



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C08F 2/34 (2020.08); C08F 10/06 (2020.08); C08F 4/654 (2020.08)

(21)(22) Заявка: 2020112283, 13.09.2018

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
13.09.2018

Дата регистрации:  
22.12.2020

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:  
21.09.2017 EP 17192309.7

(45) Опубликовано: 22.12.2020 Бюл. № 36

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на  
национальной фазе: 26.03.2020

(86) Заявка РСТ:  
EP 2018/074705 (13.09.2018)

(87) Публикация заявки РСТ:  
WO 2019/057595 (28.03.2019)

Адрес для переписки:  
123242, Москва, пл. Кудринская, 1, а/я 35,  
"Михайлюк, Сороколат и партнеры -  
патентные поверенные"

(72) Автор(ы):

МАЦЦУККО, Антонио (ИТ),  
БАЛЕСТРА, Энрико (ИТ),  
ПАНТАЛЕОНИ, Роберто (ИТ),  
ТАРТАРИ, Давиде (ИТ),  
РИНАЛДИ, Риккардо (ИТ)

(73) Патентообладатель(и):

БАЗЕЛЛ ПОЛИОЛЕФИН ИТАЛИЯ С.Р.Л.  
(ИТ)

(56) Список документов, цитированных в отчете  
о поиске: US 20110184131 A1, 28.07.2011. US  
20090149610 A1, 11.06.2009. EP 2281010 A1,  
09.02.2011. EP 1720913 A1, 15.11.2006. US  
20110152424 A1, 23.06.2011. WO 2006067052 A1,  
29.06.2006. RU 2223974 C2, 20.02.2004.

(54) СПОСОБ ГАЗОФАЗНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу полимеризации олефинов в газовой фазе. Способ полимеризации олефинов в газовой фазе осуществляется в реакторе, имеющем две взаимосвязанные зоны полимеризации: первую зону - реактор восходящего потока, и вторую зону - реактор нисходящего потока. Растущие полимерные частицы вначале движутся через реактор восходящего потока в режиме быстрого псевдооживления, установленном путем подачи смеси газа и жидкой среды (а). Затем полимерные частицы покидают реактор восходящего потока и поступают в реактор нисходящего потока, через который они стекают вниз в уплотненной форме

(б). Далее частицы покидают реактор нисходящего потока и повторно подаются в реактор восходящего потока, тем самым создавая циркуляцию полимера между реактором восходящего потока и реактором нисходящего потока (с). При этом реактор работает при температуре, составляющей от 0 °С до 5 °С выше точки росы газа в реакторе восходящего потока при рабочем давлении. В реакторе восходящего потока, помимо растущих полимерных частиц и потока газа, также присутствует некоторое количество жидкой среды. Изобретение позволяет повысить производительность процесса и получить полимеры с высоким индексом

текучести. 14 з.п. ф-лы, 1 ил., 2 табл., 2 пр.

RU 2 7 3 9 3 0 4 C 1

RU 2 7 3 9 3 0 4 C 1



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

*C08F 2/34 (2020.08); C08F 10/06 (2020.08); C08F 4/654 (2020.08)*(21)(22) Application: **2020112283, 13.09.2018**(24) Effective date for property rights:  
**13.09.2018**Registration date:  
**22.12.2020**

Priority:

(30) Convention priority:  
**21.09.2017 EP 17192309.7**(45) Date of publication: **22.12.2020 Bull. № 36**(85) Commencement of national phase: **26.03.2020**(86) PCT application:  
**EP 2018/074705 (13.09.2018)**(87) PCT publication:  
**WO 2019/057595 (28.03.2019)**

Mail address:

**123242, Moskva, pl. Kudrinskaya, 1, a/ya 35,  
"Mikhajlyuk, Sorokolat i partnery - patentnye  
poverennye"**

(72) Inventor(s):

**MAZZUCCO, Antonio (IT),  
BALESTRA, Enrico (IT),  
PANTALEONI, Roberto (IT),  
TARTARI, Davide (IT),  
RINALDI, Riccardo (IT)**

(73) Proprietor(s):

**BASELL POLIOLEFINE ITALIA S.R.L. (IT)**(54) **OLEFIN GAS PHASE POLYMERISATION METHOD**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a method for polymerisation of olefins in gaseous phase. Gas phase olefin polymerisation process is carried out in a reactor having two interconnected polymerisation zones: a first zone is an upflow reactor and a second zone is a downflow reactor. Growing polymer particles first move through an upflow reactor in a fast fluidisation mode set by feeding a gas mixture and a liquid medium (a). Then, the polymer particles leave the upflow reactor and enter the downflow reactor through which they flow down in the compacted form (b). Further, particles leave the downflow reactor and are repeatedly fed into

the upflow reactor thereby creating a circulation of the polymer between the upflow reactor and the downstream reactor (c). At that, the reactor operates at temperature of 0 °C to 5 °C above the gas dew point in the upflow reactor at working pressure. In an upflow reactor, in addition to growing polymer particles and a gas stream, a certain amount of liquid medium is also present.

EFFECT: invention increases efficiency of the process and enables to obtain polymers with high yield point.

15 cl, 1 dwg, 2 tbl, 2 ex

## ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ, К КОТОРОЙ ОТНОСИТСЯ ИЗОБРЕТЕНИЕ

Настоящее изобретение относится к газофазному способу полимеризации олефинов. В частности, настоящее изобретение относится к газофазному способу полимеризации олефинов, осуществляемому в реакторе, имеющем две взаимосвязанные зоны

5 полимеризации.

## ПРЕДПОСЫЛКИ СОЗДАНИЯ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Разработка катализаторов Циглера-Натта для полимеризации олефинов, обладающих высокой активностью и избирательностью, привела к широкому применению в промышленном масштабе способов, в которых полимеризация олефинов осуществлялась

10 в газовой среде в присутствии твердого катализатора.

Широко используемая технология способов газофазной полимеризации представляет собой технологию псевдооживленного слоя. В способах газофазной полимеризации с псевдооживленным слоем, полимер ограничен вертикальной цилиндрической зоной, называемой полимерным слоем. Покидающие реактор реакционные газы поступают

15 в компрессор, охлаждаются и направляются обратно в нижнюю часть полимерного слоя через газораспределительную решетку, вместе с добавочными мономерами и соответствующими количествами водорода. Унос твердого вещества из газа, выходящего из реактора, ограничивается соответствующей конструкцией верхней части реактора, называемой "надслоевым пространством" (т.е. пространством между верхней

20 поверхностью слоя и точкой выхода газа), а в некоторых конструкциях, за счет размещения циклонов в выходном трубопроводе газа. Расход циркулирующего потока газообразных мономеров устанавливается таким образом, чтобы поддерживать скорость в адекватных пределах, т.е. выше минимальной скорости псевдооживления и ниже "скорости переноса". Теплота реакции отводится исключительно путем охлаждения

25 циркулирующего газа. Состав газовой фазы контролирует состав полимера, в то время как кинетика реакции контролируется добавлением инертных газов.

Поскольку реакторы с псевдооживленным слоем очень близко соответствуют идеальному поведению "реактора с постоянным перемешиванием среды" (CSTR), то очень трудно получить продукты, которые представляют собой гомогенную смесь

30 различных типов полимерных цепей. Фактически состав газовой смеси, которая взаимодействует с растущей полимерной частицей, по существу одинаков для всего времени пребывания частицы в реакторе.

Газофазный способ полимеризации олефинов, который представляет собой газофазную технологию, альтернативную технологии реактора с псевдооживленным

35 слоем, раскрыт заявителем в ранее выданном патенте EP 1012195B1. Данный способ полимеризации, называемый способом полимеризации в многозональном циркуляционном реакторе (MZCR), осуществляется в реакторе газофазной полимеризации, имеющем две взаимосвязанные зоны полимеризации. Полимерные частицы движутся вверх через первую зону полимеризации, называемую "реактор

40 восходящего потока", режиме быстрого псевдооживления или других режимах транспортировки, покидают упомянутый реактор восходящего потока и поступают во вторую зону полимеризации, называемую "реактор нисходящего потока", через которую они стекают вниз в уплотненной форме под действием силы тяжести. Между реактором восходящего потока и реактором нисходящего потока устанавливается

45 непрерывная циркуляция полимера.

Согласно описанию в патенте EP1012195B1, в раскрываемом здесь устройстве полимеризации можно получить две зоны полимеризации с различным составом, путем подачи потока газа / жидкой среды, называемого "разделительной средой", в верхнюю

часть реактора нисходящего потока. Указанный поток газа / жидкой среды действует в качестве разделительной среды для газовой фазы, покидающей реактор восходящего потока, и способен формировать чистый поток газа в верхней части реактора нисходящего потока. Сформированный вверху поток газа предотвращает попадание газовой смеси, присутствующей в реакторе восходящего потока, в реактор нисходящего потока.

Способ полимеризации, подробно описанный в патенте EP1012195B1, оказался полезным для получения в отдельном реакторе олефиновых полимеров с широким распределением молекулярной массы и, в частности, мультимодальных олефиновых полимеров, причем термин мультимодальный относится к модальности молекулярно-массового распределения. Термин мультимодальный, используемый в отрасли техники, к которой относится данное изобретение, а также используемый здесь, может включать в себя понятие бимодальный. Данные полимеры получают полимеризацией олефинов в каскаде из двух или нескольких реакторов полимеризации или в разных зонах реактора MZCR при различных режимах реакции. Таким образом, "модальность" показывает, сколько различных режимов полимеризации использовалось для получения полиолефина, независимо от того, можно или нет распознать эту модальность молекулярно-весового распределения в виде выделенного максимума на кривой геле-проникающей хроматографии (ГПХ). В дополнение к молекулярно-массовому распределению, олефиновый полимер обладает и распределением сомономера. В варианте осуществления, среднее содержание сомономера в полимерных цепях с более высокой молекулярной массой выше, чем среднее содержание сомономера в полимерных цепях с более низкой молекулярной массой. Тем не менее, представляется возможным использовать идентичные или сходные режимы реакции во всех реакторах полимеризации каскада реакторов и таким образом получать олефиновые полимеры с узким молекулярно-массовым распределением или мономодальные олефиновые полимеры.

Хотя подача жидкой среды в разделительную среду в верхней части реактора нисходящего потока и желательна для улучшения текучести полимерных частиц, но когда скорость потока жидкой среды превышает определенные значения, это становится проблематичным. Фактически, быстрое испарение жидкой среды внутри реактора нисходящего потока может генерировать восходящий поток пара, способный локально псевдоожижать полимерные частицы, тем самым прерывая регулярный поршневой режим стекания полимера вдоль реактора нисходящего потока. Эти локальные режимы псевдоожижения дают нежелательный эффект, выражающийся в том, что время пребывания частиц становится неоднородным внутри реактора нисходящего потока. Эта проблема была осознана и решена в патенте WO 2009/080660.

На стабильность работы MZCR и его производительность влияет множество факторов. Среди прочего важную роль играет кривая изменения температуры вдоль реактора нисходящего потока. Кривая изменения температуры связана с температурой реактора на выходе из реактора восходящего потока, которая контролируется отводом тепла. Это, в свою очередь, определяет температуру верхней части реактора нисходящего потока, следовательно, температура нижней части реактора нисходящего потока будет зависеть от производительности и циркуляции твердого вещества. Высокие температуры в любых местах реактора нисходящего потока могут поставить под угрозу функционирование реактора из-за обрастания, листового покрытия стенок и полной блокировки выпускного клапана (клапанов), что приведет к остановке реактора. Максимально допустимая температура зависит от характеристик отдельных сортов

полимера. Температура реактора восходящего потока обычно поддерживается, по меньшей мере, на 5 °C выше точки росы смеси реакционного газа при рабочем давлении MZCR. При этих режимах для всех продуктов и при любой производительности, реактор восходящего потока работает в сухом режиме. Полимерные частицы переносятся из нижней части реактора восходящего потока в реактор нисходящего потока потоком газа без наличия конденсата.

Требуется создание усовершенствованного способа полимеризации олефинов в MZCR, имеющего повышенную производительность и/или повышенную надежность, т. е. способа, который может безотказно работать в течение длительных периодов без остановов, в частности, при производстве сортов при критических режимах.

#### КРАТКОЕ ИЗЛОЖЕНИЕ СУЩЕСТВА ИЗОБРЕТЕНИЯ

Предлагается способ полимеризации олефинов в газовой фазе, осуществляемый в реакторе, имеющем две взаимосвязанные зоны полимеризации: первую зону полимеризации, называемую "реактор восходящего потока", и вторую зону полимеризации, называемую "реактор нисходящего потока", в котором растущие полимерные частицы:

(а) движутся через реактор восходящего потока в режиме быстрого псевдооживления, установленном путем подачи газовой смеси и жидкой среды;

(b) покидают реактор восходящего потока и поступают в реактор нисходящего потока, через который они стекают вниз в уплотненной форме;

(с) покидают реактор нисходящего потока и повторно подаются в реактор восходящего потока, тем самым создавая циркуляцию полимера между реактором восходящего потока и реактором нисходящего потока;

и где реактор работает при температуре, которая составляет от 0 °C до 5 °C выше точки росы газа в реакторе восходящего потока при рабочем давлении; и где далее в реакторе восходящего потока, помимо растущих полимерных частиц и потока газа, также присутствует некоторое количество жидкой среды.

#### КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ РИСУНКОВ

На Рисунке 1 представлено схематическое изображение типовой компоновки реактора MZCR, имеющего две взаимосвязанные зоны полимеризации для осуществления способа полимеризации в соответствии с настоящим изобретением, не ограничивающее объем изобретения, описанными здесь вариантами осуществления.

#### ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

В вариантах осуществления, MZCR работает при таком давлении и температуре, что жидкая среда присутствует во всем реакторе восходящего потока или в большей части реактора восходящего потока. В этом последнем варианте осуществления, жидкая среда присутствует в нижней части и до определенной высоты реактора восходящего потока, например до 75% высоты или до 50% высоты, при этом жидкая среда не присутствует соответственно выше 75% или 50 % высоты реактора восходящего потока. В тех вариантах осуществления, в которых жидкая среда присутствует во всем реакторе восходящего потока, некоторое количество жидкой среды может также присутствовать в верхней части реактора нисходящего потока.

В вариантах осуществления, рабочее давление MZCR составляет от 5 до 40 бар (маном.) или от 10 до 35 бар (маном.), или от 20 до 30 бар (маном.).

В вариантах осуществления, рабочая температура MZCR составляет от 40 до 120 °C или от 45 до 100 °C, или от 50 до 85 °C, или от 55 до 70 °C.

В вариантах осуществления, разница между рабочей температурой реактора и точкой росы газа в реакторе составляет от 0,5 °C до 4 °C или от 1 °C до 3 °C.

В первой зоне полимеризации (реакторе восходящего потока) режимы быстрого псевдооживления устанавливаются путем подачи газовой смеси и жидкой среды, содержащей один или несколько альфа-олефинов, со скоростью большей, чем скорость переноса полимерных частиц. Скорость газа в реакторе восходящего потока обычно составляет от 0,5 до 15 м/с, предпочтительнее от 0,8 до 5 м/с. Термины "скорость переноса" и "режим быстрого псевдооживления" хорошо известны в отрасли техники, к которой относится данное изобретение. Их определение смотрите, например, в книге "D. Geldart, Gas Fluidisation Technology, page 155 et seq. , J. Wiley & Sons Ltd. , 1986".

Во второй зоне полимеризации (реакторе нисходящего потока), полимерные частицы стекают под действием силы тяжести в уплотненной форме, чем достигаются высокие значения плотности твердого вещества (масса полимера на единицу объема реактора), доходящие до уровня объемной плотности полимера. В настоящем описании изобретения, термин "уплотненная форма" полимера означает, что соотношение между массой полимерных частиц и объемом реактора на 80% превышает "объемную насыпную плотность" полученного полимера. "Объемная насыпная плотность" полимера представляет собой параметр хорошо известный специалистам в данной области техники. Принимая во внимание вышесказанное, очевидно, что полимер в реакторе нисходящего потока стекает вниз в поршневом режиме и только небольшие количества газа уносятся с полимерными частицами.

В соответствии со способом по настоящему изобретению, две взаимосвязанные зоны полимеризации могут функционировать таким образом, что частично или полностью предотвращается попадание в реактор нисходящего потока смеси текучей среды, покидающей реактор восходящего потока, путем подачи в верхнюю часть реактора нисходящего потока жидкой среды и/или газового потока, называемого "разделительной средой", имеющего состав, отличный от состава газовой смеси, присутствующей в реакторе восходящего потока. Такой способ работы может достигаться путем размещения одного или нескольких трубопроводов подачи разделительной среды ближе к верхней части реактора нисходящего потока, занимаемой полимерными частицами, стекающими вниз в уплотненной форме.

Данная смесь газа / жидкой среды подается в верхнюю часть реактора нисходящего потока по частям, заменяя смесь текучей среды, захваченную частичками полимера, поступающими в реактор нисходящего потока. Частичное испарение жидкой среды в разделительной среде образует в верхней части реактора нисходящего потока поток газа, противоточный потоку нисходящего полимера, тем самым действуя в качестве разделительной среды для смеси текучей среды, выходящей из реактора восходящего потока и захваченной полимерными частицами. Разделительный слой, состоящий из жидкой среды/газа, подаваемый в верхнюю часть реактора нисходящего потока, можно разбрызгивать по поверхности полимерных частиц, а испарение жидкой среды создаст требуемый восходящий поток газа.

Подача разделительной среды вызывает разницу в концентрациях мономеров и/или водорода (регулятора молекулярной массы) внутри реактора восходящего потока и реактора нисходящего потока, что позволяет получать бимодальный полимер.

Известно, что в технологическом процессе газофазной полимеризации реакционная смесь содержит, помимо газообразных мономеров, инертные разбавители, участвующие в реакции полимеризации, и регуляторы молекулярной массы, например, водород, используемый для регулирования молекулярной массы получаемых полимерных цепей. Разбавители, участвующие в реакции полимеризации, предпочтительно выбираются из C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> алканов, предпочтительно пропана, изобутана, изопентана и гексана. В

соответствии с изобретением, пропан предпочтительно используется в качестве разбавителя, участвующего в реакции газофазной полимеризации, так что жидкий пропан неизбежно содержится в разделительной среде, которая подается в верхнюю часть реактора нисходящего потока.

5 В одном варианте осуществления разделительная среда содержит:

- i. от 10 до 100% моль пропилена;
- ii. от 0 до 80% моль этилена;
- iii. от 0 до 30% моль пропана; и
- iv. от 0 до 5% моль водорода.

10 Указанные выше составы разделительной среды получают путем конденсации части первичных мономеров и пропана, причем указанная конденсированная часть подается в верхнюю часть реактора нисходящего потока в виде жидкой среды. В соответствии с вариантом осуществления, вышеприведенные составы разделительной среды образуется в результате конденсации и/или перегонки части газового потока, непрерывно рециркулирующего в реактор, имеющий две взаимосвязанные зоны полимеризации.

Дополнительные количества жидкой среды и/или газа с подходящим составом можно подавать по высоте реактора нисходящего потока в точке ниже точки подачи разделительной среды.

20 Как правило, поток газа рециркуляции, отбирается из сепаратора газ/твердое вещество, расположенного вниз по потоку от реактора восходящего потока, охлаждается путем прохождения через внешний теплообменник, а затем повторно подается в нижнюю часть реактора восходящего потока. Поток газа рециркуляции включает, помимо газообразных мономеров, также и инертные компоненты реакции полимеризации, например, пропан, и регуляторы молекулярной массы, такие как водород. Кроме того, состав разделительной среды, образующейся в результате конденсации и/или перегонки потока газа рециркуляции, может соответствующим образом регулироваться путем подачи жидких дополнительных мономеров и пропана перед его введением в верхнюю часть реактора нисходящего потока.

30 Конденсат обычно присутствует при выгрузке более холодного газа, поскольку при отводе тепла реакции часть рециркуляционного газа конденсируется. Однако этот конденсат полностью испаряется, как только он попадает в нижнюю часть реактора восходящего потока и вступает в реакцию с горячим рециркулирующим потоком твердой фазы из нижней части реактора нисходящего потока. Дело обстоит иначе в способе по настоящему раскрытию, работающему при температуре реактора восходящего потока, близкой к точке росы. После реакции потока газа с горячим рециркулирующим потоком твердой фазы некоторое количество конденсата остается не испаренным и уносится в верхнюю часть реактора восходящего потока в режиме трехфазного потока.

40 Экспериментальные данные показали, что при заданных режимах работы MZCR контролируемое снижение рабочей температуры MZCR до значений, близких к точке конденсации газа реактора восходящего потока, осуществляется таким образом, чтобы получить контролируемое количество конденсата в нижней части реактора восходящего потока, которое не оказывает негативного влияния на работу реактора как в реакторе восходящего потока и реакторе нисходящего потока. Кроме того, получается более пологая кривая изменения температуры в реакторе нисходящего потока, что улучшает текучесть полимера и тем самым увеличивает рециркуляцию твердого вещества, что, в свою очередь, вызывает дальнейшее снижение кривой изменения температуры. Это



очевидно для марок полимеров с низкой температурой размягчения, но также и для марок полимеров, чувствительных к электростатическим зарядам. Фактически, присутствие конденсата в реакторе, при его правильном диспергировании на полимерные частицы, обладает антистатическим действием. Максимально допустимая рабочая температура в нижней части реактора нисходящего потока зависит главным образом от структуры продукта, в настоящий момент известно, что рециркуляция твердого вещества определяет максимально допустимую производительность для MZCR. Как следствие, более высокая разность температуры между реактором восходящего потока и температурой в нижней части реактора нисходящего потока может дать более высокую производительность. Следовательно, после определения надлежащей максимальной рабочей температуры для конкретной марки, более высокие значения  $\Delta T$  и, следовательно, более высокую производительность можно получить в реакторе нисходящего потока, простым снижением температуры реактора восходящего потока (контроль) в пределах определенного диапазона от точки росы.

С точки зрения надежности, способность получать сорта продуктов при критических режимах и с высокой производительностью при общей температуре MZCR, которая далека от критического температурного диапазона для этих продуктов, обеспечивает более стабильную работу реактора и меньший риск возникновения проблем в случае нарушения работы.

Способ по настоящему изобретению будет описан более подробно со ссылкой на прилагаемый Рисунок 1, который является схематическим изображением и должен рассматриваться как иллюстративный и не ограничивающий объем изобретения.

Реактор полимеризации, изображенный на Рисунке 1, содержит: первую зону полимеризации 1 (реактор восходящего потока), в которой полимерные частицы переносятся вверх режимом быстрого псевдооживления по направлению стрелки А; вторую зону полимеризации 2 (реактор нисходящего потока), в которой полимерные частицы стекают вниз под действием силы тяжести по направлению стрелки В.

Верхняя часть реактора восходящего потока 1 соединяется с сепаратором твердое вещество/газ 3, объединяющей секцией 4. Сепаратор 3 удаляет большую часть непрореагировавших мономеров из полимерных частиц, а затем полимер, отобранный из нижней части сепаратора 3, поступает в верхнюю часть реактора нисходящего потока 2. Отделенные непрореагировавшие мономеры, необязательно, вместе с разбавителями, участвующими в реакции полимеризации, например, пропаном, переносятся в верхнюю часть сепаратора 3 и постепенно возвращаются в нижнюю часть реактора восходящего потока 1 по рециркуляционному трубопроводу 5.

Смесь, содержащая один или несколько олефиновых мономеров, водород, в качестве регулятора молекулярной массы, пропан, в качестве разбавителя, участвующего в реакции полимеризации, подается в реактор полимеризации по одному или нескольким трубопроводам М, которые соответствующим образом размещены вдоль рециркуляционного трубопровода 5, в соответствии со знаниями специалиста в данной области техники.

Компоненты катализатора, необязательно, после стадии предварительной полимеризации, непрерывно вводятся в реактор восходящего потока 1 по трубопроводу 6. Полученный полимер выгружают из реактора по трубопроводу 7, который может размещаться в нижней части реактора нисходящего потока 2, а благодаря плотному потоку уплотненного полимера, количество газа, захваченного выгружаемым полимером, сводится к минимуму. Установка регулировочного клапана (не показан) на трубопровод выгрузки полимера 7 позволяет непрерывно контролировать расход

полимера, полученного в реакторе полимеризации. Дополнительные трубопроводы выгрузки полимера могут размещаться в нижней части реактора нисходящего потока (не показаны).

5 Реактор полимеризации дополнительно содержит секцию переноса 8, соединяющую нижнюю часть реактора нисходящего потока 2 с нижней частью реактора восходящего потока 1. Нижняя часть реактора нисходящего потока 2 имеет небольшой участок сужения 9. Регулировочный клапан 10 с соответствующим отверстием может размещаться в пределах указанного участка сужения 9. Расход ( $F_p$ ) полимера, непрерывно циркулирующего между реактором нисходящего потока 2 и реактором восходящего потока 1, регулируется степенью открытия данного регулировочного клапана 10. Регулировочный клапан 10 может представлять собой механический клапан, поворотную заслонку, шаровой клапан, и т.д. Поток дозируемого газа подается в нижнюю часть реактора нисходящего потока 2 по трубопроводу 11, размещенному на небольшом расстоянии выше участка сужения 9. Дозируемый газ, вводимый по 10 трубопроводу 10, может отбираться из рециркуляционного трубопровода 5. В процессе синтеза, расход  $F_p$  полимерных частиц, циркулирующих между реактором нисходящего потока 2 и реактором восходящего потока 1, может регулироваться за счет изменения степени открытия регулировочного клапана 10 в нижней части реактора нисходящего потока и/или за счет изменения расхода дозируемого газа, поступающего в реактор 20 нисходящего потока по трубопроводу 11. Расход дозируемого газа регулируется регулировочным клапаном 18, установленным в трубопровод 11.

Секция переноса 8 выполнена в виде колена от нижней части реактора нисходящего потока 2 до нижней части реактора восходящего потока 1. Кроме того, транспортирующий газ подается по трубопроводу 12 на вход секции переноса 8. Расход 25 транспортирующего газа регулируется регулировочным клапаном 13, установленным в трубопровод 12.

Транспортирующий газ может отбираться из рециркуляционного трубопровода 5 газа. Более того, поток газа из рециркуляционного трубопровода 5 сначала подвергается сжатию в компрессоре 14, а небольшой процент указанного рециркулирующего потока 30 проходит по трубопроводу 12, поступает в секцию переноса 8 и разбавляет твердую фазу полимера, протекающего через секцию переноса 8. Большая часть рециркулирующего потока, ниже по потоку от компрессора 14, подвергается охлаждению в теплообменнике 15 и постепенно вводится с высокой скоростью по трубопроводу 16 в нижнюю часть реактора восходящего потока 1, образуя режим быстрого псевдооживления в слое полимера, текущем вдоль реактора восходящего 35 потока 1.

Транспортирующий газ смешивается с уплотненным полимером, поступающим из реактора нисходящего потока 2, во входной части секции переноса 8 после выхода из прорезей газораспределительной решетки 17. В примере осуществления, показанном 40 на Рисунке 1, верхний конец распределительной решетки 17 совмещен с входом секции переноса 8, а сама распределительная решетка 17 простирается вдоль колена указанной секции переноса 8 под углом  $\alpha = 60^\circ$ . Газораспределительная решетка 17 выполнена из нескольких лотков, прикрепленных к секции переноса 8, таким образом, чтобы образовать прорезы в зоне перекрытия смежных лотков. Подробное описание газораспределительной решетки 17 можно найти в заявке на патент WO 2012/031986. 45

Водород и сомономер (ы) этилена и/или  $C_4$ - $C_{10}$  альфа-олефина предварительно диспергируют либо в жидком мономере L1 и/или L2, как описано выше, либо, в соответствии с другим вариантом, во фракции газа рециркуляции, отобранного из

рециркуляционного трубопровода 5 по трубопроводу 24, а затем поданного в реактор (расход A2, трубопровод 22, регулируемый с помощью одного или нескольких клапанов 23).

Согласно описанию в патенте WO 2011/029735, состав с антистатическим действием, может подаваться в реактор в нижней части реактора восходящего потока (расход A3, трубопровод 25 регулируемый клапаном 26) или в основной рециркуляционный трубопровод газа 5 (расход A4, трубопровод 27, регулируемый клапаном 28).

Для получения продуктов с заданными свойствами реактор полимеризации следует эксплуатировать с правильной регулировкой режимов полимеризации и концентраций мономеров и водорода в реакторе восходящего потока и реакторе нисходящего потока. С этой целью, частично или полностью предотвращается попадание в реактор нисходящего потока смеси текучей среды, увлекаемой полимерными частичками и исходящей из реактора восходящего потока, и осуществляется, таким образом, полимеризация композиций различных мономеров в реакторе восходящего потока и в реакторе нисходящего потока. Данный эффект достигается подачей газообразного и/или жидкого потока разделительной среды по трубопроводу, размещенному в верхней части реактора нисходящего потока. Разделительная среда должна иметь состав, отличный от состава жидкой среды, присутствующего в реакторе восходящего потока. Расход разделительной среды можно отрегулировать таким образом, чтобы создать восходящий поток газа, противоточный потоку полимерных частиц, в частности, в верхней части реактора нисходящего потока, который своим действием отделяет смесь текучей среды, поступающую из реактора восходящего потока. Более подробную информацию относительно данного разделительного эффекта в верхней части реактора нисходящего потока, можно получить из описания патента EP 1012195 A1.

В соответствии с вариантом осуществления, MZCR может размещаться выше или ниже по потоку от одного или нескольких прочих реакторов полимеризации, применяющих традиционные жидкостные и/или газофазные технологии, и образуя при этом последовательный многостадийный процесс полимеризации. Например, реактор с псевдооживленным слоем можно использовать для получения первого полимерного компонента, который затем подается в газофазный реактор, изображенный на Рисунке 1, для получения второго и третьего полимерного компонента.

В случае установки одного или нескольких дополнительных газофазных реакторов (GPR) ниже по потоку от MZCR, экспериментальные данные показали, что константа полимеризации реактора ниже по потоку значительно увеличивается при работе MZCR при температуре, равной или близкой к точке росы, поскольку катализатор поступает в реактор ниже по потоку более активно из-за более низкого температурного профиля MZCR. Это подразумевает, что гетерофазные сополимеры можно получать с более высокой скоростью на существующих установках при работе MZCR с контролируемой температурой, близкой к точке конденсации, поскольку можно лучше использовать повышенную реакционную способность катализатора внутри GPR. С другой стороны, для новых конструкций установок можно предусмотреть меньшие габариты GPR для заданных мощностей с очевидной экономией на капитальных затратах (CAPEX) и эксплуатационных расходах (OPEX).

Способ в соответствии с настоящим изобретением может осуществляться с использованием обычных катализаторов полимеризации олефинов, в частности катализаторов Циглера-Натта на основе титана, катализаторов Филлипса на основе оксида хрома и катализаторов с единым центром полимеризации на металле. Для целей настоящего изобретения, катализаторами с единым центром полимеризации на металле

являются катализаторы на основе химически однородных координационных соединений переходных металлов, например, металлоценовые катализаторы. Кроме того, можно использовать смеси из двух или нескольких разных катализаторов. Такие смешанные каталитические системы называются гибридными катализаторами.

В соответствии с вариантом осуществления настоящего изобретения, способ может осуществляться в присутствии катализатора Циглера-Натта, включающего:

- i. твердый компонент катализатора, содержащий Mg, Ti, галоген и электронодонорное соединение (внутренний донор);
- ii. соединение алкилалюминия; и,
- iii. необязательно, электронодонорное соединение (внешний донор).

Компонент (i) получают реакцией галогенида магния, соединения титана, имеющего, по меньшей мере, связь Ti-галоген и, необязательно, электронодонорного соединения. Галогенидом магния является  $MgCl_2$  в активной форме, который широко известен из патентной литературы как носитель для катализатора Циглера-Натта. Соединения титана могут представлять собой  $TiCl_4$  или  $TiCl_3$ . Также могут использоваться хлоралкоголяты титана формулы  $Ti(OR)_nX_y$ , где n представляет собой валентность титана, y представляет собой число между 1 и n-1, X представляет собой галоген, а R представляет собой углеводородный радикал, имеющий от 1 до 10 атомов углерода.

Электронодонорными соединениями для получения катализаторов Циглера являются, например, спирты, гликоли, сложные эфиры, кетоны, амины, амиды, нитрилы, алкоксисиланы и алифатические эфиры. Электронодонорные соединения можно использовать по отдельности или в смеси с другими электронодонорными соединениями.

Другие используемые твердые компоненты катализатора представляют собой компоненты на основе оксида хрома, нанесенного на тугоплавкий оксид, например, диоксид кремния, которые активируются путем термической обработки. Катализаторы, получаемые из этих компонентов, содержат триоксид хрома (VI), химически связанного с силикагелем. Данные катализаторы получают в режиме окисления, путем нагревания силикагеля, допированного солями хрома (III) (предшественником или предкатализатором). Во время данной термической обработки хром (III) окисляется до хрома (VI), хром (VI) связывается, а гидроксильная группа силикагеля удаляется в виде воды.

Еще одними твердыми компонентами катализатора, которые могут использоваться, являются катализаторы с единым центром полимеризации на металле, нанесенные на носитель, например, металлоценовые катализаторы, содержащие:

- i. по меньшей мере, соединение переходного металла, содержащее, по меньшей мере, одну π-связь; и
- ii. по меньшей мере, сокатализатор, выбранный из алюмоксана или соединения, способного образовывать алкилметаллоценовый катион.

В соответствии с вариантами осуществления изобретения, если катализатор включает соединение алкилалюминия, например, катализаторы Циглера-Натта, то молярное соотношение твердого компонента катализатора к алкилалюминиевому соединению, введенному в реактор полимеризации, составляет от 0,05 до 3 или от 0,1 до 2, или от 0,5 до 1.

Катализаторы, необязательно, могут подвергаться предварительной полимеризации перед подачей в реактор полимеризации. В некотором варианте осуществления, предварительная полимеризация проводится в петлевом реакторе. Предварительная полимеризация каталитической системы может осуществляться при низкой температуре,

составляющей от 0 °С до 60 °С.

Могут добавляться обычные присадки, наполнители и пигменты, обычно используемые в олефиновых полимерах, например, зародышеобразующие присадки, обезжиривающие присадки, минеральные наполнители и другие органические и неорганические пигменты. В частности, добавление неорганических наполнителей, например, талька, карбоната кальция и минеральных наполнителей улучшает некоторые механические свойства, например, модуль упругости при изгибе и теплостойкость при изгибе (HDT). Тальк также обладает эффектом зародышеобразования.

В соответствии с настоящим изобретением, зародышеобразующие присадки добавляют к составам в количествах, составляющих, например, от 0,05 до 2 мас.%, более предпочтительно от 0,1 до 1 мас.% в расчете на общую массу.

#### ПРИМЕРЫ

Следующие примеры приведены для иллюстрации настоящего изобретения, не ограничивая его объема.

#### Методы испытаний

Индекс текучести расплава (MFR "L")

Определяли в соответствии с ISO 1133 (230 °С, и с массой груза 2,16 кг).

Спектры <sup>13</sup>С-ЯРМ этиленпропиленовых сополимеров.

Спектры <sup>13</sup>С-ЯРМ получали при 120 °С на спектрометре Bruker AV-600 с кризондом, работающем на частоте 160,91 МГц в режиме преобразования Фурье.

Пик углерода Sββ (номенклатура в соответствии с "Monomer Sequence Distribution in Ethylene-Propylene Rubber Measured by <sup>13</sup>C NMR. 3. Данные раздела "Reaction Probability Mode" С.Дж. Кармана, Р. Харрингтона и С.Е. Уилкса "Macromolecules" 1977, 10, 536) использовали в качестве внутреннего стандарта при 29,9 ч/млн. Образцы растворяли в 1,1,2,2-тетрахлорэтано-d2 при 120 °С и с объемной концентрацией 8%. Каждый спектр получали импульсом в 90° с 15 секундной задержкой между импульсами и проводили CPD (расщепление составного импульса) для удаления связи <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C. Примерно 512 одиночных импульсов сохранялись в виде 32К точек данных с использованием полосы рабочих частот в 9000 Гц.

Распределение линий спектров, оценка распределения трехвалентных элементов и композиции проводились в соответствии с работой Какуго ("Carbon-13 NMR determination of monomer sequence distribution in ethylene-propylene copolymers prepared with δ-titanium trichloride- diethylaluminum chloride" M. Kakugo, Y. Naito, K. Mizunuma and T. Miyatake, Macromolecules, 1982, 15, 1150) с использованием следующих уравнений:

$$PPP = 100 T\beta\beta/S \quad PPE = 100 T\beta\delta/S \quad EPE = 100 T\delta\delta/S$$

$$PEP = 100 S\beta\beta/S \quad PEE = 100 S\beta\delta/S \quad EEE = 100 (0,25 S\gamma\delta + 0,5 S\delta\delta)/S$$

$$S = T\beta\beta + T\beta\delta + T\delta\delta + S\beta\beta + S\beta\delta + 0,25 S\gamma\delta + 0,5 S\delta\delta$$

Молярный процент содержания этилена оценивали с использованием следующего уравнения:

$$E\% \text{ моль} = 100 * [PEP + PEE + EEE]$$

Массовый процент содержания этилена оценивали с использованием следующего уравнения:

$$E\% \text{ мас.} = \frac{100 * E\% \text{ моль} * MWE}{E\% \text{ моль} * MWE + P\% \text{ моль} * MWP}$$

где P% моль представляет собой молярный процент содержания пропилена, в то время как MWE и MWP представляют собой молекулярные массы этилена и пропилена,

соответственно.

Фракция, растворимая в ксилоле (XS)

Фракцию, растворимую в ксилоле (XS), измеряли в соответствии с ISO 16152:2005, но со следующими отличиями:

- объем раствора полимера составлял 250 мл вместо 200 мл;
- стадию осаждения осуществляли при 25 °С в течение 30 минут, но в течение последних 10 минут, раствор полимера перемешивали магнитной мешалкой, вместо полного отсутствия перемешивания; и
- заключительная стадия сушки осуществлялась под вакуумом при 70 °С, вместо 100 °С.

XS выражалась как массовый процент от первоначальных 2,5 грамм полимера.

Характеристическая вязкость фракции, растворимой в ксилоле (XSIV)

Определяли в тетрагидронафталине при 135 °С.

Примеры 1 (изобретение) и 1С (сравнение)

Получение твердого компонента катализатора Циглера-Натта

Катализатор Циглера-Натта получали в соответствии с Примером 5, строки 48-55 из Европейского патента EP728769B1.

Подготовка каталитической системы – Предварительная реакция

Перед введением в реакторы полимеризации, описанный выше твердый компонент катализатора вступал в реакцию с триэтилалюминием (TEAL) и дициклопентилдиметоксисиланом (D донор) в режимах, приведенных в Таблице 1.

Предварительная полимеризация

Затем каталитическую систему подвергали предварительной полимеризации при 20 °С путем выдерживания ее в течение 7 минут в виде суспензии в жидком пропилене

перед введением ее в реактор полимеризации.

Полимеризация

Полимеризация осуществлялась в реакторе MZCR, т.е. реакторе полимеризации, содержащем две взаимосвязанные зоны полимеризации: реактор восходящего потока и реактор нисходящего потока, как описано в Европейском патенте EP782587. Пропилен полимеризовали с получением кристаллического гомополимера пропилена. Водород использовали в качестве регулятора молекулярной массы. Хотя в Примере 1С температуру MZCR поддерживали на уровне 73 °С, реакцию в Пример 1 осуществляли при значительно более низкой температуре в 68,5 °С, только на 1,5 °С выше точки конденсации газа в реакторе восходящего потока. Полимерные частицы, покидающие реактор, подвергались обработке паром с целью удаления непрореагировавших мономеров и сушились в потоке азота.

Основные режимы предварительной реакции, предварительной полимеризации и полимеризации, а также количества мономеров и водорода, подаваемых в реактор полимеризации, приведены в Таблице 1. Свойства полученных полимеров приведены в Таблице 2.

Хотя в Примере 1С, в газе, протекающем через реактор восходящего потока после реакции с горячим рециркулирующим потоком твердой фазы отсутствовал конденсат, но для Примера 1 можно вычислить, что около 4 мас.% конденсата было унесено в верхнюю часть реактора восходящего потока вместе с твердыми частицами. Тем не менее, функционирование реактора восходящего потока и реактора нисходящего потока были очень стабильно в течение всего эксперимента.

Температура нижней части реактора нисходящего потока стабилизировалась при более низких значениях. Кроме того, при работе при 68,5 °С достигалась более высокая

скорость рециркуляции твердого вещества по сравнению с Примером 1С, что также содействовало достижению более низкой общей температуры реактора нисходящего потока. Фактически, для этой марки продукта, работа реактора нисходящего потока с более пологой кривой изменения температуры показала благоприятный эффект с точки зрения текучести порошка.

Для данного сорта продуктов, получаемых при критических режимах, известно, что работа, при температурах нижней части реактора нисходящего потока близких или превышающих 93-95 °С, вызывает проблемы в ходе технологического процесса (образование агломератов). Более пологая кривая изменения температуры реактора нисходящего потока, полученная при работе MZCR при температуре 68,5 °С (т.е. при максимальной температуре реактора нисходящего потока в 86 °С), значительно снижает риск образования агломератов и, следовательно, оказывает очевидное положительное влияние на надежность реактора.

Примеры 2 (изобретение) и 2С (сравнение)

Получение твердого компонента катализатора Циглера-Натта–Подготовка каталитической системы – Предварительная реакция–Предварительная полимеризация  
Как в Примерах 1 и 1С

Полимеризация

Полимеризацию осуществляли в последовательности двух газофазных реакторов: первого реактора, представляющего собой MZCR, и второго реактора представляющего собой реактор с псевдооживленным слоем. В первом реакторе полимеризовали пропилен с получением кристаллического полипропилена (матрицы). Полимер, полученный в первом реакторе, периодически выгружали по трубопроводу 7, отделяли от газа в сепараторе газ/твердое вещество и повторно вводили во второй реактор. Во втором реакторе сополимеризовали этилен и пропилен с получением аморфного каучука. Один и тот же продукт был получен в двух примерах, с той лишь разницей, что в Примере 2 температура MZCR поддерживалась вблизи точки конденсации газа реактора восходящего потока (выше на 2 °С). В обоих реакторах в качестве регулятора молекулярной массы использовался водород. Полимерные частицы, покидающие второй реактор, подвергались обработке паром с целью удаления непрореагировавших мономеров и сушились в потоке азота.

Как и в предыдущих примерах, для этого продукта также была достигнута стабильная работа MZCR с рассчитанными 3 мас.% конденсата, унесенного в верхнюю часть реактора восходящего потока вместе с твердыми частицами. Температура в нижней части реактора нисходящего потока снизилась до 11 °С по сравнению со стандартными режимами, в то время как для этого порошка с очень высоким MFR не наблюдалось значительного изменения в текучести полимера (сорт с уже превосходной текучестью из реактора MZCR). В реакторе GPR наблюдалось явное увеличение константы полимеризации (на основе удельного расхода) (+ 65%) и для получения такого же количества полимера время пребывания в GPR было значительно снижено с 52 до 28 минут.

Таблица 1. Режимы технологического процесса

Пример		1	1С	2	2С
ПРЕДВАРИТЕЛЬНАЯ РЕАКЦИЯ					
Температура	°С	15,0	15,0	15,0	15,0
Время пребывания	мин	12,2	11,7	12,0	12,0
TEAL/катализатор	мас./мас.	9,1	10,0	6,0	6,0
TEAL/внешний донор	г/г	14,2	20,0	8,0	8,0

ПРЕДВАРИТЕЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ					
Температура		°C	20,0	20,0	20,0
Время пребывания		мин	6,9	6,9	8,0
ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ В MZCR					
5	Температура		°C	68,5	73,0
	Точка росы газа реактора восходящего потока		°C	67,0	63,1
	Давление		бар (маном.)	28,0	30
	Жидкая фракция в реакторе восходящего потока (*)		мас. %	4	3
	Скорость твердого вещества		REF1	1 277	1 000
10	Внутренняя температура в нижней части реактора нисходящего потока		°C	80,0	79,3
	Поверхностная температура нижней части реактора нисходящего потока		°C	86,0	78,5
	Время пребывания		мин	62	130
	Производство		REF1	1	1
	Расход		кг/г	15	33,7
15	H <sub>2</sub> /C <sub>3</sub> - реактор восходящего потока/реактор нисходящего потока		моль/моль	0,0007	0,136
	ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ – GPR				
	Температура		°C	-	80
	Давление		бар (маном.)	-	18
	Уровень		%	-	32,2
20	H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub>		моль/моль	-	0,039
	C <sub>2</sub> /(C <sub>2</sub> +C <sub>3</sub> )		моль/моль	-	0,45
	Время пребывания		мин	-	28,4
	Общее производство		REF1	-	1
	Общий расход		кг/г	-	48,6
25	GPR Диссоциация продукции		%	-	31
	GPR удельный расход		кг/кг.час.бар	-	1656
	Константа полимеризации (на основе удельного расхода)		--	-	2,31

Примечание: (\*) рассчитано на основе теплового баланса нижней части реактора восходящего потока; C<sub>2</sub> = этилен; C<sub>3</sub> = пропилен; H<sub>2</sub> = водород; Диссоциация = количество полимера, полученное в соответствующем реакторе, в расчете на общую массу.

Таблица 2. Свойства полимера

Пример		1	1C	2	2C
35	MFR (230 °C/2,16kg) – гомо	г/10'	1,2 (**)	97	100
	MFR (230 °C/2,16kg) – конечный полимер	г/10'	-	16,6	17,2
	Звенья этилена – конечный полимер	мас. %	-	15,3	15,5
	Звенья этилена – каучук	мас. %	-	50	49
	XS - гомо	%	3,1	2,5	2,1
	XS – конечный полимер	%	-	27,0	27,1
	XSIV	дл/г	н.и.	3,22	3,52

Примечание: (\*\*) MFR (230 °C/5 кг) – гомо; н.и. = не измерялось

#### (57) Формула изобретения

1. Способ полимеризации олефинов в газовой фазе, осуществляемый в реакторе, имеющем две взаимосвязанные зоны полимеризации: первую зону полимеризации, называемую "реактор восходящего потока", и вторую зону полимеризации, называемую "реактор нисходящего потока", в котором растущие полимерные частицы:

а) движутся через реактор восходящего потока в режиме быстрого псевдоожижения, установленном путем подачи смеси газа и жидкой среды;

б) покидают реактор восходящего потока и поступают в реактор нисходящего



потока, через который они стекают вниз в уплотненной форме;

с) покидают реактор нисходящего потока и повторно подаются в реактор восходящего потока, тем самым создавая циркуляцию полимера между реактором восходящего потока и реактором нисходящего потока;

- 5 и где реактор работает при температуре, которая составляет от 0°C до 5°C выше точки росы газа в реакторе восходящего потока при рабочем давлении; и где далее в реакторе восходящего потока, помимо растущих полимерных частиц и потока газа, также присутствует некоторое количество жидкой среды.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что некоторое количество жидкой среды  
10 присутствует во всем реакторе восходящего потока.

3. Способ по п. 1, отличающийся тем, что выше 75% высоты реактора восходящего потока отсутствует жидкая среда.

4. Способ по п. 1, отличающийся тем, что выше 50% высоты реактора восходящего потока отсутствует жидкая среда.

- 15 5. Способ по п. 1, отличающийся тем, что рабочее давление реактора составляет от 5 до 40 бар (маном.), предпочтительно от 10 до 35 бар (маном.), более предпочтительно от 20 до 30 бар (маном.).

6. Способ по п. 1, отличающийся тем, что рабочая температура ректора составляет от 40 до 120°C, предпочтительно от 45 до 100°C, более предпочтительно от 50 до 85°C  
20 и особенно предпочтительно от 55 до 70°C.

7. Способ по п. 1, отличающийся тем, что две взаимосвязанные зоны полимеризации функционируют таким образом, что частично или полностью предотвращается попадание в реактор нисходящего потока смеси газа, покидающей реактор восходящего потока, путем подачи в верхнюю часть реактора нисходящего потока жидкой среды  
25 и/или газа, называемого "разделительным потоком", имеющего состав, отличный от газовой смеси, присутствующей в реакторе восходящего потока.

8. Способ по п. 7, отличающийся тем, что один или несколько трубопроводов подачи разделительного потока расположены ближе к верхней части объема реактора нисходящего потока, занимаемого полимерными частицами, стекающими вниз в  
30 уплотненной форме.

9. Способ по п. 6, отличающийся тем, что разделительный поток содержит пропан.

10. Способ по п. 9, отличающийся тем, что разделительный поток содержит:

- i. от 10 до 100 моль% пропилена;  
ii. от 0 до 80 моль% этилена;  
35 iii. от 0 до 30 моль% пропана; и  
iv. от 0 до 5 моль% водорода.

11. Способ по п. 10, отличающийся тем, что состав разделительного потока образуется в результате конденсации и/или перегонки части газового потока, непрерывно рециркулирующего по рециркуляционному трубопроводу для газа, в реактор, имеющий  
40 две взаимосвязанные зоны полимеризации.

12. Способ по п. 1, отличающийся тем, что состав с антистатическим действием при некотором расходе подается в нижнюю часть реактора восходящего потока или в рециркуляционный трубопровод для газа.

13. Способ п. 1, отличающийся тем, что реактор, имеющий две взаимосвязанные  
45 зоны полимеризации, размещается выше или ниже по потоку от одного или нескольких прочих реакторов полимеризации, применяющих традиционные жидкостные и/или газофазные технологии, и образуя при этом последовательный многостадийный процесс полимеризации.

14. Способ по п. 1, отличающийся тем, что осуществляется в присутствии катализатора Циглера-Натта, содержащего:

i. твердый компонент катализатора, содержащий Mg, Ti, галоген и электронодонорное соединение, называемое "внутренний донор";

5 ii. соединение алкилалюминия; и,

iii. необязательно, электронодонорное соединение, называемое "внешний донор".

15. Способ по п. 14, отличающийся тем, что молярное соотношение твердого компонента катализатора к соединению алкилалюминия, введенных в реактор полимеризации, составляет от 0,05 до 3.

10

15

20

25

30

35

40

45

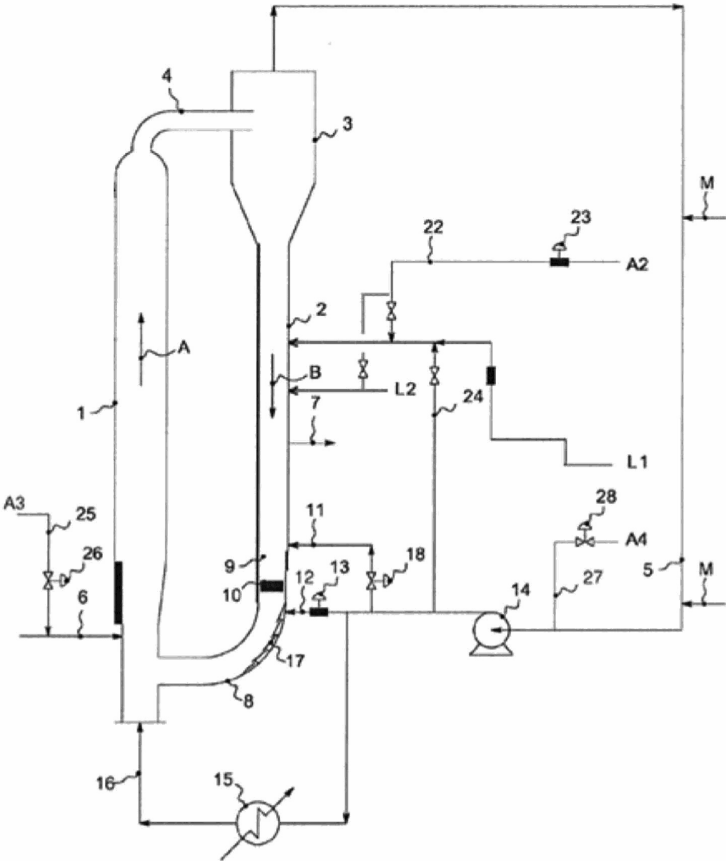


Рис. 1