псевдоожиженным слоем последовательно соединяли с первым реактором, а продукт из первого реактора пропускали в сосуд второго реактора. Реакцию в сосуде второго реактора завершали посредством приведения в контакт с потоком CO<sub>2</sub> или H<sub>2</sub>O в качестве каталитического яда со скоростью такой, чтобы молярное соотношение яд/TEAL было больше 0,5. Потоки CO<sub>2</sub> или H<sub>2</sub>O отмеряли и перемещали в сосуд второго реактора с помощью потока высокого давления N<sub>2</sub>.

20 [0058] В примерах изобретения продукт, проходящий из первого реактора во второй реактор, удерживается во втором реакторе при температурах от около 90 °C до 120 °C в течение времени пребывания от около 1,5 до 2,5 часов.

25 [0059] Подробное описание условий эксплуатации, включая температуры, парциальное давление и время пребывания, используемое в примерах, приведены в Таблице 1.

30 [0060] Образцы равновесной паровой фазы были собраны из продукта из первого реактора в сравнительных примерах и из второго реактора в примерах, обладающих признаками изобретения. Уровни ЛОС измеряли с использованием способа, описанного выше. Свойства продукта и уровни ЛОС приведены в Таблице 2.

35 [0061] Сравнительный пример CE1: Гомополимер полипропилена с номинальным течением расплава (MF) 30 дг/мин и растворимыми в ксилоле фракциями (XS) 2,5% масс. получали в первом реакторе с MEED, со смесью 98% моль IPM и 2% моль NPTMS. Продукт из первого реактора собирали и отбирали для измерения свойств и ЛОС, которое использовали в качестве основы для сравнения примеров изобретения от IE1 по IE6.

40 [0062] Примеры изобретения от IE1 до IE3: Гомополимер полипропилена с номинальным течением расплава 30 дг/мин и растворимыми в ксилоле фракциями 2,5% масс. получали в первом реакторе с MEED, со смесью 98% моль IPM и 2% моль NPTMS. Продукт пропускали во второй реактор, где в качестве каталитического яда использовали CO<sub>2</sub>, и вводили при скорости подачи 13,6 г/час, чтобы завершить реакцию.

45 Второй реактор выдерживали при температуре приблизительно 90°C, 110°C и 120°C для примеров изобретения IE1, IE2 и IE3, соответственно. Продукт из второго реактора отбирали для измерения свойств и ЛОС. Снижение содержания ЛОС указано в Таблице 2 для каждого примера изобретения как % снижения содержания ЛОС в сравнительном примере CE1.

50 [0063] Примеры изобретения от IE4 до IE6: Гомополимер полипропилена с номинальным течением расплава 30 дг/мин и растворимыми в ксилоле фракциями 2,5% масс. получали в первом реакторе с MEED, со смесью 98% моль IPM и 2% моль NPTMS.

Продукт пропускали во второй реактор, где  $H_2O$  использовали в качестве катализитического яда и вводили со скоростью подачи 1 г/час, чтобы завершить реакцию. Второй реактор выдерживали при температуре 90°C, 110°C и 120°C для примеров изобретения IE4, IE5 и IE6, соответственно. Продукт из второго реактора отбирали для измерения свойств и ЛОС. Снижение содержания ЛОС указано в Таблице 2 для каждого примера изобретения как % снижения содержания ЛОС в сравнительном примере CE1.

ТАБЛИЦА 1

Получение примеров полипропилена (PP)

		CE1	IE1	IE2	IE3	IE4	IE5	IE6	CE2	IE7	CE3	IE8
10	Тип продукта	HP	HP	HP	HP	HP	HP	HP	RCP	RCP	HP	HP
15	Условия в реакторе 1											
Скорость подачи катализатора	[г/ч]	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	0,18	0,18	0,34	0,34
Температура реактора	[°C]	70	70	70	70	70	70	70	70	70	72	72
15	Масса слоя	[кг]	31	31	31	31	31	32	31	32	32	24
Время пребывания	[ч]	1,9	2,0	2,2	1,9	2,1	1,8	2,0	1,6	1,6	1,5	1,5
20	Поверхностная скорость газа	[м/с]	0,36	0,35	0,35	0,35	0,36	0,36	0,36	0,35	0,36	0,36
Общее давление	(фунт на кв. дюйм)	423	423	423	422	423	422	423	423	423	424	424
25	Парциальное давление C3	(фунт на кв. дюйм)	319	320	321	320	319	320	319	320	320	321
H2/C3	[моль/моль]	0,039	0,037	0,037	0,037	0,045	0,039	0,039	0,066	0,066	0,103	0,103
C2/C3	[моль/моль]								0,025	0,025		
Скорость подачи TEAl	[моль/ч]	0,011	0,011	0,011	0,011	0,011	0,011	0,011	0,008	0,008	0,016	0,016
Коэффициент подачи Ti/TEAl	[моль/моль]	50	49	49	49	50	50	50	50	50	50	50
Соотношение подачи TEAl/MEED	[моль/моль]	3	2	2	3	3	3	3	4	4	2	2
Скорость производства	[кг/ч]	16	16	14	17	15	18	15	20	20	16	16
30	Производительность катализатора	[тонна/кг]	68	66	58	69	61	73	63	107	107	46
Условия в реакторе 2												
Температура реактора	[°C]		90	110	121	90	110	121		110		110
35	Масса слоя	[кг]		33,1	34,2	34,7	32,8	34,2	34,4		34,6	34,1
Время пребывания	[ч]		2,09	2,43	2,08	2,22	1,94	2,27		1,75		2,15
Поверхностная скорость газа	[м/с]		0,39	0,39	0,38	0,39	0,39	0,38		0,38		0,38
Парциальное давление C3	(фунт на кв. дюйм)		200	200	200	200	200	200		200		200
H2/C3	[моль/моль]		0,037	0,036	0,036	0,036	0,037	0,036		0,036		0,037
C2/C3	[моль/моль]									0,001		
35	Тип катализитического яда			CO2	CO2	CO2	H2O	H2O		H2O		H2O
Скорость подачи катализитического яда	[г/ч]			14	14	14	1	1		1		1
Соотношение подачи катализитический яд/TEAl в реакторе 1	[моль/моль]			27,5	27,5	27,5	4,9	4,9	4,9		6,7	3,5

[0064] Сравнительный пример CE2 и пример изобретения IE7: Статистический сополимер этилена с номинальным течением расплава 55 дг/мин и содержанием этилена (Et) 4,2% масс. получали в первом реакторе с MEED, со смесью 98% моль IPM и 2% моль NPTMS. Для примера изобретения IE7 продукт пропускали во второй реактор, где  $H_2O$  использовали в качестве катализитического яда, и вводили со скоростью подачи 1 г/час, чтобы завершить реакцию. Второй реактор выдерживали при температуре 110 °C. Образец из первого реактора отбирали для сравнительного примера CE2, и образцы продукта из второго реактора отбирали для примера изобретения IE7. Снижение содержания ЛОС указано в Таблице 2 для примера изобретения IE7 как % снижения содержания ЛОС в сравнительном примере CE2.

[0065] Сравнительный пример CE3 и пример изобретения IE8: Гомополимер

полипропилена с номинальным течением расплава 80 дг/мин и растворимыми в ксиоле фракциями 1,5% масс. получали в первом реакторе с MEED, со смесью 80% моль IPM и 20% моль DCPDMS. Для примера изобретения IE8 продукт пропускали во второй реактор, где для завершения реакции использовали молярное соотношение  $H_2O$  для 5 завершения реакции. Второй реактор выдерживали при температуре 110 °C. Образец из первого реактора отбирали для сравнительного примера CE3, и образцы продукта из второго реактора отбирали для примера изобретения IE8. Снижение содержания ЛОС указано в Таблице 2 для примера изобретения IE8 как % снижения содержания ЛОС в сравнительном примере CE3.

10 ТАБЛИЦА 2

Примеры свойств полипропиленовых полимеров (PP)

		CE1	IE1	IE2	IE3	IE4	IE5	IE6	CE2	IE7	CE3	IE8
Вязкость расплава	[дг/мин]	25,7	27,5	32,3	22,7	31,4	32,9	30,7	52,2	51,6	80,3	78,8
Растворимые в ксиоле фракции	[% масс.]	3,0	2,6	2,2	2,8	3,0	2,8	3,0	7,3	7,3	1,5	1,5
Содержание этилена	[% масс.]								4,2	4,2		
ЛОС												
C7	[м.д.]	1,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	3,0	0,0	1,4	0,0
C8	[м.д.]	1,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	24,3	0,4	2,4	0,0
C9	[м.д.]	103,7	22,8	8,2	0,4	2,3	0,1	0,0	57,5	10,2	160,4	7,8
C12	[м.д.]	141,0	86,1	59,9	204,6	142,9	146,7	83,4	141,7	68,8	198,5	86,2
ЛОС	[м.д.]	247,5	109,0	68,1	205,1	145,2	146,8	83,4	226,4	79,4	362,7	94,0
Восстановление ЛОС	[%]	—	56%	73%	17%	41%	41%	66%	—	65%	—	74%

[0066] Как видно из приведенных выше примеров, полиолефиновые полимеры могут 25 быть изготовлены и обработаны в соответствии с настоящим изобретением с пониженным уровнем содержания ЛОС. Примеры изобретения от IE1 до IE3 с  $CO_2$  в качестве яда, показывают, что оптимальная температура второго реактора для удаления ЛОС составляет около 110 °C. Примеры изобретения с IE4 по IE6 с  $H_2O$  в качестве яда, показывают, что оптимальная температура второго реактора для удаления ЛОС 30 составляет приблизительно 120 °C.

[0067] Было показано, что при использовании сосуда второго реактора для приведения контакта полимера, пропускаемого из первого реактора, с каталитическим ядом, и поддерживание полимера в течение времени пребывания во втором реакторе при более высокой температуре, чем температура первого реактора, можно получить 35 полипропиленовый полимер со сниженным уровнем содержания ЛОС.

[0068] Специалисту в данной области после прочтения вышеупомянутого описания будут понятны другие признаки, преимущества и варианты осуществления изобретения, описанные в настоящем документе. В связи с этим, хотя конкретные варианты осуществления изобретения были описаны достаточно подробно, изменения и 40 модификации этих вариантов осуществления могут быть осуществлены в пределах сущности и объема изобретения, как указано в описании и формуле изобретения.

(57) Формула изобретения

1. Способ продувки полимерных частиц, включающий:

45 а. полимеризацию олефиновых мономеров и необязательно сомономеров в первом сосуде реактора с образованием потока неочищенного продукта, содержащего полимеризованные твердые частицы, непрореагировавший мономер и необязательно сомономер, причем полимеризованные твердые частицы содержат олефиновый полимер,

летучие органические соединения (ЛОС) и катализитическую систему;

б. приведение полимеризованных твердых частиц в контакт с катализитическим ядом, выбранным из монооксида углерода, диоксида углерода, кислорода, воды, спиртов, аминов или их смесей, образуя таким образом пассивированный поток, при этом

5 дезактивируют катализитическую систему;

с. поддержание пассивированного потока в перемешенном состоянии во втором реакторе; и

д. приведение пассивированного потока во втором реакторе в контакт с циркулирующим газом, содержащим непрореагировавший мономер, присутствующий

10 в количестве от 50,0 до 99,5% масс. от общей массы циркулирующего газа, в течение времени пребывания, снижая таким образом концентрацию ЛОС в полимеризованных твердых частицах по меньшей мере на 10% масс. в сравнении с уровнем перед входом во второй реактор, образуя таким образом поток очищенных твердых частиц олефинового полимера, причем первый сосуд реактора и второй сосуд реактора

15 представляют собой газофазные реакторы с псевдоожженным слоем.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что пассивированный поток поддерживают в перемешенном состоянии во втором реакторе с помощью циркулирующего газа.

3. Способ по п. 1, отличающийся тем, что пассивированный поток поддерживают в перемешенном состоянии во втором реакторе при механическом перемешивании или

20 встраивании.

4. Способ по п. 1, дополнительно включающий в себя перемещение потока неочищенного продукта во второй реактор.

5. Способ по п. 4, отличающийся тем, что катализитический яд приводят в контакт с полимеризованными твердыми частицами во время перемещения потока неочищенного

25 продукта во второй реактор.

6. Способ по п. 1, отличающийся тем, что катализитический яд приводят в контакт с полимеризованными твердыми частицами во втором реакторе.

7. Способ по п. 1, отличающийся тем, что непрореагировавший мономер выбирают из пропилена, этилена, C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> альфа-олефинов или их смесей.

30 8. Способ по п. 1, отличающийся тем, что ЛОС присутствует в полимеризованных твердых частицах в количестве от 50 до 6000 м.д. в пересчете на общую массу полимеризованных твердых частиц.

9. Способ по п. 8, отличающийся тем, что ЛОС присутствует в полимеризованных твердых частицах в количестве от 50 до 1000 м.д. в пересчете на общую массу

35 полимеризованных твердых частиц.

10. Способ по п. 9, отличающийся тем, что ЛОС присутствует в полимеризованных твердых частицах в количестве от 100 до 500 м.д. в пересчете на общую массу полимеризованных твердых частиц.

11. Способ по п. 2, отличающийся тем, что пассивированный поток поддерживают

40 в перемешанном состоянии при температуре, превышающей температуру первого реактора.

12. Способ по п. 11, отличающийся тем, что температура составляет от 20 до 140 °C.

13. Способ по п. 12, отличающийся тем, что температура составляет от 90 до 120 °C.

14. Способ по п. 11, отличающийся тем, что температура составляет от 70 до 120 °C.

45 15. Способ по п. 1, отличающийся тем, что время пребывания во втором реакторе составляет от 0,1 до 5,0 ч.

16. Способ по п. 1, отличающийся тем, что полимеризацию завершают путем введения катализитического яда.

17. Способ по п. 10, отличающийся тем, что каталитическая система содержит сокатализатор, который направляют в первый реактор, причем каталитический яд вводят во второй сосуд реактора со скоростью для достижения молярного соотношения яда к сокатализатору, равного по меньшей мере 0,5.

5 18. Способ по п. 5, отличающийся тем, что каталитический яд подают во второй сосуд реактора с транспортирующей текучей средой, выбранной из азота, водорода, пропилена, этилена и их смесей.

19. Способ по п. 2, отличающийся тем, что циркулирующий газ циркулирует в сосуде второго реактора с поверхностной скоростью более 0,3 м/с.

10 20. Способ по п. 19, отличающийся тем, что поверхностная скорость составляет от 0,3 до 1 м/с.

21. Способ по п. 20, отличающийся тем, что поверхностная скорость составляет от 0,3 до 0,6 м/с.

15 22. Способ по п. 19, отличающийся тем, что поверхностная скорость составляет более чем 1 м/с.

23. Способ по п. 1, отличающийся тем, что полимеризованные твердые частицы, приводимые в контакт с каталитическим ядом, дополнительно содержат второй поток полимеризованных твердых частиц из сосуда или емкости для хранения.

24. Способ по п. 1, отличающийся тем, что сосуд второго реактора представляет собой сосуд реактора, который обычно эксплуатируют в качестве реактора газофазной полимеризации с псевдоожженным слоем.

25. Способ продувки полимерных частиц, включающий:

а. полимеризацию олефиновых мономеров и, необязательно, сомономеров в системе с двумя реакторами, содержащей первый реактор и второй реактор, причем продукт

25 полимеризации из первого реактора направляют во второй реактор, где его смешивают с продуктом полимеризации из второго реактора, образуя таким образом поток неочищенного продукта, содержащий полимеризованные твердые частицы, непрореагировавший мономер и необязательно сомономер, при этом полимеризованные твердые частицы содержат олефиновый полимер, летучие органические соединения

30 (ЛОС) и каталитическую систему;

б. направление потока неочищенного продукта в емкость для хранения, образуя таким образом поток сохраненных полимеризованных твердых частиц;

с. завершение полимеризации во втором реакторе;

д. направление сохраненных полимеризованных твердых частиц во второй реактор;

35 е. приведение в контакт потока сохраненных полимеризованных твердых частиц с каталитическим ядом, выбранным из монооксида углерода, диоксида углерода, кислорода, воды, спиртов, аминов или их смесей, образуя таким образом пассивированный поток;

40 ф. поддержание пассивированного потока в перемешенном состоянии во втором реакторе; и

45 г. приведение в контакт пассивированного потока во втором реакторе с циркулирующим газом, содержащим непрореагировавший мономер, в течение времени пребывания, уменьшая таким образом концентрацию ЛОС в полимеризованных твердых частицах на по меньшей мере 10% масс. в сравнении с уровнем перед входом во второй реактор, образуя таким образом поток очищенных твердых частиц олефинового полимера.

26. Способ по п. 25, отличающийся тем, что пассивированный поток поддерживают в перемешенном состоянии во втором реакторе с помощью циркулирующего газа.

27. Способ по п. 25, отличающийся тем, что пассивированный поток поддерживают в перемешенном состоянии во втором реакторе при механическом перемешивании или встрихивании.

28. Способ по п. 25, отличающийся тем, что каталитический яд приводят в контакт

5 с потоком сохраненных полимеризованных твердых частиц после выхода из емкости для хранения, но перед входом во второй реактор.

29. Способ по п. 25, отличающийся тем, что каталитический яд приводят в контакт с потоком сохраненных полимеризованных твердых частиц после его ввода во второй реактор.

10 30. Полимер, полученный способом по п. 1.

31. Способ продувки полимерных частиц, включающий:

а. полимеризацию олефиновых мономеров и необязательно сомономеров в первом сосуде реактора с образованием потока неочищенного продукта, содержащего полимеризованные твердые частицы, непрореагировавший мономер и необязательно сомономер, причем полимеризованные твердые частицы содержат олефиновый полимер, летучие органические соединения (ЛОС) и каталитическую систему;

15 б. приведение полимеризованных твердых частиц в контакт с каталитическим ядом, выбранным изmonoоксида углерода, диоксида углерода, кислорода, воды, спиртов, аминов или их смесей, образуя таким образом пассивированный поток, при этом

20 дезактивируют каталитическую систему;

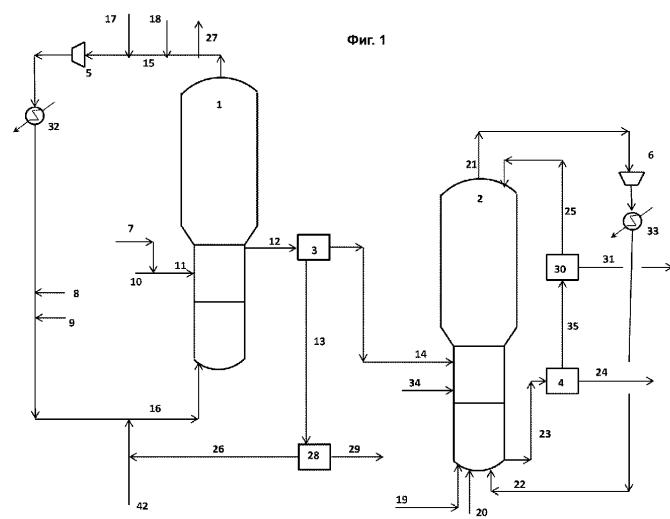
с. поддержание пассивированного потока в перемешенном состоянии внутри второго реактора с псевдоожиженным слоем с помощью циркулирующего газа, содержащего непрореагировавший мономер, присутствующий в количестве от 50,0 до 99,5% масс. от общей массы циркулирующего газа, в течение времени пребывания, уменьшая таким 25 образом концентрацию ЛОС в полимеризованных твердых частицах по меньшей мере на 10% масс. в сравнении с уровнем перед входом во второй реактор, образуя таким образом поток очищенных твердых частиц олефинового полимера.

30

35

40

45



Фиг. 2

