

公 告 本

附件 1： 第 87119047 號專利申請案
中文說明書修正本(含申請專利範圍及圖式)

民國 89 年 11 月 呈

申請日期	87 年 11 月 16 日
案 號	87119047
類 別	C08F 2/00

A4
C4

修正
補充
年 月 日

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書 492979		
一、發明 名稱	中 文	聚合物製備方法及裝置
	英 文	Method and apparatus for preparing polymers
二、發明 創作人	姓 名	(1) 阿里·哈林 Harlin, Ali (2) 傑妮·琦威拉 Kivela, Jouni (3) 伊莎·柯荷能 Korhonen, Esa
	國 籍	(1) 芬蘭 (2) 芬蘭 (3) 芬蘭
	住、居所	(1) 芬蘭凡塔卡帕玲路一號 Karpparinne 1, FIN-01450 Vantaa, Finland (2) 芬蘭赫爾斯金市舒倫卡杜路三十七之四十一A 三號 Sturenkatu 37-41 A 3, FIN-00550 Helsinki, Finland (3) 芬蘭伯福市肯努坡庫路二E十九號 Keinupolku 2 E 19, FIN-06400, Porvoo, Finland
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 鮑莉里斯股份有限公司 Borealis A/S
	國 籍	(1) 丹麥
	住、居所 (事務所)	(1) 丹麥陵哥比市陵哥比岬灣九十六號 Lyngby Hovedgade 96, DK-2800 Lyngby, Denmark
	代 表 人 姓 名	(1) 派克·索牧能 Sormunen, Pekka

申請日期	87 年 11 月 16 日
案 號	87119047
類 別	

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書		
一、發明 新型名稱	中 文	
	英 文	
二、發明 創作人	姓 名	(4) 漢瑞克·安茲喬 Andtsjo, Henrik
	國 籍	(4) 芬蘭
	住、居所	(4) 芬蘭波福喬斯提路二十九號 Jousitie 29, Fin-06150 Porvoo, Finland
三、申請人	姓 名 (名稱)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

裝 訂 線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C分類：

A6
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ，☐有 ☐無主張優先權
芬蘭 1997 年 11 月 17 日 974262 ☒無主張優先權

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 ()

1

發明背景

發明領域

本發明係有關烯烴單體的聚合。概括言之，本發明係有關一種在包括至少一漿液反應器與至少一氣相反應器的組合之反應器系統內製備乙烯和丙烯或其它烯烴的均聚物與共聚物之方法。特別者，本發明係有關將包括多相流的聚合物漿液導到一氣相聚合反應器所含流體化床內之方法及裝置。

先前技藝說明

在技藝中已知有大數目的本體 (bulk) 和氣相方法用來製備乙烯和丙烯的均一與共一聚合物。此外在技藝中已有提出組合本體與氣相之方法。例如，美國專利第 4, 740, 550 號揭示出丙烯在管圈反應器內的聚合，其可在超臨界狀況中操作。該管圈反應器產物係導到一氣相反應器內，於其內繼續反應。在進入氣相之前，該管圈反應器的聚合產物所含微細部份要取出且完全地或部份地循環回到該管圈反應器內。與該微細部份一起者，有一部份來自氣相反應器的未反應單體會直接循環到該第一段管圈反應器內。

美國專利第 4, 740, 550 號的主要目的為提出一種製備高品質嵌段共聚物的方法，其包括將有狹窄滯留時間分佈的均聚物給到嵌段共聚合階段。

與美國專利第 4, 740, 550 號所述方法相關的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明()

2

一項問題在於若將取自第一段管圈反應器出口的所有微細部份都循環回到該管圈反應器時，會有使該管圈反應器於最後充填著不活性死觸媒或經稍微聚合的微細部份之危險。另一方面，若有一部份此微細部份流與最後反應器的產物組合時，可能造成最後產物中的不均質問題。更有者，若將一部份該微細部份流另列收集且與分開的均聚物產物摻合，如也在美國專利第4,740,550號中提出者，會因為微細部份流不能控制而導致複雜的控制系統。其結果，在沒有排除高量微細部份之下反應器的生產分流及其後的產物組成都變得無法預測。這些特點都會助成經濟上不能接受的運轉。

有關在每一不同聚合階段中產生的相對聚合物量，美國專利第4,740,550號敘述如下：有關共聚物的均聚物部份，下述範圍係最佳者：第一段管圈反應器為70至90%，第二段流體化床反應器為30至10%。假設以25,000公斤／小時的速率產生均聚物基質，則其70%為17,500公克／小時且其30%為7,500公斤／小時。因此，在第一段管圈反應器內的同元聚合速率為17,500公斤／小時而在第二段氣相反應器內者為7,500公斤／小時。此意謂著若如該美國專利第4,740,550號中所述者在第一段管圈反應器所得產物為40重量%漿液（在此範例計算中已分離掉微細部份），則含有26,250公斤／小時的反應液，亦即，丙烯，會與第一段所得聚合物產物一起進入第二

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 ()

3

段。由於在第二段中只有 7,500 公斤／小時被聚合消耗掉且如估算者有 2,500 公斤／小時與均聚物一起離開第二階段，因此會有 16,250 公斤／克的丙烯進入第二階段（26,250 公斤／時 - (7,500 公斤／時 + 2,500 公斤／時) = 16,250 公斤／時）。於美國專利第 4,740,550 號中揭示的方法中，此超量的丙烯係經循環回到第一階段。

大量未反應單體從第二段反應器循環回到第一段漿液（管圈）反應器會增加投資和生產成本，妨礙兩反應器內的反應介質組成之獨立控制（及減緩升級轉變）。

概括而言，於多步驟氣相方法的實際操作中，已知方法都患有下列缺點亦即難以將所得烯烴聚合物組成物所具分子量分佈及／或化學組成分佈調整到所欲值。

有關此問題的解決，已有人提出裝設一懸浮區用以形成含觸媒聚合物在容易揮發的烴介質內之懸浮液。例如，含有大量氫的氣體部份可以從含聚合物的固體部份容易地分離出。經分離的氣相可以有利地直接循環到第一氣相聚合區內。再者，聚合熱可以經由易揮發性烴的蒸除而有利地脫除掉，EP-A 0 040 992。不過，所提出的解決之道卻受制於如何將聚合物從第一氣相轉移到該懸浮區內形成懸浮液之技術問題。

該解決方法的操作係困難者同時呈反應介質形式的聚合物溶液之輸送及其中所含聚合物之分離者為困難且需要特殊的技術解決使得該方法在經濟上為昂貴者。

五、發明說明()

4

一種控制分子量分佈與化學組成的方法經由懸浮聚合，及將氣相部份循環到第一氣相反應器而構成。典型地，來自第一反應器的反應介質係循環回到該第一反應器。

此外必須提及者，於上文討論的美國專利第 4, 7 4 0, 5 5 0 號之前先技藝中，對於如何將漿液從本體聚合導到氣相反應器並沒有特別的注意。

本發明的目標在於消除與先前技藝相關的諸項問題及經由控制漿液進入氣相反應器的導入而改良組合本體與氣相程序的操作。在更詳細的此事項之前，必須對傳統氣相技術給予某些評論。

如技藝中熟知者，傳統流體化氣相反應器包括一伸長的反應器主體其通常有一垂直中心軸。單體係在反應器主體下端部份中的流體化柵上方經支撐住的流體化床內聚合的。含有未反應單體的氣體流係從反應器主體的頂部回收並循環到流體化床，而聚合物產物則從反應器下端部份抽取出。

α -烯烴聚合所用的氣相反應器聚合系統典型地包括聚合物與高產率（威格勒－納他）觸媒及氣態反應介質。經由機械地混合或攪拌反應內容物及另外或取而代之地將單體（亦即，烯烴）及／或易揮發性烴（反應介質）以其氣態形式鼓吹到進去即可保持在流體化狀態。也可以將液態的反應介質導到聚合系統內並在將該反應介質氣化之下進行聚合反應。未反應的反應介質可以經部份或完全地液化並以液態形式循環到聚合系統內，如 E P - A 1 0 0 2

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明(5)

4 9 3 3 中所揭示者。

傳統氣相技術受阻於某些顯著問題。例如，在一氣相反應器內，會因為從聚合物到氣體的低熱傳而限制其生產速率。再者，在氣相中使用高活性觸媒進行聚合者，難以在氣相聚合床內製得聚合物粒子的均勻混合物。

根據操作條件其典型者為文獻中所報導者，經由模擬顯示於氣相反應器的情況中，氣體在所用壓力與溫度下並未處於理想狀態，Ray et al., Chem., Eng. Sci., Vol. 51, No. 21, pp. 4859-4886, 1996。對於丙烯而言，其在觸媒部位的濃度高於在主體流體內者，如從吸附因數所指出者。

再者，於氣相反應器內容易發生聚合物粒子的堵塞如同聚合物粒子因強制攪拌必然發生的彼等之間的摩擦所致粉末化一般。於傳統氣相反應器操作之中可能發生聚合物黏附到反應器壁，及觸媒成分或所得聚合物的霧沫現象(entrainment)。

對於上述諸問題的某些解決之道已在技藝中有所提出。例如，可經由將惰性烴或單體液體噴佈到流體床內而改良熱傳；其中液體的蒸發會消耗掉聚合熱。剩餘的冷卻介質可經凝結並回饋到反應器內，如美國專利第 4, 012, 573 號中所講述者。

於 F I 專利第 9 2 1 6 3 2 與 P C T / F I 9 4 / 0 0 5 7 1 中述及一種流體化氣相反應器其高度／直徑比典型地係在 4 : 1 或更高者之範圍內且視需要具有如 F I 專利第 9 3 5 8 3 6 號中的機械混合及／或如 F I 專利第

五、發明說明 ()
6

9 2 1 6 3 2 號中的氣體分佈。

也可以將凝結的單體和輕質烴分離在一分離桶內再將彼等以液體形式經由特殊噴嘴回饋到流體床反應器以提供改良的生產率水平，如 W O 9 4 / 2 8 0 3 2 中所揭示者。液體係循環到流化床的下端部份，約高出流體化柵 5 0 至 7 0 厘米處到其中溫度分佈已安定化之區內。在這種先前技藝流體床反應器內，氣體速度係在 0 . 5 至 0 . 7 米 / 秒範圍內。經循環的液體量為，例如，對於高活性戚格勒－納他聚合而言，0 . 5 至 1 . 5 立方米單體 / 立方米聚合物床 / 小時，且為循環氣體重量的 5 至 1 5 % 液體。該液體係以液體 / 氣體噴流形式導到聚合物床內，其係對該床呈實質水平地導入者。該兩相流含有呈 2 0 0 0 至 4 0 0 0 微米液漏形式的 5 至 2 5 % 液體。較佳的注射工具數目為 4，或 2 至 3 個噴嘴 / 1 0 平方米流體床。該噴嘴必須提供給該液體足夠高的水平動量，依噴嘴類型而定，至少 1 0 0，0 0 0 至 2 0 0，0 0 0 (公斤 / 秒平方米) (米 / 秒)，特別較佳者 3 0 0，0 0 0 至 5 0 0，0 0 0 (公斤 / 秒平方米) (米 / 秒)。噴嘴的安置係沿水平方面呈相對於水平面不大於 4 5°，特別者，不大於 2 0° 之角度。

在 W O 9 4 / 2 8 0 3 2 或在美國專利第 4，7 4 0，5 5 0 號中都未提及可以使用 W O 9 4 / 2 8 0 3 2 的進料系統，或有關該事項所用的任何其它特殊進料系統來將漿液從本體聚合反應器導到氣體流體化床反應器之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明()

7

內。

發明概述

本發明的一項目的為經由使用從漿液反應器進入氣相反應器床的直接進料管線以增加包括至少一漿液反應器與至少一氣相反應器的程序之單程轉化及隨後減低循環率。

本發明的另一目的為提出一種方法以製備最大可能種別的不同丙烯均聚物和共聚物產物。

這些與其它目的，以及彼等較已知方法的優點可從下面的說明獲得明白且彼等係由後文所說明及申請專利範圍所揭示的本發明予以完成物。

於一經機械混合的氣相反應器內，氣體流化床包括兩個床區，一區在另一區上方。該等床區具有不同的樣型。例如，通常上面的床區（於下文中也稱為“第一床區”）基本上有緊鄰接反應器中央軸的向上導向流動樣型，而下面的區床（“第二床區”）則具有緊鄰接反應器中央軸向下導向的流動型式。

本發明係根基於從漿液反應器抽取包括成長中的聚合產物和液態及／或氣態反應介質之多相物流且使用至少一進料管線將該多相物流直接給到該氣相反應器內的在該氣相反應器所含第一流化區的流體化床表面之下方，較佳者明顯低於該流體床表面之處以增加該程序的單程轉化。

更特定言之，本發明方法主要特徵在於申請專利範圍第1項的特徵部份中所述者。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明 ()

8

本發明裝置包括一反應器串級其係由至少一漿液反應器串接至少一氣相反應器及將一該漿液反應器與一該氣相反應器連接的導管一起形成的，該導管係用來將基本上所有未反應單體從該漿液反應器導到該氣相反應器。該導管係連接到該氣相反應器的入口管件上，該入口管件係突出到該氣相反應器的流化床內使得該未反應單體可以呈導向第二床區的形式給到該第一流化區的流體床表面下方而進入在該第一流化床與第二流化區之間的介面區或進入該第二床區之內。

該裝置的特徵為在申請專利範圍第 21 項特徵部份內所敘述者。

利用本發明，可以減少需要循環的未反應單體量。其所得優點係兩面者：回收段的投資與操作成本可大為減少且此亦因為只有非常少的反應介質從第二反應器循環回到第一反應器而促成前兩反應器組成的更獨立控制。

該新穎發明可促成含有成長中的聚合物和高單體含量的漿液傳送到流體化反應器床內。此點也具有下列諸優點：

串級中的管圈反應器動辦學可提供快速的轉變。且因為可直接從管圈反應器取用氣相床物質而可促成快速的起始。其結果使本發明方法得以提供最高可能的彈性。

該彈性係根基於管圈和氣相程序優點的組合，且其只有在將聚合物漿液給到氣相反應器流體床內時才可能。本新穎發明促成使用短滯留時間即可使單體與觸媒有效率地

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 ()

9

接觸，且其可提供廣多種不同共聚物之合成而沒有一般的溶解度問題如在漿液程序閃蒸產物回收中發生者。該氣相反應器因為具有可調整的床水平與反應速率而可提供在第一與第二產物部份之間的反應速率比例上之高度彈性。

於包括至少一漿液反應器與至少一氣相反應器的程序中，在製備丙烯均聚物和共聚物的情況中，第一氣相反應器內的冷卻容量經發現係不具關鍵性者。於一較佳實施例中，在漿液反應器與氣相反應器之間的生產分割為 65 : 35 - 50 : 50 或更低者，此時該漿液含有高達 50 重量 % 的聚合物且氣相滯留時間係短暫時，不過其仍然耗掉全部或近乎全部的單體而沒有回流到該漿液反應器。此點可在氣相反應性足夠高時達到。

足夠高的氣相反應性可在提供最高可能的單體濃度與觸媒毒素不集中在成長中的聚合物粒子所含活性中心處之時達到。此點另外可以在成長中的聚合物給到下一反應器內之前於在例如閃蒸桶內的閃蒸過程中發生。

另一優點為聚合中的聚合物不必在閃蒸槽內乾燥。類似者，在漿液反應器之後及進入氣相之前不必停止反應。閃蒸槽內的乾燥聚合物係處於機械應力之下容易將聚合物裂解。

接下去，要參看下面的詳細說明與兩操作例以更密切地探討本發明。

圖式之簡略說明

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 ()
10

圖 1 所示為管圈反應器的側視圖；

圖 2 為裝有根據本發明的入口管件配置之氣相反應器
所具斷面側視圖；及

圖 3 顯示出圖 2 中的 B - B 斷面。

元 件 對 照 表

R 1	管 圈 反 應 器
R 2	氣 相 反 應 器
A	反 應 器 中 心 軸
L	流 體 化 床 表 面
G	流 體 化 柵
2	機 械 混 合 器
1	出 口
1 0	進 料 管 線
1 1	進 料 管 線
1 2	進 料 管 線
2 3	混 合 裝 置
A 1	水 平 面
A 2	反 應 器 中 心
2 1	氣 相 循 環 流 ， 出 口 系 統
3 2	冷 凝 器
3 3	壓 縮 機
3 4	熱 交 換 器
2 2	批 式 出 口

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 ()

11

C 第一流體化區

D 第二流體化區

發明之詳細說明

對本發明目的而言，「漿液反應器」代表以本體或漿液操作且於其中形成粒狀形式的聚合物之任何反應器，例如連續或單純的攪拌槽反應器或管圈反應器。「本體」(bulk)代表在包括至少60重量%單體的反應介質中進行聚合。於本發明，漿液反應器較佳者為本體管圈反應器。

「氣相反應器」表任何經機械混合式或流化床式反應器。較佳者，該氣相反應器包括具有至少0.2米/秒的氣體速度之經機械攪拌流體床反應器。較佳者流化床反應器設計為FI專利第921632號與PCT/FI9400571中所述者。

「超臨界聚合」意指在對應的反應介質所具臨界溫度和壓力之上進行的聚合。特別者，係進行根據FI專利申請案第954814號的丙烯超臨界本體聚合。

「直接給入」的表達代表一種其中將漿液反應器的內容物，亦即聚合產物與反應介質，直接地導到氣相反應器流化床內之程序。

「漿液」意指漿液反應器的內容物。

「成長中的聚合物」(living polymer)意指漿液反應器產物中，至少10重量%生產量係含有在聚中中或於導到含單體的反應介質內時能夠聚合下去的活性觸媒成分者。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 ()

12

“聚合物和活性觸媒”之表達也用來指稱相同的產物。

“水平動量通量”(horizontal momentum flux)係經定義為每單位入口橫斷面面積(平方米)的液體質量流速(公斤/秒)乘以入口物流速度的水平分量(米/秒)。

整體程序

本發明係有關一種連續聚合方法其中係在觸媒存在中聚合烯烴單體以製得聚合產物。所用的較佳觸媒系統包括高產率性威格勒-納他觸媒其具有觸媒成分，一輔觸媒成分，一外部供體(donor)及，視需要者，一內部供體。另一較佳觸媒系統為金屬錯合物觸媒。不過，所用的聚合觸媒可為任何其它類型的觸媒只要其能夠在高溫達到足夠的活性即可。

均聚物的聚合溫度為至少80℃而對於共聚物則至少60℃。漿液反應器係在至少35 barg到高達100 barg的高壓下操作的，而氣相反應器係在至少10 barg。另外，串級反應器中的任何反應器都可在臨界溫度和壓力之上操作。

所用的單體包括至少一種C₂至C₁₆烯烴，如乙烯，丙烯1-丁烯，4-甲基-1-戊烯，1-己烯，二烯類或環狀烯烴類。於共聚的情況中使用至少一種其它的C₂至C₁₆烯烴，例如乙烯，丙烯，1-丁烯，4-甲基-1-戊烯，1-己烯，二烯，或環烯烴。單體係在眾多串接成的聚合反應器內聚合，且可在任何反應器內使用選用的烯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 ()

13

烴。於任何或每一反應器內可以使用不同量的氫作為分子量改變劑或調節劑。

本發明係基於至少一漿液反應器與至少一氣相反應器以該順序串接之組合，於下文中也稱之為串級 (cascade)。漿液反應器的內容物，聚合產物與反應介質，係直接給到流體化床反應器內。該反應器較佳者為本體管圈反應器，而氣相反應器可為具有任何傳統設計的流化床反應器。較佳的氣相反應器為 F I 9 2 1 6 3 2 與 P C T / F I 9 4 / 0 0 5 7 1 中所載者。聚合反應係在高溫與壓力下於觸媒存在中進行。

管圈反應器的漿液係以包括成長中的聚合物，及液體與氣體形式的聚合介質之三相流形式進入氣相反應器。取而代之者，該流可為包括成長中的聚合物與氣態形式的聚合介質之兩相流。漿液係在床水平的下方與可能用到的混合裝置之上方導到流體化床內。該混合裝置為如，F I 9 3 3 0 7 3 中所載者。

流體化床中的氣體速度至少為 0 . 2 米 / 秒，較佳者 0 . 2 至 0 . 6 米 / 秒，且特別者約 0 . 3 5 米 / 秒 (1 呎 / 秒)。低於比較佳床內氣體速度之速度可能因流化床未經良好混合而促成局部的熱不穩定現象。高於上述上限的速度可能促成在循環氣體流中的微細部份之分離。氣體循環的能量也會變得過份地高。

本發明較佳實施例係在附圖中描繪出。

指示數字 R 1 與 R 2 分別指管圈反應器與氣相反應器

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 ()

14

。與氣相反應器相關聯的數字 A，L 和 G 分別指反應器的中心軸，流體化床表面與流體化柵。

該管圈反應器包括一機械混合器 2 其提供管圈 R 1 內的反應介質循環。含有成長中的聚合物及氣態及／或液體反應介質的漿液係經由出口 1 從管圈反應器 R 1 抽取出並給到氣相反應器 R 2 之間。一較佳的配置為裝設至少一條，或更多條漿液直接進料管線 10，10 或 12 到反應器上，且較佳者直接入口的數目係在 0.5 至 2 每 10 平方米範圍內。若使用多管線漿液反應器出口 1，例如在我們的正申請中之申請案 F I 9 7 1 3 6 7 和 F I - 9 7 1 3 6 8 中所述者，則出口管線可以如下文所述者組合成一條連接到氣相之直接進料管線。另外方式為多管線出口系統的每一出口可以分別連接到氣目且以一直接進料管線之方式操作。在直接進料管線內的流動較佳者係連續的且因而所用的出口系統係連續或半連續式者。

連接到氣相反應器的直接進料管線可視需要裝以套管並以蒸汽加熱。直接進料管線所具長度相對於管線起頭處的直接進料管線內徑係在 270 至 3200，較佳者 800 至 1500 範圍之內。直接進料管線的內徑於整個長度而言係相等者或，另外者，其直徑比管線開頭的內徑增加 1.5 至 5 倍，較佳者小於 3 倍。於直接進料管線內，會發生一通波期間的能量平衡分佈。此為單波（零頻率）波傳遞之情況。

漿液係在沒有用到噴嘴之下導到氣相反應器 R 2 之內

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明 ()

15

。漿液係以包括成長中的聚合物及液態與氣態形式的反應介質之三相流形式進入氣相反應器。另外，該流可為兩相流其中包括成長中的聚合物及氣態形式的聚合介質，典型地含有少於5%的霧化液體。該漿液較佳者係在低於床水平及高於可能有的混合裝置23如F I 9 3 3 0 7 3中所述者，或高於氣體分配柵G，之處導到流體化床內。進入漿液所具水平動量通量係低於 100×10^3 公斤秒 $^{-1}$ 米 $^{-2} \times$ 米秒 $^{-1}$ ($kg s^{-1} m^{-2} \times m s^{-1}$)，其在三相流的情況中，可以給聚合物粒子足夠高的脈衝動量穿過流體化床。太高的動量，例如高於 300×10^3 公斤秒 $^{-1}$ 米 $^{-2} \times$ 米秒 $^{-1}$ ，可能促成流體化床動型樣的嚴重干擾且使進入流化床內的聚合物粒子可能突破反應器壁上的聚合物床或突破流化床上方的反應器容積內的聚合物床。

入口點較佳者係配置成使彼等實質地向下突出到流化床內。進料管線10係配置成相對於水平面A1至30-75度，較佳者45-55度之角度。所有這種配置係為依循環靠近反應器避的向下流型樣及避免在氣相圓錐形段與上方的聚合物發生突然吹動。另外的方式可將入口垂直配置在氣體分配柵的上方。此舉事實上意謂者兩種不同的選擇：直接進料管線11從反應器頂端下垂到床水平的方方（較佳者沿流動型樣向下），或直接進料管線12從氣體分配柵上方向上突出（較佳者沿流動型樣向上）。入口點也較佳地可配置成相對於反應器壁連接點與反應器中心A2之間的線呈0-90度，特別者對於非垂直線呈較

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 ()

16

佳者 15 - 50 度，最佳者 40 度之角度。這種配置可遏止進入的聚合物穿透該床而直接到達反應器壁的對面側。

視需要者，為了使直接進料管線保持開放且提供給成長中的聚合物足夠的動量穿透流體化床，可在直接進料管線 11 的開頭處給入一附加比例的輕質烴。該輕質烴可為單體，共單體，或惰性成分，或彼等的混合物，較佳者為具有氣相反應器的實際氣體組成或經可凝結液份增濃的某種類似彼之組成，最佳者為從氣相循環流 21 凝結出來的液份（在冷凝器 32 內凝結者）。該循環管線可裝上一壓縮機 33 及一熱交換器 34，如圖 2 中所示者。

導到直接進料管線內的典型液體速率係在 0.01 至 1.0，較佳者 0.1 至 0.5 且特別者 0.2 至 0.3 立方米液體每立方米床材料每小時。低於該等較佳速率的速率對於直接進料管線操作只有不明顯的影響，同時管線不能被有效率地冷卻以使直接進料管線內的成長中聚合物反應充分地減緩下來且會使三相流太慢流動致使直接進料管線達到垢積（folwling）。比上述較高的進料速率可能使流化床反應器不必要地冷卻下來且停止聚合反應。進入直接進料管線內的液體相對於氣相循環中的總氣之重量比例必須在 0.02 至 0.06 範圍內以防止直接進料管線被溫度冷卻及可能的被某些帶有大量可溶物之聚合物所凍結。

其中有不連續式或較佳者連續式出口系統 21，較佳者有兩個或更多個（至少一個方形者），相對於最後的直接進料管線入口點呈至少 120 度，較佳者呈 180 至

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

線

五、發明說明 ()

17

2 7 0 度。此外在最後的直接進料入口點之後也附加一批式出口 2 2，較佳者呈 6 0 至 1 2 0 度者以期脫除掉可能的結塊。

於起動期間，可從床表面上 L 上方導入漿液。

下面的非限制性實施例係用以示範說明本發明者。

實施例 1

完全規模模擬

模擬一生產規模的工廠以製造 P P - 均聚物。該工廠包括觸媒，烷基，供體，丙烯諸進料系統，預聚合反應器，管圈反應器及一流體化床氣相反應器 (G P R)。

將觸媒，烷基，供體與丙烯給到預聚合反應器內。將預聚合反應器所得聚合物漿液給到管圈反應器內，於其中也給入氫和更多的丙烯。將管圈反應器的聚合物漿液給到 G P R 內。諸反應器內的生產速率在預聚合中為 3 0 0 公斤 / 小時，在管圈中為 1 5 噸 / 小時而在 G P R 中為 1 0 噸 / 小時。

預聚合管圈反應器係在 5.6 巴的壓力與 2 0 °C 溫度下操作。管圈反應器係在 5.5 巴壓力與 8 0 °C 溫度下操作。管圈反應器內的轉化率為 5 0 %。

G P R 係在 3.5 巴壓力與 8 0 °C 溫度下操作。管圈與 G P R 之間的管線具有一控制閥，於該管件開頭處 (4 0 米) 的內徑為 1 1 / 2 " 而最後 1 0 米的直徑為 3 "。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 ()

18

於管線內有 50 % 的液體丙烯蒸發掉。G P R 入口處的速度經計算為 11 米 / 秒。

實施例 2

領試工廠規模試驗

使用一連續操作的領試工廠來製造 P P - 均聚物。該工廠包括觸媒，烷基，供體與丙烯的進料系統，預聚合反應器，管圈反應器與流體化床氣相反應器 (G P R)。將該觸媒，烷基，供體和丙烯諸成分給到預聚合反應器內。

將預聚合反應器的聚合物漿液給到管圈反應器內，於其中也給入氫和更多的丙烯。管圈反應器中的聚合物漿液係經由一 1 " 管線斷續地給到 G P R。

所形成的聚合物與未反應丙烯係在從 G P R 取出後分離開的。

所用觸媒為根據美國專利第 5, 234, 879 號製成的高活性且具立體特定性 Z N - 觸媒。在給到預聚合反應器之前，將該觸媒與三乙鋁 (T E A) 和二環戊基二甲氧基矽烷 (D C P D M S) 接觸 (A l / T i 比為 150 且 A l / D o 為 10 (莫耳))。

根據美國專利第 5, 385, 992 號給入觸媒並用丙烯沖洗到預聚合反應器。預聚合反應器係在 41 巴的壓力，20 °C 溫度及長達 5 分鐘的平均觸媒滯留時間下操作。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 ()
19

經預聚合過的觸媒，丙烯和其它成分皆經轉移到管圈反應器。管圈反應器係在40巴壓力與75℃溫度下操作。其轉化率為33%且平均觸媒滯留時間為2小時。

將管圈反應器的聚合物漿液轉移到GPR。GPR係在29巴的總壓力與21巴丙烯分壓，75℃溫度及長達2小時的平均觸媒滯留時間下操作。生產分割 (production split) 在預聚合中為1%，於管圈內為60%而於GPR中為39%。

在管圈與GPR之間的管線中有50%丙烯蒸發掉。管線末端的最高速度為26米/秒且最高質量流速為1.5公斤/秒。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

四、中文發明摘要 (發明之名稱： 聚合物製備方法及裝置)

本發明係有關將漿液反應器所得聚合物漿液導到含有流體化床 (C , D) 的氣相反應器之內所用的方法與裝置。根據本發明，漿液反應器 (R 1) 的內容物係經由使用至少三條進料管線 (1 0 ; 1 1 ; 1 2) 以包括聚合物，活性觸媒與反應介質的多相物流形式直接導到流體化床反應器 (R 2) 之內，且該物流係經由突出在該流體化床內的入口管從該氣相反應器的第一流體化區 (C) 下方導入以增高該程序的單程轉化。利用本發明，可以減少需要循環的未反應單體量且使回收段的投資與操作成本大為減低。(圖 2)

英文發明摘要 (發明之名稱： METHOD AND APPARATUS FOR PREPARING POLYMERS)

The present invention concerns a method and an apparatus of introducing polymer slurry obtained from a slurry reactor into a gas phase reactor containing a fluidized bed (C, D). According to the present invention, the content of the slurry reactor (R1) is conducted directly to the fluidized bed reactor (R2) as a multi-phase stream comprising polymer, active catalyst and reaction medium using at least one feed line (10; 11; 12), and the stream is fed below a first fluidized zone (C) of the gas phase reactor via inlet pipe protruding into the fluidized bed in order to increase the once-through conversion of the process. By means of the invention, the amount of unreacted monomers which needs to be recirculated is minimized and investment and operation costs of the recovery section are greatly reduced.

(Figure 2)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

六、申請專利範圍

附件 1 (a) : 第 87119047 號 專 利 申 請 案

中 文 申 請 專 利 範 圍 修 正 本

民 國 91 年 5 月 修 正

1 . 一 種 將 漿 液 反 應 器 所 得 聚 合 物 漿 液 導 到 一 含 有 流 體 化 床 (C , D) 的 氣 相 反 應 器 內 之 方 法 , 其 中 該 流 體 化 床 (C , D) 包 括 在 一 第 二 流 體 化 區 (D) 上 端 的 一 第 一 流 體 化 區 (C) , 該 等 流 體 化 區 各 具 有 不 同 的 流 動 型 樣 ; 該 方 法 包 括 下 列 諸 步 驟 :

— 將 該 漿 液 反 應 器 (R 1) 的 內 容 物 以 包 括 聚 合 物 和 活 性 觸 媒 及 反 應 介 質 的 多 相 流 形 式 , 以 向 下 導 向 的 流 動 形 式 經 由 使 用 一 或 更 多 進 料 管 線 (1 0 ; 1 1) (其 向 下 突 出 至 該 流 體 化 床 (C , D)) 直 接 導 到 該 流 體 化 床 反 應 器 (R 2) 內 , 或 者 以 向 上 導 向 的 流 動 形 式 經 由 使 用 一 或 更 多 進 料 管 線 (1 2) (其 從 該 氣 相 反 應 器 底 部 向 上 突 出 至 該 流 體 化 床 (C , D)) 直 接 導 到 該 流 體 化 床 反 應 器 (R 2) , 及

— 將 該 多 相 流 供 到 該 氣 相 反 應 器 所 含 第 一 流 體 化 區 (C) 的 流 體 床 表 面 (L) 下 方 以 增 加 該 方 法 的 單 程 轉 化 。

2 . 如 申 請 專 利 範 圍 第 1 項 之 方 法 , 其 中 該 流 係 給 到 該 第 一 流 體 化 區 (C) 的 流 體 化 床 表 面 (L) 之 下 且 在 該 第 二 流 體 化 區 (D) 之 上 。

3 . 如 申 請 專 利 範 圍 第 2 項 之 方 法 , 其 中 該 氣 相 反 應 器 具 有 垂 直 的 中 心 軸 (A) 且 其 中 該 第 一 區 (C) 具 有 鄰 接 該 中 心 軸 (A) 的 向 上 導 向 之 流 動 型 樣 且 該 第 二 流 體 化 區 (D) 具 有 鄰 接 該 中 心 軸 (A) 的 向 下 導 向 之 流 動 型 樣 。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

4 . 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中該多相流係從該漿液反應器連續地或半連續地抽取出並給到該氣相反應器（R 2）之內。

5 . 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中該漿液係在沒有用噴嘴限制流動之下用一管件導到該氣相反應器（R 2）之內。

6 . 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中該漿液係以低於 100×10^3 公斤秒⁻¹米⁻² × 米⁻¹ 的水平動量通量導入的。

7 . 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中該多相流係以相對於水平面（A₁）呈 30 至 75° 的角度導到反應器內。

8 . 如申請專利範圍第 7 項之方法，其中該多相流係以相對於水平面（A₁）呈 45 至 55° 的角度導到反應器內。

9 . 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中該多相流係經由在反應器頂部與底部之間的反應器壁內之一入口處及以相對於連接該入口處與反應器中心軸的線條之水平面內呈 0 至 90° 的角度供到反應器中。

10 . 如申請專利範圍第 9 項之方法，其中該多相流係經由在反應器頂部與底部之間的反應器壁內之一入口處及以相對於連接該入口處與反應器中心軸的線條之水平面內呈 15 至 50° 的角度供到反應器中。

11 . 如申請專利範圍第 10 項之方法，其中該多相流

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

六、申請專利範圍

係經由在反應器頂部與底部之間的反應器壁內之一入口處及以相對於連接該入口處與反應器中心軸的線條之水平面內呈 40° 之角度供到反應器中。

1 2 . 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中該漿液係以包括聚合物、活性觸媒、液體和氣態形式的聚合介質之三相流形式供至該氣相反應器（R 2）中之位於床水平（L）下方之流體化床（C,D）內或者位於床水平（2）下方及混合裝置（2 3）上方之流體化床（C，D）內。

1 3 . 如申請專利範圍第 1 2 項之方法，其中該漿液進一步包含一其他另外的液體烴。

1 4 . 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中該漿液係以包括聚合物，活性觸媒及含有低於 5 % 霧化液體的氣態形式聚合介質之三相流形式給到該氣相反應器（R 2）之內。

1 5 . 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中更使用一輕質烴作為載體以使該三相流所含聚合物與活性觸媒具有足夠的動量以穿透該流體化床（C，D）。

1 6 . 如申請專利範圍第 1 4 項之方法，其中該成長中的聚合物係使用一開放直接進料管線經由將選自單體，共單體，惰性烴與彼等的混合物所成組合中的輕質烴給到該直接進料管線（3 1）的入口而使該聚合物導到氣相反應器之內。

1 7 . 如申請專利範圍第 1 6 項之方法，其中該所用的輕質烴具有與氣相反應器所具氣相相同的組成且其未經可冷

六、申請專利範圍

凝部份增濃。

1 8 . 如申請專利範圍第 1 6 項之方法，其中該所用的輕質烴具有與氣相反應器所具氣相相同的組成且其係經可冷凝部份增濃。

1 9 . 如申請專利範圍第 1 6 項之方法，其中該輕質烴為從氣相循環流（3 2）冷凝出的部份。

2 0 . 如申請專利範圍第 1 9 項之方法，其中該液體係以 0 . 1 至 0 . 5 立方米液體每立方米床材料每小時的速率導到該直接進料管線內。

2 1 . 如申請專利範圍第 2 0 項之方法，其中該液體係以 0 . 2 至 0 . 3 立方米液體每立方米床材料每小時的速率導到該直接進料管線內。

2 2 . 如申請專利範圍第 2 0 項之方法，其中該進入該直接進料管線的液體對該氣相循環中的總氣體之重量比例係在 0 . 0 2 至 0 . 0 5 範圍內。

2 3 . 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中一不連續或連續的出口系統（2 1）係 1 2 0 度或更多。

2 4 . 如申請專利範圍第 2 3 項之方法，其中該出口系統（2 1）係連續的。

2 5 . 如申請專利範圍第 2 3 之方法，其中該不連續或連續的出口系統（2 1）係在自最後直接進料管線所具入口點到混合器旋轉方向呈 1 8 0 至 2 7 0 度範圍內。

2 6 . 如申請專利範圍第 2 4 項之方法，其中該連續出口系統（2 1）係在自最後直接進料管線所具入口點到混合

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

六、申請專利範圍

器旋轉方向呈 180 至 270 度範圍內。

27. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中在該流體化床內的氣體速度 (v_1) 為 0.2 米/秒或更高。

28. 如申請專利範圍第 27 項之方法，其中在該流體化床內的氣體速度 (v_1) 為 0.2 - 0.6 米/秒。

29. 如申請專利範圍第 28 項之方法，其中在該流體化床內的氣體速度 (v_1) 為 0.35 米/秒。

30. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中係製備烯烴均聚物或共聚物。

31. 一種製備烯烴均聚物與共聚物所用裝置，其包括
— 一或更多漿液反應器 (R_1) 與一或更多氣相反應器 (R_2)，係串接配置成一串級，

— 流體化床 (C, D)，其係配置在該氣相反應器 (R_2) 之內，該流體化床包括一在第一流體化區上端的第一流體化區 (C)，該等流體化區各自不同的流動型樣，及

— 一導管 ($10, 11, 12$)，其將一或更多漿液反應器與一或更多氣相反應器交互連接以將所有未經反應的單體從該漿液反應器 (R_1) 導到該氣相反應器 (R_2)，該導管係連接到該氣相反應器的一入口管，其係自氣相反應器之底部向下或向上突出到該氣相反應器所含流體化床 (C, D) 之內，使該未經反應的單體可以給到該第一流體化區的流體床表面 (L) 下方。

32. 如申請專利範圍第 31 項之裝置，其中該入口管

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

係配置成使其從反應器壁向下對中心軸呈大於 45 度的角度突出到該流體床內，垂直地低於該流體床表面 (L) (11) 或高於該氣體分配柵 (G) (12) 上方。

33. 如申請專利範圍第 31 或 32 項之裝置，其中該導管係連接到多管線漿液反應器出口 (01)。

34. 如申請專利範圍第 31 或 32 項之裝置，其中包括許多導管 (10 - 12) 用以連接該漿液反應器與該氣相反應器。

35. 如申請專利範圍第 34 項之裝置，其中每一該導管係連接到該漿液反應器的多管線出口系統。

36. 如申請專利範圍第 31 或 32 項之裝置，其中每一該直接進料管線所具長度相對於該導管線開頭處的導管內徑係在 270 至 3200 範圍內。

37. 如申請專利範圍第 36 項之裝置，其中每一該直接進料管線所具長度相對於該導管線開頭處的導管內徑係在 800 至 1500 範圍內。

38. 如申請專利範圍第 36 項之裝置，其中該直接進料導管所具內徑沿其整個長度都相等。

39. 如申請專利範圍第 36 項述之裝置，其中該直接進料導管在該導管末端的直徑係該導管管線開頭處內徑的 1.5 至 5 倍。

40. 如申請專利範圍第 39 項之裝置，其中該直接進料導管在該導管末端的直徑係低於 3 倍之該導管管線開頭處之內徑。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

4 1 . 如申請專利範圍第 3 1 或 3 2 項之裝置，其中該直接進料管線（1 0，1 1，1 2）裝有蒸汽套管。

4 2 . 如申請專利範圍第 3 1 或 3 2 項之裝置，其中該氣相反應器上每平方米裝有 0 . 5 至 2，直接進料入口。

4 3 . 如申請專利範圍第 4 2 項之裝置，其中該氣相反應器上年 1 0 平方米裝有 1 個直接進料入口。

4 4 . 如申請專利範圍第 4 2 項之裝置，其中在該氣相反應器內裝有一附加的批式出口（2 2）其係在一水平面內位於該最後直接進料入口點後面的 6 0 至 1 2 0 度之角度處。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

1/1

