



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104603164 B

(45)授权公告日 2017.07.28

(21)申请号 201380046469.2

(22)申请日 2013.09.04

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 104603164 A

(43)申请公布日 2015.05.06

(30)优先权数据  
61/698,278 2012.09.07 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日  
2015.03.06

(86)PCT国际申请的申请数据  
PCT/US2013/057998 2013.09.04

(87)PCT国际申请的公布数据  
W02014/039519 EN 2014.03.13

(73)专利权人 尤尼威蒂恩技术有限责任公司  
地址 美国得克萨斯

(72)发明人 A·S·哈里 B·J·萨瓦特斯奇  
D·M·格洛夫切维斯基 曹宪一

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专  
利商标事务所 11038  
代理人 夏正东

(51)Int.Cl.  
C08F 10/00(2006.01)  
C08F 2/00(2006.01)  
C08F 2/34(2006.01)  
G01N 33/44(2006.01)

审查员 陈思源

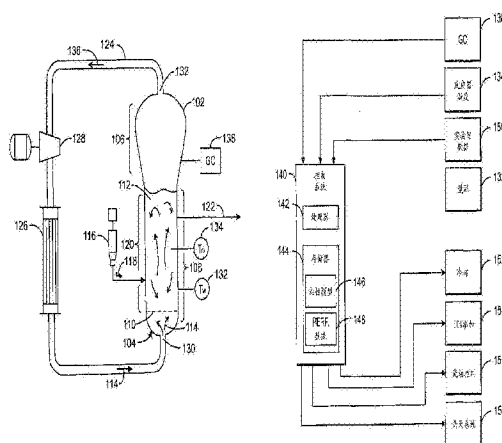
权利要求书2页 说明书19页 附图21页

(54)发明名称

控制聚烯烃反应

(57)摘要

公开了在不粘方案内控制聚合反应的方法和系统。例举的方法包括测量聚合反应的参数，其中包括在聚合反应器内的反应器温度和诱导冷凝剂(ICA)的浓度。计算ICA的平衡分压((P<sub>ICA</sub>)<sub>equiv</sub>)。在由反应器温度维度和((P<sub>ICA</sub>)<sub>equiv</sub>)维度确定的二维空间内定位聚合反应器的操作。比较在该二维空间内的位置与以上限温度(UTL)曲线和下限温度(LTL)曲线之间的空间形式定义的不粘方案。调节聚合反应器的参数，保持聚合反应在不粘方案以内。



1. 一种将树脂的粘性温度建模的方法,其中在至少一种催化剂存在下制造该树脂,该方法包括:

在测试装置内,在多个浓度的诱导冷凝剂ICA的每一个浓度下,测量树脂的粘性温度;

测量树脂的密度,熔体指数MI,和高负载熔体指数HLMI;

通过用HLMI除以MI,计算熔体流动比MFR;

通过核算在反应器内累积的异构体的分压计算ICA的平衡分压  $(P_{ICA})_{equiv}$ ;

至少部分基于该树脂的密度,MI和MFR,对将粘性温度与  $(P_{ICA})_{equiv}$  关联的方程式进行最小平方分析。

2. 权利要求1的方法,其中所述至少一种催化剂选自茂金属,齐格勒-纳塔,铬,氧化铬,  $AlCl_3$ , 钴,铁,钇及其任何组合。

3. 控制聚合反应,保持在不粘方案以内的方法,该方法包括:

测量聚合反应参数,其中包括反应器温度和在聚合反应器内的诱导冷凝剂(ICA)的浓度;

计算ICA的平衡分压  $(P_{ICA})_{equiv}$ ;

在由反应器温度维度和  $(P_{ICA})_{equiv}$  维度确定的二维空间内定位聚合反应;

比较在该二维空间内的位置与定义为上限温度UTL曲线和下限温度LTL曲线之间的空间的不粘方案;和

调节聚合反应参数以保持聚合反应在不粘方案以内。

4. 权利要求3的方法,其中计算ICA的  $(P_{ICA})_{equiv}$  包括:

测量反应器内ICA的浓度;

测量反应器内其他可冷凝组分的含量;

计算反应器内的ICA分压  $P_{ICA}$ ; 和

调节  $P_{ICA}$  以核算其他可冷凝组分的含量,从而得到  $(P_{ICA})_{equiv}$ 。

5. 权利要求3的方法,包括测量通过催化剂体系生成的多种树脂的物理性能,其中该物理性能包括每种树脂的熔体指数MI,每种树脂的密度,和每种树脂的熔体流动比。

6. 权利要求5的方法,该方法包括:

基于该诱导冷凝剂ICA的平衡分压  $(P_{iC5})_{equiv}$ , 该诱导冷凝剂为异戊烷,生成粘性温度  $T_{粘性}$  的模型,其中至少部分基于树脂的熔体指数MI、树脂的密度和树脂的熔体流动比,在ICA的多个  $(P_{iC5})_{equiv}$  值的每一个下,该模型生成预测的  $T_{粘性}$  值;

通过从针对  $T_{粘性}$  预测的每一值中减去上限温度  $\Delta$ , 生成UTL曲线;

生成ICA的露点曲线,该露点曲线将预测在ICA的多个  $(P_{iC5})_{equiv}$  值每一个下的露点; 和

通过将下限温度  $\Delta$  增加到针对露点预测的每一值上,生成LTL曲线。

7. 权利要求6的方法,包括设定上限温度  $\Delta$  为至少  $5^\circ C$ 。

8. 权利要求6的方法,包括设定下限温度  $\Delta$  以补偿在流化床内的毛细冷凝。

9. 权利要求6的方法,包括设定下限温度  $\Delta$  为至少  $10^\circ C$ 。

10. 权利要求3的方法,包括降低反应器温度以使聚合反应移动到不粘方案以内。

11. 权利要求3的方法,包括升高反应器温度以使聚合反应移动到不粘方案以内。

12. 权利要求3的方法,包括降低再循环的ICA量以减少  $(P_{ICA})_{equiv}$  并使聚合反应移动到不粘方案以内。

13. 权利要求3的方法,包括升高反应器温度和提高ICA浓度以增加生产率,同时不允许聚合反应器离开不粘方案。

## 控制聚烯烃反应

### 发明领域

[0001] 本文描述了控制聚烯烃聚合反应的系统和方法。该方法可包括确定聚烯烃聚合反应的不粘操作方案 (regime), 以防止反应内的材料聚集以及在不粘操作方案内操作聚烯烃聚合反应。

### 背景技术

[0002] 可使用气相聚合法生产聚烯烃聚合物。在典型的气相流化床聚合法中, 含一种或多种单体的气态物流在反应条件下在催化剂存在下连续流经流化床。该气态物流从流化床中引出并循环回到反应器内。循环的气体物流在反应器内通过聚合热加热。这一热量可在该循环的另一部分中除去, 例如通过反应器外部的冷却系统, 例如换热器除去。

[0003] 可以除去反应生成的热量, 以便维持反应器内部树脂和气态物流的温度低于聚合物熔点或者催化剂的失活温度, 或者控制聚合物的性能。除热也可辅助防止聚合物颗粒过度粘附, 这种过度粘附可导致聚集。颗粒聚集可导致形成不可能从反应器中作为产物取出的聚合物的团块或片材。进一步地, 这种团块或片材可落在反应器分配板上, 这可损坏床的流化并可导致中断事件。另外, 由于聚合反应放热, 因此在流化床聚合法中生产的聚合物量与可从反应区中引出的热量有关。

[0004] 一度认为在没有引起诸如聚合物聚集或反应器系统堵塞之类问题情况下, 反应器外部的气态物流的温度 (在其他情况下称为循环物流温度) 不可能降低到低于循环物流的露点。循环物流的露点是液体冷凝物首先开始在气态循环物流内形成时的温度。已知气体组成, 可计算露点, 且使用状态方程, 通过热力学来定义。然而, 如美国专利Nos. 4, 543, 399 和 4, 588, 790 中所述, 发现可以将循环物流冷却到低于流化床聚合法内露点的温度, 从而导致在反应器外部一部分循环气体物流冷凝。所得含有夹带液体的物流然后可返回到反应器内且没有引起聚集或堵塞问题。有目的地冷凝一部分循环物流的方法在工业上称为“冷凝模式”操作。当在冷凝模式操作下, 降低循环物流温度到低于其露点的点时, 聚合物的生产增加可以是可能的。

[0005] 冷却循环物流到低于气体露点温度的温度会产生两相气体/液体混合物, 该混合物可具有在这两相内包含的夹带的固体。在冷凝模式操作下, 这一两相气体/液体混合物中的液相通常夹带在该混合物的气相内。仅仅当添加热量或者降低压力时, 才发生液体汽化。例如, 如美国专利Nos. 4, 543, 399 和 4, 588, 790 中所述, 当两相混合物进入流化床时, 可发生汽化, 且树脂提供汽化所要求的热量。汽化因此提供从流化床中提取热量的额外的方式。

[0006] 可同时在给定的反应温度和冷却传热介质的给定温度下, 进一步增加循环气体的冷却能力。这可通过添加非聚合、非-反应性材料到反应器中进行, 所述反应器在工艺换热器中遇到的温度下可冷凝。这些统称为诱导冷凝剂 (ICA)。增加反应器内 ICA 的浓度引起反应器气体的露点温度相应增加, 这对于来自反应器的较高的生产速率 (有限的传热) 来说, 将促进较高水平的冷凝。基于它们的比热和沸点性能, 来选择合适的 ICA。特别地, 选择 ICA, 使得相对高比例的材料在聚合物生产装置内可获得的冷却水温下冷凝, 所述材料典型

地是沸点为约20-40℃的化合物。ICA包括己烷,异己烷,戊烷,异戊烷,丁烷,异丁烷,和在聚合法中类似地不具有反应性的其他烃化合物。

[0007] 美国专利Nos.5,352,749描述了在反应系统内可耐受的可冷凝气体,不管ICA,还是共聚单体或其组合的浓度的极限。高于某一极限浓度,则可冷凝的气体可引起反应器内流化的突然损失和因此控制流化床内温度能力的损失。反应器内ICA的上限可取决于所生产的聚合物类型。例如,通过追踪流化的堆密度(bulk density)与沉降的堆密度之比,美国专利Nos.5,352,749,5,405,922和5,436,304表征了这一极限。当异戊烷的浓度增加时,他们发现堆密度之比稳定地下降。当异戊烷的浓度足够高,对应于堆密度之比为0.59时,他们发现反应器内的流化损失。因此他们测定了这一比值(0.59)是极限点(point of no return),低于它,反应器将停止起作用,因为流化损失。正如PCT公布WO 2005/113615(A2)中所述,尝试采用过大的ICA浓度操作聚合反应器可引起在流化床内悬浮的聚合物颗粒变为粘着或“粘附”,和在一些情况下,引起流化床以大的团块形式硬化。

[0008] 由于在使用ICA的同时,粘附性控制的复杂度增加,因此不同的聚合物产物在耐受ICA材料的能力方面宽泛地变化,一些具有相对高的耐受度(以反应器内ICA的分压表达),例如50psia,而其他聚合物可耐受少至5psia。在后面这些聚合物中,在类似条件下,传热限制的生产速率显著较低。已知拥有更加均匀的共聚单体组成分布的聚合物对反应器内ICA的分压具有较高的耐受度。典型的茂金属催化剂是催化剂的良好实例,该催化剂可生产具有更加均匀的共聚单体组成的聚合物。然而,在一些点下,甚至这些茂金属生产的聚合物达到诱导粘附性的极限ICA浓度。除了聚合物类型以外,极限ICA浓度取决于若干因素,其中包括反应器温度,共聚单体类型,和浓度。进一步地,在温度、ICA水平和共聚单体水平的影响下(所有这些影响粘附性的开始),迄今为止难以测定开始发生粘附时的点。

[0009] 来自Process Analysis&Automation Limited(PAA)的标题为“通过声学发射的附聚检测”PAA申请备注:2002/111(2000)和“声学发射技术--用于优化聚烯烃生产的新探测技术”(2000)的两篇文章建议,可通过利用位于反应器和循环管道上各位置的声发射传感器,进行在聚烯烃的流化床生产中的工艺控制。这些公布出版物声称解决了在反应器内检测大的聚合物聚集体,例如团块或片材,而不是检测树脂颗粒粘附性的问题,并提供仅仅一个具体的实例,该实例表明在商业流化床反应器内检测到直径约1.5米的团块。没有提及检测聚合物粘附性或内聚性。PAA文献有效地描述了在反应器内形成聚集体之后,检测聚集体,而不是检测树脂的粘附性,如果没有检测到的话,这会导致形成聚集体。

[0010] PCT申请公布号WO 2003/051929描述了利用数学混沌理论,检测在流化床反应器内结片(sheeting)的开始和存在。然而,像PAA的文章一样,该参考文献没有公开如何预测反应器内的树脂何时将变得发粘,或者允许在其极限最终冷却能力附近,安全操作聚合反应器的任何方法以供最大化生产速率。

[0011] WO 2005/113615和对应的美国专利申请公布No.2005/0267269描述了在实验室中测定临界温度,其中低于上述临界温度,在聚合反应器内的树脂不可能变粘,和利用这一预定的临界温度来控制反应器。

[0012] 美国专利申请序列号No.11/227,710公开了通过生成在稳态操作过程中反应器内容物的声发射的读数的时间系列,监控在聚合反应器的操作过程中树脂的粘性。然后生成额外的声发射测量结果,并处理,以测定它们是否偏离稳态反应器操作指示的声发射。作为

反应器内聚合物颗粒过粘开始的指示,处理这种偏离。当测定声发射测量结果偏离稳态反应器的某些时,可采取校正行动(例如,可调节ICA和/或单体水平和/或反应器温度)。然而,这一申请没有教导生成预期比在反应器内树脂变粘时的温度高的参考温度。

[0013] 其他背景参考文献包括美国专利申请公布Nos.2004/063871,2005/0267269;2007/073010,和WO 2005/049663,和WO 2006/009980;和“反应器控制的模型预测”,Arde11等人,Chemical Engineering Progress,American Inst.Of Chem.Eng.,US,第79卷,第6期(1983年6月)。

[0014] 甚至在常规操作的约束条件以内,反应器的控制也是复杂的,从而进一步增加发现可导致较高生产速率的操作条件的难度。期望提供测定气体流化床聚合的稳态操作条件的方法,特别地若在冷凝模式下操作,以促进装置的最佳设计并测定在给定的装置设计中最佳或最大生产速率的所需的工艺条件。还期望在商业气相反应器内具有检测粘性开始的机理,所述粘性的开始好于或早于常规技术的粘性开始的指示剂(indicator)(例如,如美国专利No.5,352,749中所述的监控流化的堆密度)。这一机理允许操作者测定接近极限粘性条件的时候,且使得他们能在中断事件发生之前采取校正行动,同时保持反应器在最大ICA浓度的条件处或其附近,从而允许较高的生产速率且风险显著较小。

[0015] 发明概述

[0016] 本文描述的实施方案提供测定树脂内粘性温度的方法。该方法包括添加树脂到含搅拌器的测试装置中。可在测试装置上采用真空并添加诱导冷凝剂(ICA)到测试装置中。运转搅拌器,并升温,直到运转搅拌器所使用的扭矩值超过极限。

[0017] 另一实施方案提供建模树脂粘性温度的方法。该方法包括在测试装置内,在多个诱导冷凝剂(ICA)浓度的每一个浓度下,测量树脂的粘性温度。测量树脂的密度,熔体指数(MI),和高负载的熔体指数(HLMI)。通过用HLMI除以MI,计算熔体流动比(MFR)。通过核算(account for)在反应器内累积的异构体的分压,计算ICA的平衡分压。至少部分基于树脂的密度,MI,和MFR,确定粘性温度与ICA的平衡分压相关的方程式。例如可以使用最小平方分析,确定该方程式。

[0018] 另一实施方案提供控制聚合反应以保持在非粘方案的方法。该方法包括测量聚合反应的参数,其中包括反应器温度和聚合反应器内的诱导冷凝剂(ICA)的浓度。计算ICA的平衡分压( $(P_{ICA})_{equiv}$ )。聚合反应位于由反应器温度维度和( $(P_{ICA})_{equiv}$ )维度确定的二维空间内。比较在该二维空间内的位置与非粘方案,所述非粘方案定义为在上限温度(UTL)曲线和下限温度(LTL)曲线之间的空间。调节聚合反应的参数,以保持聚合反应在非粘方案内。

[0019] 另一实施方案提供控制反应器的系统。该系统包括聚合反应器,所述聚合反应器包括气相色谱仪,温度测量系统和控制系统。控制系统包括处理器和存储系统,其中存储系统包括机器可读的指令。构造机器可读的指令以引导处理器使用温度测量系统来测量聚合反应器的温度,使用气相色谱仪测量聚合反应器内诱导冷凝剂(ICA)和另一种可冷凝流体的浓度,由聚合反应器内ICA和其他可冷凝流体的浓度计算反应器内ICA的平衡分压( $(P_{ICA})_{equiv}$ ),在由反应器温度维度和( $(P_{ICA})_{equiv}$ )维度确定的二维空间内定位反应器操作,并比较在该二维空间内的位置与非粘方案,所述非粘方案定义为上限温度(UTL)曲线和下限温度(LTL)曲线之间的空间。

[0020] 附图简述

- [0021] 图1A是根据本文描述的方法可监控并控制的反应系统的简化示意图。
- [0022] 图1B是控制反应器可使用的控制系统的简化方框图。
- [0023] 图2A和2B是显示由一系列差示扫描量热 (DSC) 曲线测定熔融开始温度 (MIT) 曲线的图表。
- [0024] 图3A和3B是测量粘性温度所使用的测试装置的附图。
- [0025] 图4是显示测量粘性温度的方法的工艺流程图。
- [0026] 图5是在图3的测试装置中,在粘性温度试验过程中温度和搅拌器速度的图表。
- [0027] 图6是异戊烷 (iC<sub>5</sub>) 的分压相对于测试装置温度的图表,从而显示使用茂金属催化剂制造的树脂的粘性。
- [0028] 图7是针对图6描述的树脂,树脂的粘性温度相对于iC<sub>5</sub>的分压的图表。
- [0029] 图8A和8B示出了各种树脂的模型预测相对于实验数据的图表。
- [0030] 图9是对于各种树脂来说,实验的粘性温度相对于预测的粘性温度的图表。
- [0031] 图10是图9的每一数据点的剩余误差 (residuals) 的图表,从而显示平均误差和最大误差。
- [0032] 图11是实验数据相对于模型预测的图表。
- [0033] 图12是在不粘方案中,操作反应器的方法的工艺流程图。
- [0034] 图13是避免树脂聚集的操作窗的图表。
- [0035] 图14是显示在第一个案研究中,在液体方案内操作的中试装置运行的图表。
- [0036] 图15是在商业装置运行期间,在不粘方案内操作的图表。
- [0037] 图16是显示在导致树脂发粘的液体方案内操作的中试装置运行的图表。
- [0038] 图17是在安全操作窗内的商业运行的图表。
- [0039] 图18是在发粘和液体方案二者中进行的中试装置运行的图表。
- [0040] 图19是导致树脂发粘的液体方案内进行的中试装置运行的另一图表。
- [0041] 详细说明
- [0042] 本文描述了确定聚合反应器的不粘操作方案(“安全”方案),和在不粘方案内操作聚合反应器的系统和方法。本文中所使用的不粘操作方案指示了树脂发粘不成问题的方案。该方法可包括开发不粘操作方案的模型,它可以被一体化到控制系统内或者在单独的系统中使用,以推荐控制反应参数的变化。
- [0043] 在开发不粘操作方案的模型中所使用的参数可以是基于在实验测定树脂粘性过程中测量的数值。对于任何单一目标树脂来说,可作为温度和诱导冷凝剂(ICA)的平衡分压的函数,测量树脂粘性。例如,这可通过将树脂置于具有测量量ICA,例如异戊烷(iC<sub>5</sub>)的搅拌的高压釜反应器内,和缓慢地升温,直到树脂变粘,从而引起搅拌器停转来进行。然后作为反应器温度和ICA的平衡分压的函数,建立预测发粘温度的模型。使用平衡分压,核算可能存在于反应器内的其他可冷凝材料,例如己烷和各种己烯异构体。该模型通常对所使用的树脂类型是特异的。
- [0044] 使用在聚合反应中所使用的模型和ICA的露点,以确定不粘操作方案。在聚合反应过程中,控制反应器以保持温度和ICA浓度在不粘操作方案以内。通过控制反应参数,不粘操作方案可提供在没有聚集情况下,辅助最大化生产速率的指引,以便于增加温度和ICA含量二者,进而允许除去更多的反应热。

[0045] 贯穿本发明的公开内容中,措辞“稀释剂”(或“可冷凝的稀释剂”或“可冷凝的稀释剂气体”)表示在生产聚合物树脂的情况下,在聚合反应器内存在的可冷凝气体(或可冷凝气体的混合物)。稀释剂在工艺换热器中遇到的温度下是可冷凝的。稀释剂的实例包括诱导冷凝剂(ICA),共聚单体,共聚单体的异构体,及其组合。这些材料可包括异丁烷,异戊烷,己烯和在反应器内的其他材料。

[0046] 提到通过连续反应生产的产物,措辞本文产品的性能的“瞬时”值表示最近生产数量的产品的性能值。最近生产的产品量典型地经历了与在先生产的产品量的混合,之后最近和在先生产的产品量的混合物离开反应器。相反,提到通过连续反应生产的产品,本文中性能的“平均”(或“床平均”)值(在时间“T”处)表示在时间T处,离开反应器的产品的性能值。

[0047] 本文中使用的措辞“干聚合物树脂”(或聚合物树脂的“干燥变体”)以表示不含显著量溶解气体的聚合物树脂。干燥聚合物树脂的实例是在聚合反应器内在先生产和然后吹扫了在生产时刻已经溶解在聚合物内的基本上所有未反应的共聚单体和ICA的聚合物。本文中讨论的聚合物树脂的干燥变体具有与若它在显著量可冷凝稀释剂气体和共聚单体存在下的相同聚合物显著不同的熔融行为。

[0048] 措辞聚乙烯表示乙烯和任选地一种或多种 $C_3-C_{10\alpha}$ -烯烃的聚合物,而措辞聚烯烃表示一种或多种 $C_2-C_{10\alpha}$ -烯烃的聚合物。

[0049] 图1A是根据本发明的实施方案可监控并控制的聚合系统100的简化的截面视图。聚合系统100包括流化床反应器102。流化床反应器102具有底端104,顶部膨胀部分106,笔直部分108,和在笔直部分108内部的分配板110。颗粒聚合物和催化剂颗粒的流化床112包含在笔直部分108内部。该床通过循环气体114稳定地流经分配板110而流化。调节循环气体114的流速以循环流化床112,如图1A所示。

[0050] 聚合系统100具有催化剂进料器116,用以在流化床112内部,控制聚合催化剂118添加到反应区120中。在反应区120内部,催化剂颗粒与乙烯和共聚单体和任选地其他反应气体反应,生产粒状聚合物颗粒。当生产新的聚合物颗粒时,其他聚合物颗粒连续从流化床中经产物排放系统122引出。在流经产物排放系统122之后,采用惰性氮气流,使聚合物颗粒脱气(或“吹扫”),以除去基本上所有已溶解的烃材料。

[0051] 聚合系统100还具有冷却回路,所述冷却回路包括与流化床反应器102连接的循环气体管线124,循环气体冷却器126,和压缩机128。在操作过程中,来自冷却器126的冷却的循环气体经入口130流入到流化床反应器102中,然后经流化床112向上扩散(propagate)并借助出口132从流化床反应器102中流出。

[0052] 膨胀部分106也称为“减速区”,且被设计为最小化从流化床中夹带的颗粒量。膨胀部分106的直径通常随离笔直部分108的距离而增加。增加的直径引起循环气体114的速度下降,这允许大多数夹带的颗粒沉降回到流化床112内部,从而最小化从流化床112经循环气体管线124“携带”的固体颗粒量。

[0053] 一个或多个温度传感器134可位于流化床内,且与控制系统和冷却回路一起使用,以控制流化床112的温度 $T_{rx}$ 接近工艺设定点。加热的反应器气体136携带来自流化床反应器102的热能,从出口132中引出,并通过压缩机128泵送到冷却器126中,在此加热的反应器气体136的温度下降,和所存在的任何ICA被冷凝成液体。来自冷却器126的循环气体114,其中包括任何冷凝的液体,流动到反应器入口130中以冷却流化床112。在冷却器126的入口和出



口附近的温度传感器(未示出)可向控制系统提供反馈(图1B),借此以调节冷却器126降低进入到流化床反应器102的循环气体114的温度量。

[0054] 流化床反应器102也可包括沿着流化床反应器102的笔直部分108的侧壁位置安装的表皮温度传感器132,以便从反应器器壁小量地,例如约1/8到1/4英寸突出到床内。构造并定位表皮温度传感器132以感测在操作过程中在流化床反应器102的器壁附近树脂的温度 $T_w$ 。

[0055] 在流化床112内的温度传感器134可包括在远离反应器器壁的流化床反应器102内部的位置处,在反应器操作过程中传感床温而定位并构造的电阻温度传感器。可安装电阻温度传感器,以便比表皮温度传感器132更加深地,例如远离反应器器壁,约8-18英寸突出到床内。

[0056] 可使用其他传感器和其他装置,测量聚合反应过程中的其他反应参数。反应参数可包括瞬时和床-平均的树脂产品性能,例如在聚合反应过程中,通过聚合系统100生产的聚合物树脂产品的熔体指数和密度。当树脂离开反应器时,通过周期性,例如每小时约一次取样树脂,并在品质控制实验室中进行合适的试验,从而常规地测量树脂产品性能。这些试验的结果可用于调节操作过程中的模型。

[0057] 其他测量的反应参数可包括反应器的气体组成,例如反应物气体,ICA,惰性气体,和其他材料的异构体,例如氮气,惰性烃,和类似物的浓度与分压。可采用气相色谱仪系统138测量反应器的气体组成。

[0058] 对工艺控制变量进行控制以获得聚合系统100的所需的生产率和树脂的性能。例如,在流化床反应器102内部控制气相组成所使用的参数可包括ICA和共聚单体的浓度,单体的分压,以及催化剂的类型和性能,以及反应工艺的温度。例如,已知可通过控制工艺控制变量,控制在转变过程中的聚合反应,以确保产品,例如颗粒树脂具有与在转变开始时设定的起始技术规格一致的性能,在转变过程中生产的产品不再符合在第一时间处设定的起始技术规格,和该产品具有与在转变最后设定的最终技术规格一致的性能。在本文描述的方法中,通过控制系统调节(或调整)温度和在反应中所使用的ICA的平衡分压来控制反应过程中树脂的粘性。

[0059] 图1B是控制聚合系统100可使用的控制系统140的简化的方框图。控制系统140可以是分布控制系统(DCS),直接的数字控制器(DDC),可编程的逻辑控制器(PLC)或能接收数据并基于本文描述的模型,提出新的控制设置的任何其他合适的系统或系统的组合。控制系统140具有处理器142,处理器142执行来自存储系统144的机器可读的指令。示意性的处理器可包括单核处理器,多核处理器,虚拟处理器,云执行方式的虚拟处理器,应用型专用集成电路(ASIC),或这些系统的任何组合。示意性的存储装置144可包括随机存取存储器(RAM),只读存储器(ROM),硬盘驱动器,虚拟硬盘驱动器,RAM驱动器,云存储系统,光学存储系统,物理编码的指令(例如,在ASIC中),或这些系统的任何组合。

[0060] 存储系统144可包括粘性模型146和不粘方案148的二维表示法,或者图像(map),其使用工艺和树脂数据,以生成聚合系统100的控制设置。可尤其基于温度传感器134和132的输出,GC 138和实验室数据150,确定控制设置的调节。在确定新的控制设置之后,控制系统140可尤其对例如工艺冷却系统152,ICA添加和循环系统154,流动控制系统156,和杀灭系统(kill system)158进行调节或推荐调节。因此,可与本文描述的模型一致地使用控制

变量,调节反应器参数,保持反应器操作在安全操作方案内。

[0061] 例如通过增加反应器温度和ICA,同时避免可在反应器内导致过度发粘或者形成液体的反应器内的条件,本文描述的方法允许反应器生产速率增加。这些方法使用可获得的方法和树脂性能数据,且可在线,在工艺控制系统中,或者离线,例如使用电子表格,数据库,或者应用型特定程序,在装置的各位置处实施。

[0062] 本文描述的模型补偿在聚合反应,例如使用茂金属催化剂的聚乙烯聚合反应过程中在聚合系统100内存在的化合物。例如,各种共聚单体的异构体相对惰性且可在配有回收系统的反应器内累积。由于这些异构体可以以显著量存在,因此它们可对粘性具有影响。因此,仅仅使用ICA浓度的模型不可能精确地预测避免发粘的操作方案。

[0063] 可使用气相色谱仪(GC) 138,除了提供ICA以外,还提供异构体的组成数据。例如,可分析来自GC的数据,独立地表征1-己烯共聚单体和来自反应器的循环气体样品内共聚单体中的C<sub>6</sub>和C<sub>6+</sub>异构体。在一些商业聚合反应中,可在反应器系统中获得高至2.5mol% (总反应器气体)的异构体浓度,它可比1-己烯共聚单体显著高约1-1.5mol%的浓度。在这些水平下,异构体本身(不包括共聚单体)可产生树脂发粘和聚集的倾向增加。作为称为ICA的“有效分压”的术语,可将这一数据引入到模型内。基于所存在的ICA量,ICA的有效分压调节ICA的分压。

#### [0064] 开发模型参数的粘性测试

[0065] 在美国专利No.7,774,178('178专利)中,在中试装置反应器内,在不存在聚合情况下,进行试验,测量各种齐格勒-纳塔和茂金属催化的树脂的树脂粘性温度。在循环气体内存在异戊烷和不存在异戊烷的情况下,针对这些树脂测量发粘温度。对于每一试验来说,保持恒定的其他工艺条件包括乙烯分压,氢气浓度,和己烯浓度。比较来自床的发粘温度实验的数据与熔融开始温度(MIT)模型,所述模型基于树脂性能和反应条件,用于规定聚乙烯产品的工艺温度极限。

[0066] 图2A和2B是显示由一系列差示扫描量热(DSC)曲线确定熔融起始温度(MIT)曲线的图表。在图2A中,x-轴202代表温度,单位℃,而y-轴204代表热流。MIT 206被确定为在DSC曲线的两部分之间切线208和210的交点。较陡的切线210代表当树脂变化相时出现的较高的能量流。可用一个序列的MIT 206值对树脂密度作图,如图2B所示。在图2B中,x-轴212代表密度,而y-轴214代表每一单独树脂的MIT值,这通过DSC图测定。

[0067] 根据该数据,确定了MIT模型通常预测熔融起始温度较大的降低,这是因为与实验观察到的发粘温度的变化相比,存在烃导致的,例如干燥树脂相对于在烃存在下的树脂的MIT之间观察到位移。开发一个模型,所述模型将发粘与所牵涉的树脂的理论性能相关联。在若干情况下,MIT的模型变化与所观察到的发粘温度的变化一致。

[0068] 除了实际的发粘温度以外,'178专利鉴定到异戊烷抑制了茂金属树脂的发粘温度。在循环气体内约15mol%异戊烷下,发粘温度被抑制5-6℃。进一步地,典型地与茂金属催化剂一起使用的己烯共聚单体的低浓度没有影响树脂的发粘温度。

[0069] 然而,'178专利鉴定到,在测定树脂发粘温度中,高速流化的堆密度信号和表皮热电偶分析没有提供任何显著的改进。进一步地,熔融起始温度的计算没有精确地预测中试装置测定的发粘温度或者影响的数量级,当异戊烷存在于反应器内时。

[0070] 在相同的中试装置内进行的另一研究中,对于采用在先研究的各种催化剂制造的

树脂来说,使用床设置试验,在不同的冷凝剂(异己烷和 $iC_5$ )浓度下,测量树脂的粘性温度,允许与在先的结果比较。测定到异己烷的当量浓度比异戊烷( $iC_5$ )低约2.5倍。可利用这些结果,验证这一研究中产生的模型,以捕获茂金属催化剂的操作窗。

#### [0071] 实验室的实验装置和样品数据

[0072] 在如本文描述的测试装置中进行粘性试验,获得采用各种茂金属催化剂,生产树脂中操作窗的更好理解。通过在许多催化剂上的试验,测定到对于使用不同催化剂制造的许多树脂的每一种来说,可开发独特的参数。可通过使用温度,MI/密度/MFR目标,乙烯分压,诱导冷凝剂( $iC_5$ 或异己烷)浓度,和连续性添加剂的组合,降低与采用这些催化剂制造的树脂有关的粘性风险。

[0073] 图3A和3B是测量粘性温度可使用的测试装置300的附图。装置300使用具有混合电动机304的高压釜反应器302。混合电动机304旋转插入到高压釜302内树脂床中的混合刀片306。高压釜302内的温度缓慢地上升,直到旋转混合器刀片306所要求的扭矩克服从混合电动机304中获得的扭矩,和混合器刀片306停止旋转,从而表明树脂粘附或聚集时的温度。可使用的示意性的混合电动机304是由Gast Manufacturing, Inc制造的空气驱动的电动机Model#2AM-NCC-16。在图3A中,混合电动机304旋转磁偶子308,磁偶子本身使混合器刀片306旋转。可使用的示意性的磁偶子308是由Autoclave Engineers制造的**MagneDrive® 2**。

[0074] 测试装置300可在干燥条件下,以及还在诱导冷凝剂,例如异戊烷( $iC_5$ )和异己烷( $iC_6$ )存在下运转粘性实验。尽管针对具体的测试装置300列出了细节,但要理解,可使用能始终如一地测量旋转混合器刀片扭矩的任何装置,以针对特定树脂开发模型。

[0075] 图4是显示测量粘性温度的方法400的工艺流程图。方法400可例如与图3A和3B的测试装置300一起使用。方法400始于筛分树脂样品的方框402。筛分除去可能干扰粘性测量的聚集体。例如,可通过12号的网孔(具有约1.68mm的开口),筛分树脂样品。在方框404中,添加测量量的树脂到测试装置中。例如,约300g筛分过的聚合物树脂可加入到图3A和3B的测试装置300中。在方框406中,在添加ICA,例如 $iC_5$ 之前,测试装置置于真空下,以确保合适地测量ICA的分压。在方框408中,添加一定量的ICA到测试装置中,以达到预定的分压。例如,使用图3A和3B的测试装置300,针对所测试的每种树脂,测量五种水平,对应于0,约25cc,约50cc,约100cc,或约200cc添加的 $iC_5$ 。在方框410中,然后恒速搅拌测试装置。例如,使用图3A和3B的测试装置300中的空气操作的搅拌电动机304,施加约30psi(约207kPa)的恒定氮气压力,以保持恒定的扭矩。

[0076] 在方框412中,反应器温度缓慢地增加,直到超过扭矩极限。例如,使用图3A和3B的测试装置300,当超过扭矩极限时,混合电动机停止,从而指示粘性温度。测试不限于空气操作的混合电动机的停止。例如,可使用扭矩测量装置,测量施加到测试装置上的扭矩,以测定扭矩超过预定目标的时候。

[0077] 图5是在图3A和3B的测试装置300中,在粘性温度试验期间温度和搅拌器速度的图表500。 $x$ -轴502代表试验持续时间,单位分钟,而左侧的 $y$ -轴504表示测试装置的温度,单位 $^{\circ}C$ 。右侧的 $y$ -轴506表示混合器速度,单位RPM。在该试验过程中,反应器内的温度508缓慢地升高。对于大多数试验来说,混合器速度相对恒定。然而,当树脂开始聚集时,混合器速度开始变慢,这通过参考标记512表示,之后停止。混合器速度下降到零时的点是粘性温度514。

正如所述的,在ICA (例如*iC*<sub>5</sub>)的许多不同的额外水平下重复试验,从而提供表征粘性温度可使用的数据。

[0078] 图6是异戊烷 (*iC*<sub>5</sub>)的分压相对于测试装置温度的图表600,从而显示使用茂金属催化剂制造的树脂的粘附。在这一实施例中,树脂的熔体指数 (MI) 为41.72,密度为0.954g/cc,和熔体流动比 (MFR) 为18.5。在图表600中,x-轴602表示温度,单位℃,而y-轴604表示*iC*<sub>5</sub>的分压。

[0079] 参考曲线606表明在测试装置温度下,*iC*<sub>5</sub>的分压。随后的曲线608,610,612,和614表明在添加约200cc的*iC*<sub>5</sub>608,约100cc的*iC*<sub>5</sub>610,约50cc的*iC*<sub>5</sub>612,和约25cc的*iC*<sub>5</sub>614之后树脂的分压。每一曲线终止时的点616,618,620,和622表明在各分压下的粘性温度。

[0080] 图7是对于图6描述的树脂来说,树脂的粘性温度相对于*iC*<sub>5</sub>的分压的图表。相同标记的项目与相对于图6描述的一样。y-轴702表示粘性温度,单位℃。树脂粘性温度704提供与反应器内*iC*<sub>5</sub>浓度的基本上线性关系。

#### [0081] 模型开发

[0082] 在通过三种茂金属催化剂,本文中称为催化剂1,催化剂2,和催化剂3生产的12种不同树脂上进行相对于图1-7描述的粘性试验。对于每种树脂来说,运行五种不同的*iC*<sub>5</sub>水平,得到可靠的关系,正如图7中所述。树脂密度从0.912g/cc变化到0.954g/cc,MI从0.5变化到42g/10min,和MFR从16变化到36。作为*iC*<sub>5</sub>浓度的线性函数,校正粘性温度。来自测试的结果允许开发模型,以预测包含所测试的茂金属催化剂体系的树脂的发粘温度 $T_{粘}$ 。作为树脂密度,MI和MFR的函数,生成线性函数的系数。尽管使用茂金属催化剂制造试验树脂,但当根据经验生成模型时,可例如针对其他催化剂体系,通过对这些树脂重复模型开发,来调节参数。

[0083] 在方程式1中示出了对于通过这三种催化剂生成的树脂来说,预测树脂的粘性温度所使用的基本模型方程式。

$$T_{粘} = -C_1 * (P_{iC5})_{equiv} + C_2 \quad \text{方程式1}$$

[0085] 分别如方程式2和3所示,确定在方程式1中识别为 $C_1$ 和 $C_2$ 的参数。由以上所述的粘性温度测量收集的数据可与实验室数据结合,并在多变量的最小平方分析中使用,针对该方程式生成系数。

$$C_1 = 1.175 \times 10^{-3} * D^{-59.736} * MI^{0.641} \quad \text{方程式2}$$

$$C_2 = 180.6 * D^{3.07} * MFR^{-0.077} \quad \text{方程式3}$$

[0088] 在方程式2和3中,D表示单位为g/cc的树脂密度,MI代表树脂的熔体指数(这通过ASTM D 1238采用190℃和2.16kg重物来测量),和MFR代表HLMI(这通过ASTM D 1238,在190℃和21.6kg重物来测量)与MI之比。通过调节ICA (*iC*<sub>5</sub>)的分压,核算己烷的过量异构体,例如己烷类,以形成有效分压,正如方程式4所示。

$$(P_{iC5})_{equiv} = P_{iC5} + 2.7 * P_6 \quad \text{方程式4}$$

[0090] 在方程式4中, $P_6$ 代表在操作温度下在反应器内的己烷类的分压。系数2.7可以变化,以反映己烷类的分压对所使用的*iC*<sub>5</sub>或其他ICA的分压之比。

[0091] 图8A和8B示出了对于各种树脂来说,模型相对于实验数据的图表。相同数字的项目与相对于图6和7中定义的一样。对于每一图表来说,在图表上方,以MI/密度/MFR形式示出了单独的树脂参数。在每一图表中,以数据点形式示出了单独的测量结果,同时以直线形

式示出了来自模型的输出。在图8A和8B中看出,对于通过不同茂金属催化剂形成的树脂来说,该模型基本上预测来自实验室实验的实验数据。

[0092] 图9和10阐述了模型的精度。图9是对于各种树脂来说,实验的粘性温度902相对于预测的粘性温度904的图表900。图10是对于图9的每一数据点1004来说,剩余误差1002的图表1000,从而显示出平均误差1006和最大误差1008。该模型具有2°C的平均误差和约5°C的最大误差。

#### [0093] 粘性温度模型验证

[0094] 相对于在中试装置规模的气相流化床反应器中进行的床的设置实验,验证模型预测。在这些实验中,进行非-反应运行以测定树脂聚集时的温度。通过在升高的温度,例如大于约75°C下,采用高纯氮气吹扫,干燥反应器,开始试验。试验树脂样品穿过10-目的筛网(具有约0.25mm的开口)以除去聚集体,然后引入到反应器中。使用氮气流,干燥树脂到约百万分之10体积份(ppmv)的水。加热试验树脂到至少85°C,并调节反应器条件到所需的乙烯分压,共聚单体浓度,和ICA(iC<sub>5</sub>)浓度。然后收集样品以供测量熔体流动和粒度。

[0095] 然后每30分钟以约1°C的速率升高树脂温度约2°C或3°C。一旦达到目标温度,则允许该温度稳定30分钟。注意流化的堆密度,床重,和表皮温度。然后关闭循环压缩机,并允许床在分配板上沉降。在约15分钟之后,打开循环压缩机,使树脂流化。若该床没有流化,则终止试验。若该床确实流化,则给予反应器约5分钟稳定,之后开始下一次的温度增加。重复该工序直到床聚集到流化丧失时的点。

[0096] 在下表1中列出了在该实验中所使用的树脂的性能,反应器条件,实验的粘性温度和模型预测。在标记为“T-s, exp, °C”的一栏中示出了丧失流化时的温度。在标记为“T-s, 模型, °C”的一栏中示出了通过本文描述的模型预测的对比值。

[0097] 图11是实验的数据相对于模型预测的图表。在图11中,x-轴1102表示粘性温度的预测值,而y-轴1104表示所测量的粘性温度。如点1108所示的来自中试装置运行的实验粘性温度,和线1106所示的模型预测,显示出实质上的一致性。

[0098] 一般地,模型预测具有与床设置实验相差3°C的平均误差。考虑到在实验装置中的尺寸不同和在反应器内条件的变化,该模型有效地预测了所测量的数据。

[0099] 表1:聚乙烯树脂的粘性温度试验

树脂	密度	MI	MFR	iC <sub>5</sub> mol%	C6 mol%	P-iC <sub>5</sub>	T-s, exp, °C	T-s, 模 型, °C
催化剂 3	0.9194	0.96	38.5	0.036	0.000	0.112	110	108
催化剂 1	0.9117	1.05	15.6	0.032	1.185	10.052	106.5	109
催化剂 2	0.9189	1	26.4	0.015	0.000	0.047	106	111

[0100]

	催化剂 2	0.9164	0.84	23.2	14.1	1.333	55.047	101	100
	催化剂 1	0.916	0.98	15.9	0.023	0.000	0.072	113	114
	催化剂 1	0.9171	0.99	15.9	0.027	1.259	10.658	112	112
	催化剂 1	0.9162	1	20	0.027	1.259	10.658	108	110
[0101]	催化剂 2	0.9354	6.6	20	0.032	0.000	0.100	120	119
	催化剂 2	0.9353	6.43	20.1	8.7	0.667	32.655	116	112
	催化剂 2	0.9187	1.09	32.8	0.031	0.000	0.096	109	109
	催化剂 2	0.9187	1.12	32.8	0.031	1.333	11.292	106	107
	催化剂 2	0.9169	0.66	33.6	0.032	1.778	15.028	100	106
	催化剂 2	0.9168	0.67	33.5	14.4	1.148	54.425	93.95	99.35

[0102] 使用粘性温度模型以生成不粘操作方案

[0103] 可结合粘性温度模型与露点计算值,以确定操作窗,例如在反应器操作图像中的不粘操作方案以供采用目前测试的茂金属催化剂制造的树脂。可尤其生成对通过其他茂金属催化剂、齐格勒催化剂或铬催化剂制造的树脂特异的其他模型。由于该模型基于树脂性能和反应器条件的实验测量值,因此也可制造由催化剂的混合物和结合物生成的树脂。

[0104] 图12是在不粘方案内操作反应器的方法1200的工艺流程图。该方法1200始于方框1202,开发粘性温度模型。可例如使用采用相对于图4所讨论的方法400制造的测量值,并拟合所测量的数据开发相对于图7讨论的方程式1-4的参数,从而开发模型。在方框1204中,可在ICA的每一平衡分压下测定ICA(例如,  $iC_5$ )的露点。露点表明温度条件和ICA的平衡分压,低于它们,液体ICA开始在反应器内冷凝。通过在仪器分支(instrumentation taps)内冷凝,液体ICA可增加聚集和个案操作问题的可能性。

[0105] 在方框1206处,可使用粘性温度和露点,鉴定不粘方案,正如相对于图13所讨论的。一旦建立了不粘方案,则在方框1208处,可调节ICA浓度和温度,以保持安全的操作方案内。例如,新树脂的生产运转的启动可在缓慢的起始生产速率下进行。ICA浓度,温度或二者然后可缓慢地增加,以增加生产速率,同时保持反应器在安全操作方案以内。若反应器的扰乱引起操作离开不粘方案,或者表明粘附可能逼近,则控制系统可推荐变化,例如尤其通过降低或升高温度,通过降低从循环系统中返回的ICA量,或者通过注入杀灭溶液减慢或终止反应,强制操作返回到不粘方案以内。在反应器因聚集而停工之前,控制系统可鉴定有问题的操作。相对于图13-19,进一步讨论该方法1200。

[0106] 图13是避免树脂聚集的操作窗的图表1300。如图表1300中所示,反应器的温度和ICA的平衡分压确定反应器操作的二维空间或图像。在图表1300中,x-轴1302表示ICA,即在这一实施例中*iC*<sub>5</sub>的平衡分压。可使用方程式4的式子计算*iC*<sub>5</sub>的平衡分压。y-轴1304表示粘附温度,单位℃。来自该模型的预测的粘性温度(*T*<sub>粘性</sub>) 1306以上部虚线形式画出。为了提供极限,使用方程式5,调节*T*<sub>粘性</sub>1306到较小值,以提供安全限度(margin)。

[0107]  $T_{\text{反应器,max}} = T_{\text{粘性}} - \text{UTD}_{\text{max}}$  方程式5

[0108] 在方程式5中,*T*<sub>反应器,max</sub>表示在没有显著聚集风险的情况下可使用的最大操作温度。*UTD*<sub>max</sub>表示在实验中测量的粘性温度和粘附性可能实际上开始时的温度之间提供缓冲的上限温度Δ。典型地,允许比安全地操作反应器的粘性温度低10℃的限度。因此,*T*<sub>反应器,max</sub>的数值提供反应器的上限温度1308。

[0109] 在图13中,露点(*T*<sub>露</sub>) 1310以下部虚线形式画出。类似于最大操作温度,可使用方程式6,调节露点1310,以提供较大的安全限度。

[0110]  $T_{\text{反应器,min}} = T_{\text{露}} + \text{LTD}_{\text{max}}$  方程式6

[0111] 在方程式6中,*LTD*<sub>max</sub>是计算毛细冷凝的下限温度Δ,它在反应器内比ICA的实际露点高约10℃处发生。*T*<sub>反应器,min</sub>的数值提供反应器下限温度1312。

[0112] 上限温度1308和下限温度1312确定在二维空间以内反应器的不粘方案1314。由这些极限1308和1312确定的另一区域是其中树脂开始熔融和因此变得发粘的粘附方案1316。其他区域包括粘性+液体方案1318,其中树脂熔融和*iC*<sub>5</sub>(或其他ICA) 冷凝两者更加可能使得树脂变粘。上限温度1308和下限温度1312下方是液体方案1320,其中*iC*<sub>5</sub>(或其他ICA) 开始冷凝且使得树脂变粘。

[0113] 正方形1322代表通过温度和*iC*<sub>5</sub>的平衡分压绘制的目前的反应器条件。为了在没有聚集的情况下操作反应器,操作者维持代表目前反应器条件的正方形1322在不粘方案1314以内。操作者可改变反应器参数,使正方形1322朝极限1308和1312在其中相遇的颈部移动,以增加生产率,同时仍然保留在不粘方案1314以内。可注意到,当正方形1322朝颈部更接近地推进时,操作变得不那么灵活,且误差空间缩小,从而使得工艺扰乱(upsets),例如温度和浓度偏移更加成问题。

[0114] 不粘操作方案模型验证

[0115] 在中试装置反应器中进行一系列的聚合实验,作为*iC*<sub>5</sub>浓度的函数,测定采用催化剂1和催化剂2二者制造的低密度(0.918g/cc)和VLDPE(0.912g/cc)树脂的粘性温度。表2中示出了来自该运行的数据,并可利用该结果验证由该模型预测的操作窗。还包括在商业尺寸的生产设备内采用催化剂1的两个商业运行的数据。如表2所示,相对于下述附图之一,阐

述每一种情况。

[0116] 表2:来自中试装置和商业装置运行的实验数据

[0117]

	情况 1	情况 C1	情况 2	情况 C2	情况 3	情况 4
	图 14	图 15	图 16	图 17	图 18	图 19
	催化剂 1	催化剂 1	催化剂 1	催化剂 1	催化剂 2	催化剂 2
设备尺寸	中试装置	商业	中试装置	商业	中试装置	中试装置
Rxn T(°C)	80	80	85	85	85	80
iC <sub>5</sub> (mol %)	17.29	12.1	18.9	17	20.3	18.26
iC <sub>5</sub> PP, psia	58.5		64.1		74	66.4
循环气体 DP(°C)	72.4		75.02		77	74.1
密度	0.9122	0.9122	0.9195	0.9175	0.913	0.9174
MI	0.764	1	0.9	0.96	0.6	0.838
MFR	16.9	16.9	16.2	16.2	16.2	30.8

[0118] 在中试装置内进行的催化剂1的运行中,当iC<sub>5</sub>浓度增加超出某一极限时,在分支内出现冷凝,这使得难以控制床料位 (bed level)。在采用催化剂2进行的中试装置运行中,在高于某一iC<sub>5</sub>浓度时,观察到形成团块,结片和膨胀部分结垢。

[0119] 图14是显示在第一情况研究中,在液体方案内操作的中试装置运行的图表1400。相同标记的项目与相对于图13描述的一样。该运行使用催化剂1来生产甚低密度聚乙烯 (VLDPE) 树脂,且树脂和反应器参数如表2中的情况1下所述的一样。正方形1402位于液体方案1320内在反应器下限1312以下,其中预测毛细冷凝。正方形1402表明在17.3mol%的iC<sub>5</sub>和80°C的反应器温度下的反应器操作,高于它,该操作导致在分支内冷凝和床料位的控制损失。可通过降低反应器内的iC<sub>5</sub>浓度来恢复操作,正如箭头1404所示,以降低iC<sub>5</sub>的平衡分压,并使操作移动回到不粘方案1314以内。

[0120] 图15是在商业装置运行期间在不粘方案以内的操作的图表1500。相同标记的项目与相对于图13描述的一样。图表1500示出了采用催化剂1商业生产VLDPE树脂的操作窗的模型预测,且树脂和反应器参数如表2中的情况C1下所述的一样。正方形1502表明在12.1%的iC<sub>5</sub>和80°C的反应器温度下的操作。正方形1502位于不粘方案1314以内,非常接近于极限1308和1312在其中相遇的颈部,这意味着几乎接近最大安全生产极限。

[0121] 图16是显示在导致树脂发粘的液体方案1320内的操作的中试装置运行的图表1600。相同标记的项目与相对于图13描述的一样。图表1600示出了用催化剂中试装置生产茂金属线性低密度聚乙烯 (mLLDPE) 树脂的操作窗的模型预测,且树脂和反应器参数与表2中的情况2下描述的一样。正方形1602表明在18.9%的iC<sub>5</sub>和85°C的反应器温度下的操作,



它仅仅低于液体方案1320内的温度下限1312。在这一区域内,预期毛细冷凝,和随后反应器确实在分支内冷凝并且在床料位中丧失控制。可通过升高温度来恢复操作,正如箭头1604所示,以降低 $iC_5$ 的冷凝,和将操作移动回到不粘方案1314以内。

[0122] 图17是在不粘方案1314以内的商业运行的图表1700。相同标记的项目与相对于图13描述的一样。图表1700示出了用催化剂1制造的mLLDPE树脂的商业生产的操作窗的模型预测,且树脂和反应器参数与表2中的情况C2下描述的一样。在17%的 $iC_5$ 和85°C的反应器温度下用正方形1702表示的反应器操作点在不粘方案1314以内,但接近于温度下限1312。 $iC_5$ 浓度的任何增加或者温度降低可移动操作进入液体方案1320以内,从而引起发粘或者树脂内反应器控制丧失。由于常常通过要求MFR控制来测定反应器温度,因此可通过在该温度下,调节 $iC_5$ 的水平来避免液体方案1320,正如箭头1704所示。

[0123] 图18是在粘性和液体方案1318二者内进行的中试装置运行的图表1800。相同标记的项目与相对于图13描述的一样。图表1800示出了采用催化剂2生产VLDPE树脂的操作窗,且树脂和反应器参数与表2中的情况3下描述的一样。在20.3%的 $iC_5$ 和85°C的反应器温度下用正方形1802表示的反应器操作点处于粘性和液体方案1318内,其中发生树脂熔融和液体冷凝二者。可预期,在这一方案1318内的操作导致反应器内膨胀部分结垢和团块。

[0124] 图19是在导致树脂发粘的液体方案1318内进行的中试装置运行的另一图表1900。相同标记的项目与相对于图13描述的一样。图表1900示出了采用催化剂2生产mLLDPE树脂的操作窗,且树脂和反应器参数与表2中的情况4下描述的一样。在18.3%的 $iC_5$ 和80°C的反应器温度下用正方形1902表示的反应器操作点停留在液体方案1320内,其中发生液体冷凝,从而引起树脂发粘。在这一点处操作导致反应器内整个床结块。

[0125] 正如图14-19中的实施例所示,该模型预测基本上预测了在中试装置反应器和在商业装置二者中的操作窗。可利用该模型,通过增加 $iC_5$ 浓度,同时仍然保持在不粘方案1314以内,设定最佳操作条件,以最大化生产速率。进一步地,可利用该模型鉴定在问题方案1316,1318,和1320以内的操作,并在出现操作问题或停工之前调节反应器条件。

[0126] 可在测定经验模型中,利用本文描述的方法,以防止反应器内发粘。例如,粘性温度在宽范围的树脂性能内随 $iC_5$ 分压线性变化。采用茂金属催化剂制造的树脂的粘性温度与密度,MI,MFR,温度和反应器内ICA的平衡分压相关。在中试反应器内采用床沉降试验,验证该相关性,并发现在 $\pm 3^\circ\text{C}$ 内一致。进一步地,对于树脂熔融和 $iC_5$ 冷凝来说,观察到粒度对树脂粘性温度的影响在实验误差以内可忽略不计。因此,本文描述的方法利用粘性温度相关性和露点计算,测定使用茂金属催化剂的聚合方法的安全操作窗。

#### [0127] 试验条件和材料

[0128] 在表1和本文别处,聚合物密度是指根据ASTM 1505和ASTM D-1928测量的密度。制造板(plaque)并在100°C下调节1小时,接近平衡结晶度。然后在密度梯度柱中进行密度测量。在本发明的公开内容当中,缩写“MI”(或 $I_2$ )表示熔体指数。根据ASTM D1238(在190°C,2.16kg重物下)测量MI。根据ASTM D1238(在190°C,21.6kg下)测量流动指数(FI或 $I_{21}$ )。通过确定FI与MI之比(FI/MI)计算熔体指数比(MIR)。

[0129] 在表1和本文别处,催化剂1是以XCAT™ HP-100Catalyst形式可商购于Univation Technologies,LLC的茂金属催化剂。催化剂2是氧化硅承载的双(正丙基-环戊二烯)二甲基合铪,它用甲基铝氧烷活化。催化剂3是以XCAT™ EZ-100Catalyst形式可商购于Univation

Technologies, LLC的茂金属催化剂。

#### [0130] 反应器

[0131] 可在许多中试装置或商业尺寸的反应器任何一种中,其中包括许多设计的任何一种中,利用本文描述的方法。例如,可在商业规模的反应,例如气相流化床聚合反应中利用该模型,所述反应可根据本发明监控且还任选地控制。可在具有相对于图1讨论的流化床反应器102的几何形状的反应器内发生一些这样的反应。

[0132] 在一些实施方案中,根据本发明监控且还任选地控制连续气相流化床反应器,当操作它进行聚合时。例如在混合T型装置中,通过一起混合主要单体和氢气的气体进料物流与液体或气态共聚单体,进行聚合。然后可在反应器床下方引入该混合物到循环气体管线内。

[0133] 例如,主要单体可以是乙烯和共聚单体可以是1-己烯。控制乙烯,氢气和共聚单体的单独流速,以维持固定的气体组成目标。控制乙烯浓度,维持恒定的乙烯分压。控制氢气,维持恒定的氢气与乙烯摩尔比。控制己烯,维持恒定的己烯与乙烯摩尔比(或者,共聚单体和乙烯的流速保持在固定比值下)。通过在线气相色谱仪,测量所有气体的浓度,确保在循环气体物流内相对恒定的组成。使用纯化的氮气作为载体,将固体或液体催化剂直接注入到流化床内。调节催化剂的进料速率,以维持恒定的生产速率。

[0134] 通过组成原料和循环气体连续流经反应区,含有增长的聚合物颗粒的反应器床维持在流化状态下。在一些实施方式中,使用1-3ft/sec的表观气体速度,实现流化状态,和在300psig的总压下操作反应器。为了维持恒定的反应器温度,连续向上或向下调节循环气体的温度,以适应因聚合导致热量产生速度的任何变化。通过在速率等于粒状产物形成速率下引出一部分床,维持流化床在恒定的高度下。

[0135] 借助一系列阀门,连续或近连续取出产物到固定体积的腔室内,所述腔室同时放空回到反应器中。这允许高度有效地除去产物,同时循环大部分未反应的气体回到反应器中。吹扫除去的产物,以除去夹带的烃,并用增湿的氮气的小物流处理,使任何痕量的残留催化剂失活。在其他实施方案中,根据本发明监控且还任选地控制反应器,当使用任何各种不同的方法(例如,淤浆,或气相法),操作它进行聚合时。

[0136] 在一些实施方案中,根据本文描述的技术,监控且还任选地控制聚合反应,所述聚合反应是连续气相法(例如,流化床法)。进行这一方法的流化床反应器典型地包括反应区和所谓的减速区。反应区包括增长的聚合物颗粒床,形成的聚合物颗粒和微量催化剂颗粒,它们通过气态单体和稀释剂的连续流动经过反应区而流化,以除去聚合热。任选地,可冷却并压缩一些再循环的气体,形成液体,所述液体增加循环气体物流的除热能力,当重新进入到反应区中时。这一操作方法称为“冷凝模式”。可通过简单实验,容易地测定合适的气体流速。将气态单体补充到循环气体物流中的速率等于粒状聚合物产物和与之有关的单体从反应器中引出的速率,且调节流经反应器的气体的组成,以维持反应区内部基本上稳态的气态组成。

[0137] 离开反应区的气体流动到减速区,在此除去夹带的颗粒。可在旋风分离机和/或微粒过滤器内除去更微细的夹带颗粒和粉尘。在压缩机内压缩气体,并流经换热器,在此除去聚合热,然后返回到反应区中。

[0138] 根据本发明的一些实施方案监控且还任选地控制的反应可生产烯烃的均聚物(例

如,乙烯的均聚物),和/或烯烃,尤其乙烯,和至少一种其他烯烃的共聚物,三元共聚物和类似物。在一个实施方案中,烯烃例如可含有2-16个碳原子和在另一实施方案中,乙烯和含3-12个碳原子的共聚单体,在另一实施方案中;以及在再一实施方案中,乙烯和含4-10个碳原子的共聚单体;以及在再一实施方案中,乙烯和含4-8个碳原子的共聚单体。根据本发明监控且还任选地控制的反应可生产聚乙烯类。这种聚乙烯类可以是乙烯的均聚物,以及乙烯和至少一种 $\alpha$ -烯烃的互聚物,其中乙烯含量为所牵涉的全部单体重量的至少50%。可在本发明的实施方案中使用的例举的烯烃是乙烯,丙烯,1-丁烯,1-戊烯,1-己烯,1-庚烯,1-辛烯,4-甲基戊-1-烯,1-癸烯,1-十二碳烯,1-十六碳烯和类似物。在本文中同样可使用的是多烯烃,例如1,3-己二烯,1,4-己二烯,环戊二烯,二环戊二烯,4-乙烯基环己-1-烯,1,5-环辛二烯,5-亚乙烯基-2-降冰片烯和5-乙烯基-2-降冰片烯,和在聚合介质中原位形成的烯烃。可理解,共聚单体的选择会影响ICA有效分压的测定,ICA的有效分压可改变粘性温度的预测值和实际值。

[0139] 当在聚合介质中原位形成烯烃时,可发生含长链支链的聚烯烃的形成。在生产聚乙烯或聚丙烯中,可在聚合反应器内存在共聚单体。当存在时,共聚单体可以以任何水平存在,且具有以实现所需重量百分比的共聚单体掺入到最终树脂内的乙烯或丙烯单体。在聚乙烯生产的一个实施方案中,共聚单体与乙烯在下述摩尔比范围内存在于气相中:约0.0001-约50(共聚单体比乙烯),和在另一实施方案中,约0.0001-约5,和在再一实施方案中,约0.0005-约1.0,和在再一实施方案中,约0.001-约0.5。用绝对术语表达,在制造聚乙烯中,在聚合反应器内存在的乙烯量范围可以是在一个实施方案中,最多约1000个大气压,和在另一实施方案中,最多约500个大气压,和在再一实施方案中,最多约100个大气压,和在再一实施方案中,最多约50个大气压,和在再一实施方案中,最多约10个大气压。

[0140] 常常在烯烃聚合中使用氢气,以控制聚烯烃的最终性能。对于一些类型的催化剂体系来说,已知增加氢气的浓度(或分压)可改变所生成的聚烯烃的分子量或熔体指数(MI)。MI因此可受到氢气浓度影响。在聚合中的氢气量可表达为相对于全部可聚合单体,例如乙烯,或乙烯和己烯或丙烯的共混物的摩尔比。在某些聚合方法中所使用的氢气量是实现最终聚烯烃树脂的所需MI(或分子量)所需的用量。在一个实施方案中,在气相内氢气对全部单体的摩尔比( $H_2$ 比单体)大于约0.00001。在另一实施方案中,该摩尔比大于约0.0005,在再一实施方案中,大于约0.001,在再一实施方案中,小于约10,在再一实施方案中,小于约5,在再一实施方案中,小于约3,和在再一实施方案中,小于约0.10,其中所需的范围可包括本文描述的任何上限摩尔比与任何下限摩尔比的任何组合。换另一种方式表达,在反应器内在任何时刻处氢气量的范围可以是在一个实施方案中,最多约10ppm,或在其他实施方案中,最多约100或约3000或约4000或约5000ppm,在再一实施方案中,约10ppm至约5000ppm,或在另一实施方案中,约500ppm至约2000ppm。

[0141] 根据本发明监控且还任选地控制的反应器可以是使用串联的两个或更多个反应器的分段反应器的元件,其中一个反应器可生产例如高分子量组分,和另一反应器可生产低分子量组分。

[0142] 根据本发明监控且还任选地控制的反应器可以在庞大的配体茂金属类型的催化剂体系存在下,和不存在,或者基本上不存在任何清除剂,例如三乙基铝,三甲基铝,三异丁基铝和三正己基铝和二乙基氯化铝,二丁基锌和类似物的情况下实施淤浆或气相法。“基本

上不存在”是指这些化合物没有非故意添加到反应器或任何反应器组件中,和若存在的话,在反应器内以小于约1ppm存在。

[0143] 根据本发明监控且还任选地控制的反应器可以使用与最多约10wt%金属-脂肪酸化合物,例如硬脂酸铝结合的一种或多种催化剂,基于催化剂体系(或其组分)的重量。可能合适的其他金属包括其他第2族和第5-13族的金属。在其他实施方案中,将金属-脂肪酸化合物的溶液进料到反应器内。在其他实施方案中,混合金属-脂肪酸化合物与催化剂并独立地进料到反应器内。在有或无催化剂体系或其组分的情况下,这些试剂可与催化剂混合,或者可在溶液,浆液中或者作为固体(优选作为粉末)进料到反应器内。

[0144] 在根据本发明的一些实施方案监控且还任选地控制的反应器中,可结合承载的催化剂与活化剂,且可通过滚动和/或其他合适的方式,与最多约2.5wt%(催化剂组合物重量)的抗静电剂,例如乙氧化或甲氧化胺结合,所述抗静电剂的一个实例是获自ICI Specialties的KEMAMINE AS-990。其他抗静电剂组合物包括OCTASTAT族的化合物,更具体地,Octastat 2000,3000,和5000。

[0145] 金属脂肪酸和抗静电剂可作为固体浆液,溶液或固体(优选作为粉末),作为单独的进料,添加到反应器内。这一添加方法的一个优点是它允许在线调节添加剂的水平。

[0146] 可根据本发明生产的聚合物的实例包括下述: $C_2-C_{18\alpha}$ 烯烃的均聚物和共聚物;聚氯乙烯,乙丙橡胶(EPR);乙烯-丙烯二烯烃橡胶(EPDM);聚异戊二烯;聚苯乙烯;聚丁二烯;与苯乙烯共聚的丁二烯的聚合物;与异戊二烯共聚的丁二烯的聚合物;丁二烯与丙烯腈的聚合物;与异戊二烯共聚的异丁烯的聚合物;乙烯丁烯橡胶和乙烯丁烯二烯烃橡胶;和聚氯乙烯丁橡胶;降冰片烯均聚物和与一种或多种 $C_2-C_{18\alpha}$ 烯烃的共聚物,一种或多种 $C_2-C_{18\alpha}$ 烯烃与二烯烃的三元共聚物。

[0147] 可在根据本发明监控且还任选地控制的反应器内存在的单体包括下述中的一种或多种: $C_2-C_{18\alpha}$ 烯烃,例如乙烯,丙烯,和任选地至少一种二烯烃,例如己二烯,二环戊二烯,辛二烯,其中包括甲基辛二烯(例如,1-甲基-1,6-辛二烯和7-甲基-1,6-辛二烯),降冰片二烯,和亚乙基降冰片烯;和可容易冷凝的单体,例如异戊二烯,苯乙烯,丁二烯,异丁烯,氯丁二烯,丙烯腈,环状烯烃,例如降冰片烯类。

[0148] 可根据本发明的一些实施方案监控且还任选地控制流化床聚合。该反应可以是任何类型的流化聚合反应,且可在单一反应器或多个反应器,例如串联的两个或更多个反应器内进行。

[0149] 在各种实施方案中,可在根据本发明监控且还任选地控制的聚合工艺中使用许多不同类型聚合催化剂中的任何一种。可使用单一催化剂,或者可视需要,使用催化剂的混合物。催化剂可以是可溶或不可溶的,承载或未承载的。它可以是预聚物,所述预聚物在有或无填料的情况下喷雾干燥,可以是液体,或溶液,浆液/悬浮液或分散液。这些催化剂与本领域熟知的助催化剂和促进剂一起使用。典型地,这些是烷基铝,烷基卤化铝,烷基氢化铝,以及铝氧烷。仅仅为了阐述的目的,合适的催化剂的实例包括齐格勒-纳塔催化剂,铬基催化剂,钒基催化剂(例如,氯化钒和乙酰基丙酮化钒),茂金属催化剂和其他单位点或单位点状催化剂,金属卤化物的阳离子形式(例如,三卤化铝),阴离子引发剂(例如丁基锂),钴催化剂及其混合物,镍催化剂及其混合物,稀土金属催化剂(即,含有在周期表内原子数为57-103的金属的那些),例如铈,镧,镨,钆和钷的化合物。

[0150] 催化剂可包括茂金属。本文描述的茂金属包括具有键合到至少一个第3-第12族金属原子的一个或多个Cp配体(环戊二烯基和与环戊二烯基等瓣(lobal)的配体),和键合到至少一个金属原子的一个或多个离去基的“半三明治”和“全三明治”化合物。下文这些化合物将被称为“茂金属”或“茂金属催化剂组分”。茂金属催化剂组分可以承载在载体材料上,且可在有或无另一催化剂组分的情况下承载。在一个实施方案中,一种或多种茂金属催化剂组分用式(I)表示:



[0152] 其中在一个实施方案中,M是选自第3至12族的原子和镧系族原子中的金属原子。例如,M可以选自Ti,Zr,Hf原子。每一离去基X化学键合到M上;每一Cp基化学键合到M上;和n为0或整数1-4,且在特别的实施方案中,可以是或者1或2。

[0153] Cp配体是一个或多个环或环体系,其中至少一部分环包括 $\pi$ -键合的体系,例如环戊二烯基配体和杂环类似物。Cp配体不同于键合到催化剂化合物上的离去基在于它们对取代或夺取反应不是高度敏感的。在式(I)中,用Cp<sup>A</sup>和Cp<sup>B</sup>表示的配体可以是相同或不同的环戊二烯基配体或者与环戊二烯基等瓣的配体,它们中的任何一个或二者可含有杂原子且它们中的任何一个或二者可以被至少一个R基取代。取代基R的非限制性实例包括选自下述中的基团:氢基,烷基,链烯基,炔基,环烷基,芳基,酰基,芳酰基,烷氧基,芳氧基,烷硫醇,二烷基胺,烷基酰胺基,烷氧基羰基,芳氧基羰基,氨基甲酰基,烷基-和二烷基-氨基甲酰基,酰氧基,酰基氨基,芳酰基氨基及其组合。在一个实施方案中,Cp<sup>A</sup>和Cp<sup>B</sup>独立地选自环戊二烯基,茛基,四氢茛基,芴基,和每一种的取代衍生物。(本文中所使用的术语“取代”是指跟随在该术语后的基团在任何位置处拥有至少一个部分替代一个或多个氢,所述部分选自诸如下述之类的基团:卤素基团(例如,C1,F,Br),羟基,羰基,羧基,胺基,膦基,烷氧基,苯基,萘基,C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基,C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>链烯基,及其组合。取代烷基和芳基的实例包括,但不限于,酰基,烷基氨基,烷氧基,芳氧基,烷基硫醇基,二烷基氨基,烷氧基羰基,芳氧基羰基,氨基甲酰基,烷基-和二烷基-氨基甲酰基,酰氧基,酰基氨基,芳基氨基及其组合)。

[0154] 在一个实施方案中,在上式(I)中每一离去基X可以独立地选自卤离子,氢(hydrides),C<sub>1</sub>-<sub>12</sub>烷基,C<sub>2</sub>-<sub>12</sub>链烯基,C<sub>6</sub>-<sub>12</sub>芳基,C<sub>7</sub>-<sub>20</sub>烷芳基,C<sub>1</sub>-<sub>12</sub>烷氧基,C<sub>6</sub>-<sub>16</sub>芳氧基,C<sub>7</sub>-<sub>18</sub>烷基芳氧基,C<sub>1</sub>-<sub>12</sub>氟代烷基,C<sub>6</sub>-<sub>12</sub>氟代芳基,和C<sub>1</sub>-<sub>12</sub>含杂原子的烃,及其取代衍生物。本文中所使用的措辞“离去基”是指键合到催化剂组分的金属中心上的一个或多个化学部分,它可通过活化剂从催化剂组分中夺取,从而提供对烯烃聚合或寡聚具有活性的物种。

[0155] 茂金属催化剂组分的结构可以具有许多形式,例如在美国专利Nos.5,026,798,5,703,187,和5,747,406中公开的那些,其中包括二聚体或寡聚结构,例如在美国专利Nos.5,026,798和6,069,213中公开的。其他包括在美国专利申请公布Nos.US2005/0124487A1,US2005/0164875A1,和US2005/0148744中描述的那些催化剂。在其他实施方案中,可采用钪金属原子,形成茂金属,例如如美国专利No.6,242,545所述。

[0156] 在某些实施方案中,以上所述的茂金属催化剂组分可包括它们的结构或光学或对映体异构体(外消旋混合物),和在一个实施方案中,可以是纯的对映体。

[0157] 在各种实施方案中,根据本发明监控且还任选地控制的聚合反应可使用其他添加剂,如(例如)惰性粒状填料。

[0158] 应当理解,尽管本文阐述并描述了本发明的一些实施方案,但本发明不限于描述

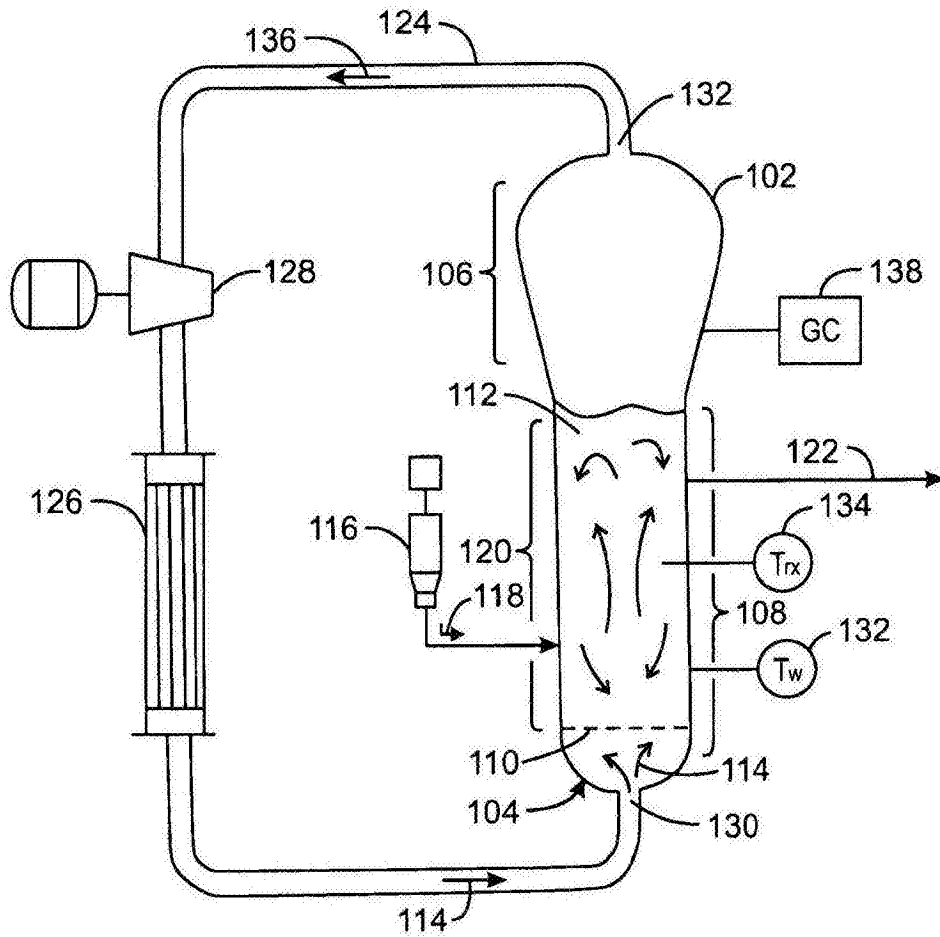
且显示的具体实施方案。除非另有说明,措辞“基本上由…组成”不排除存在其他步骤,元素或材料,不管是否在本说明书中具体地提及,只要这样的步骤,元素或材料没有影响本发明的基本和新型特征即可,另外,它们不排除通常与所使用的元素与材料结合的杂质。

[0159] 为了简便起见,在本文中明确地公开了仅仅某些范围。然而,从任何下限的范围可与任何上限结合,以陈述没有明确地列举的范围,以及可结合任何下限的范围与任何其他下限,以陈述没有明确地列举的范围,按照相同的方式,可结合从任何上限的范围与任何其他上限,以陈述没有明确地列举的范围。另外,在一个范围内包括在其端点之间的每一个点或单独的值,即使没有明确地列出。因此,每一个点或单独的值可充当与任何其他点或单独值或者任何其他下限或上限结合的它自己的下限或上限,以陈述没有明确地列举的范围。

[0160] 本文中所使用的“基本上”,“一般地”和其他程度措辞是意欲表示由如此改性的特征的可允许变化的相对改性剂。并不意欲限制到绝对值或特征上,它改性,而不是拥有比它的反面 (opposite) 更多的物理或功能特性,和优选地接近或近似这种物理或功能改性。

[0161] 所有数值是所指数值的“大约”或“大致”,且考虑了实验误差和本领域普通技术人员将预期的变化。进一步地,以上定义了各种术语。在以上没有定义权利要求中所使用的术语程度上,它应当由在至少一个印刷的出版物或授权专利中反映的该术语给出的相关领域的技术人员给出最宽的定义。在本申请中引证的所有专利,试验工序,和其他文献全部通过参考引入,其程度使得这一公开内容不与本申请冲突且在这种引入允许的所有权限下。

[0162] 尽管前面涉及本发明的实施方案,但可在没有脱离本发明的基本范围的情况下,修正本发明的其他和进一步的实施方案,和本发明的范围由随后的权利要求确定。



100

图1A

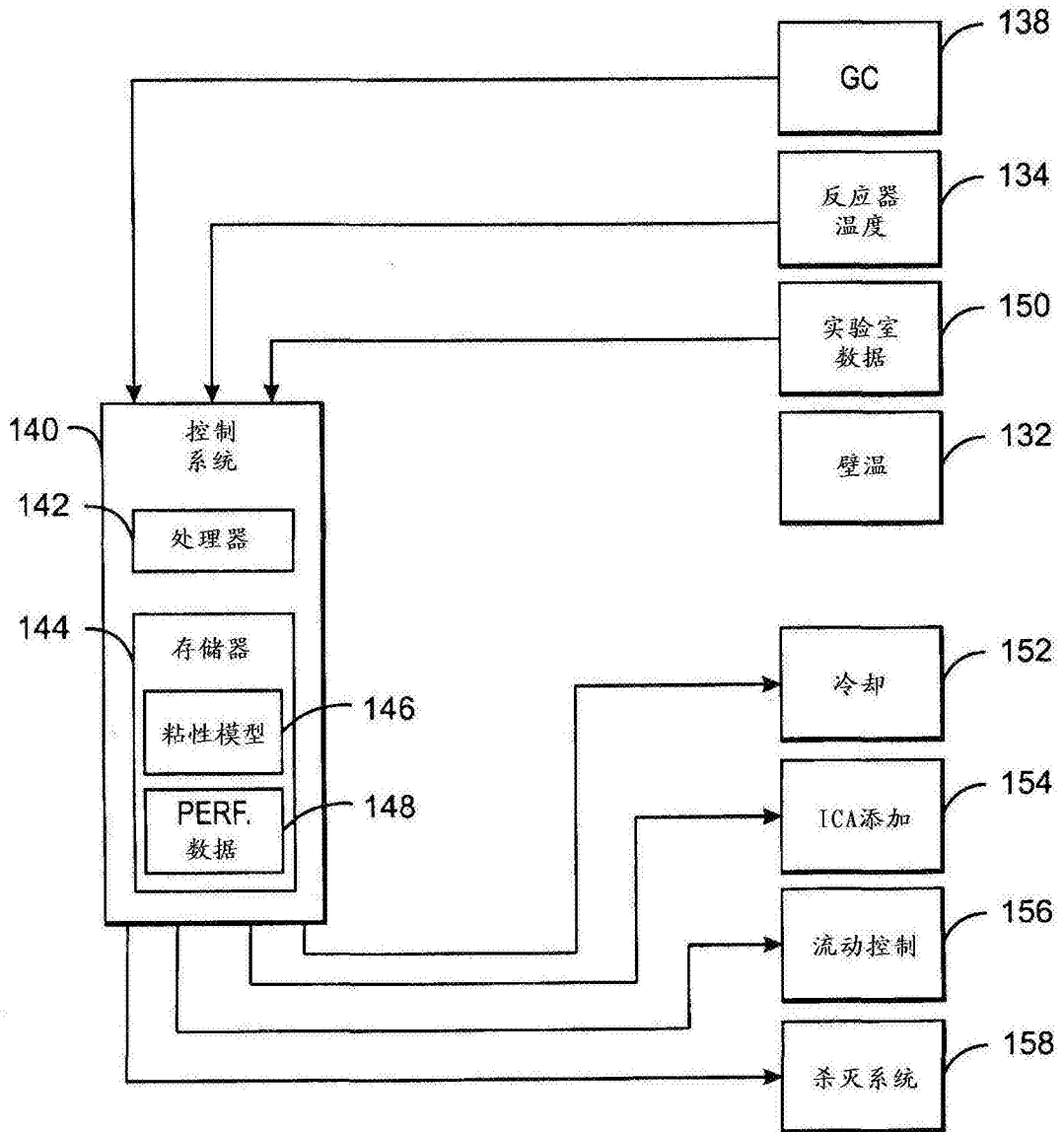


图1B



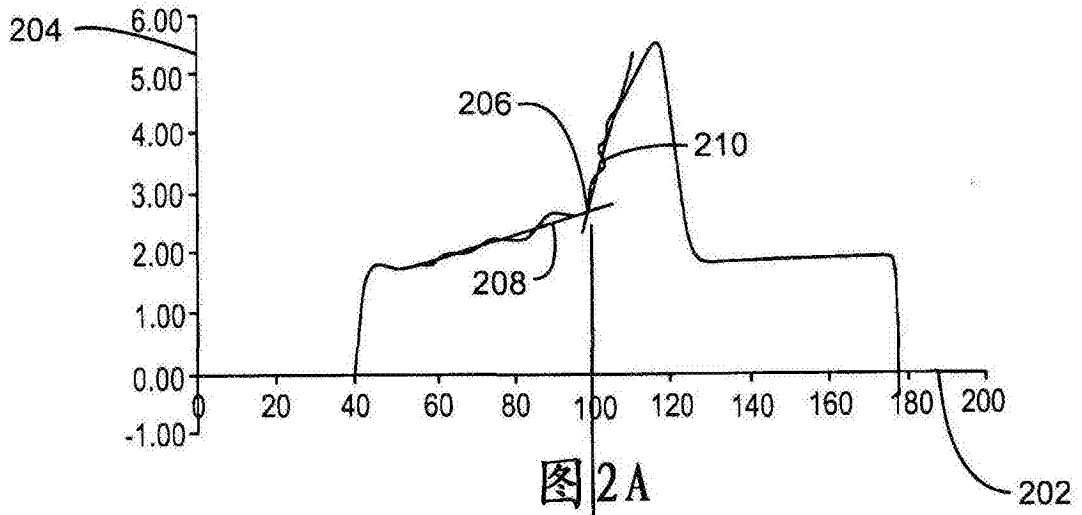


图2A

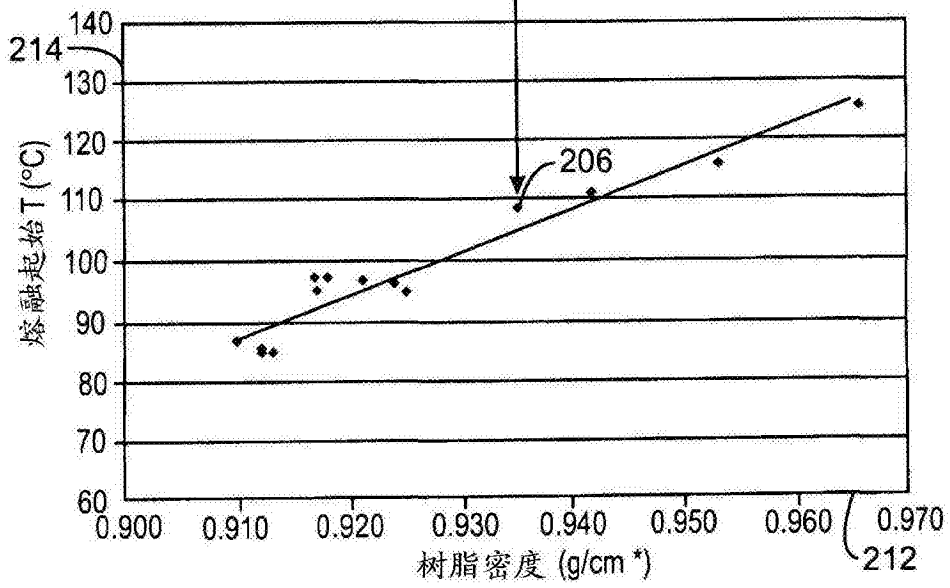


图2B

现有技术

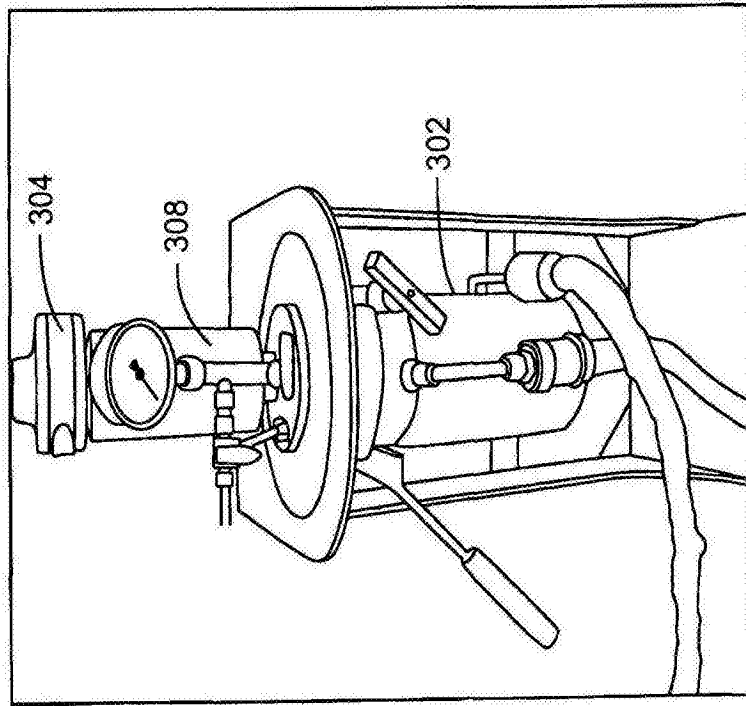


图3A

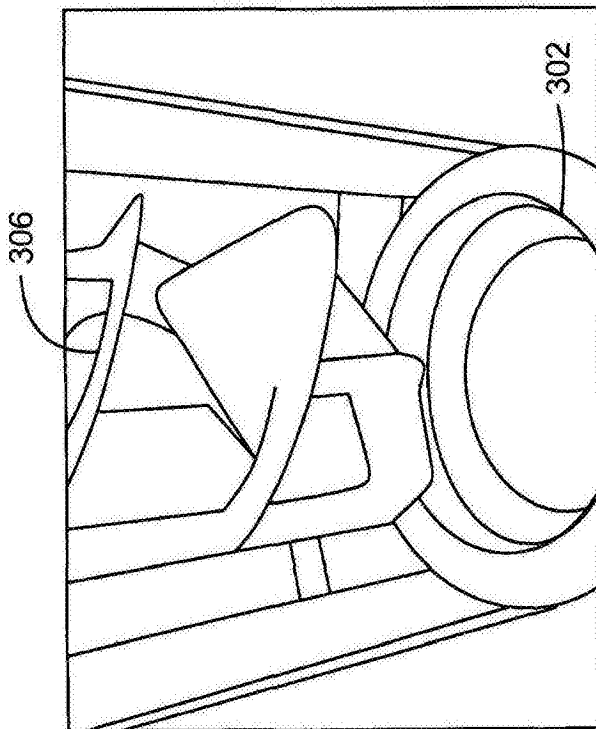
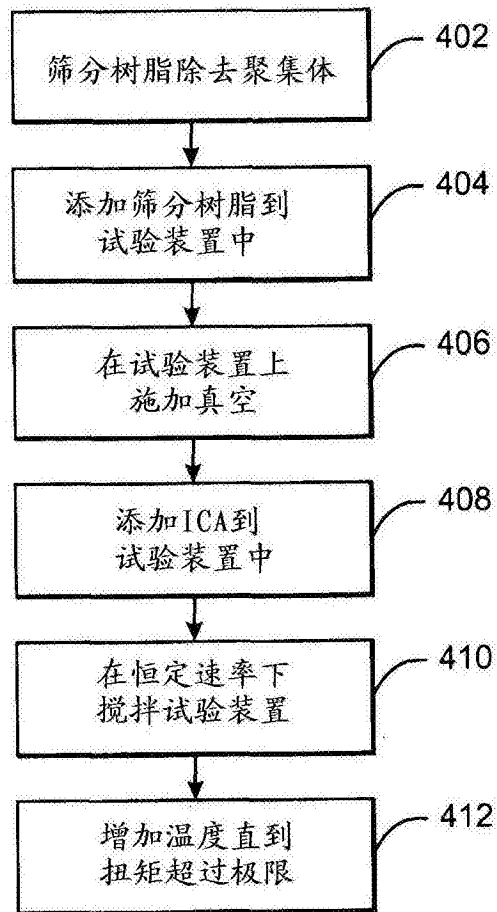


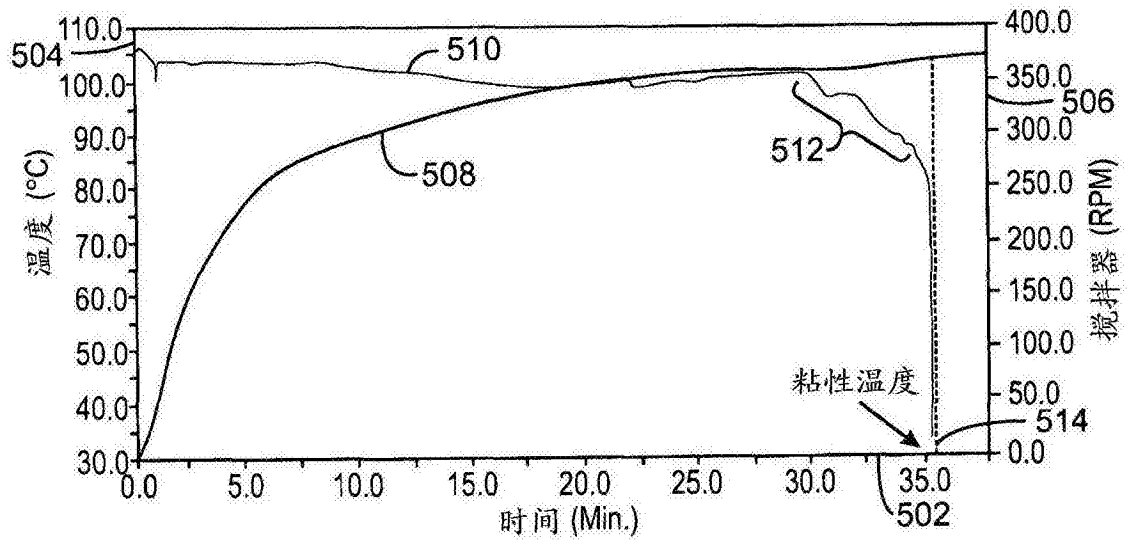
图3B

300



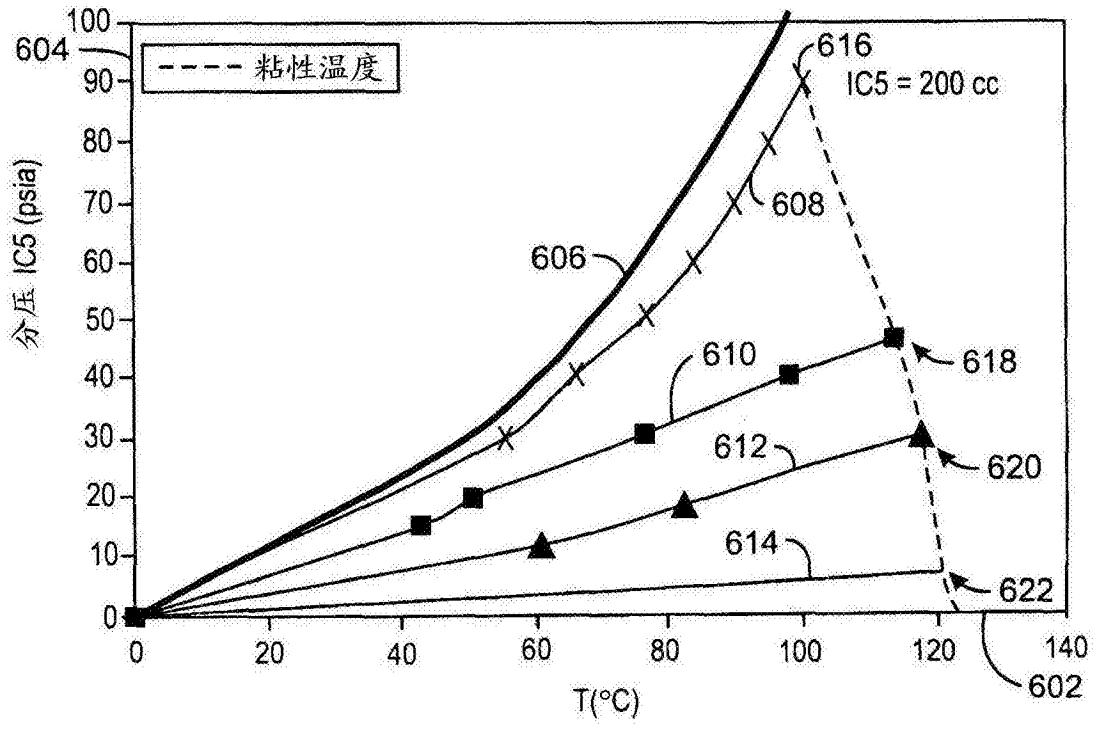
400

图4



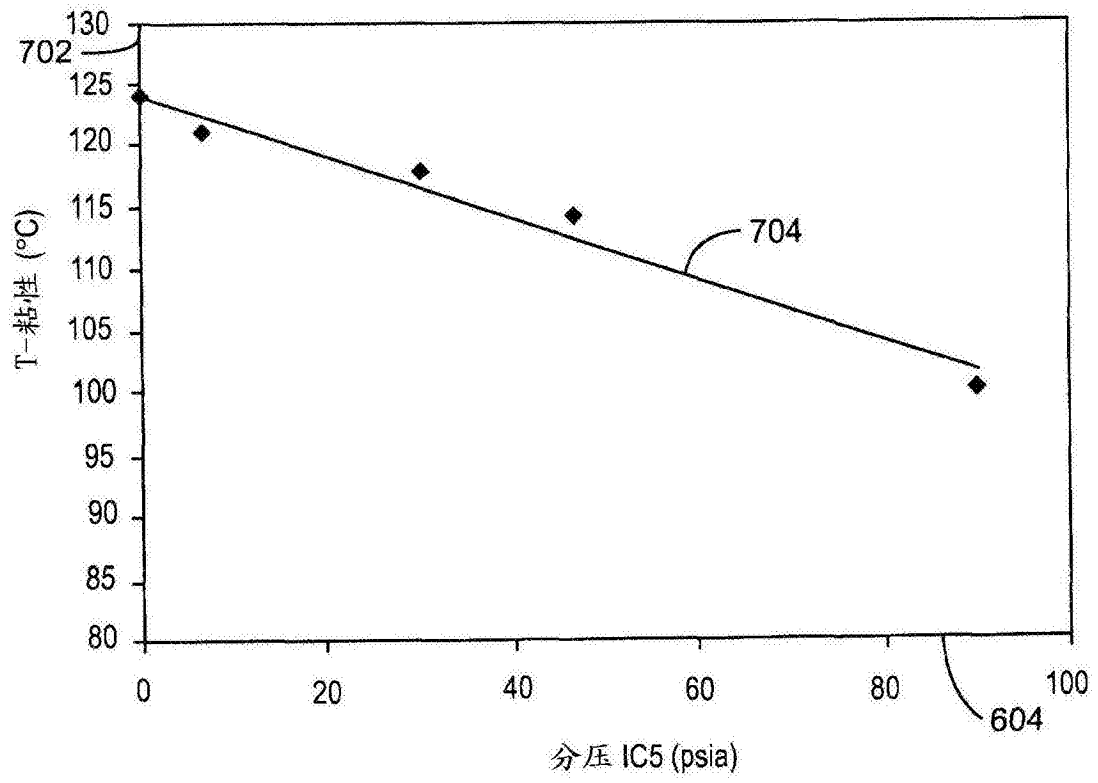
500

图5



600

图6



700

图7

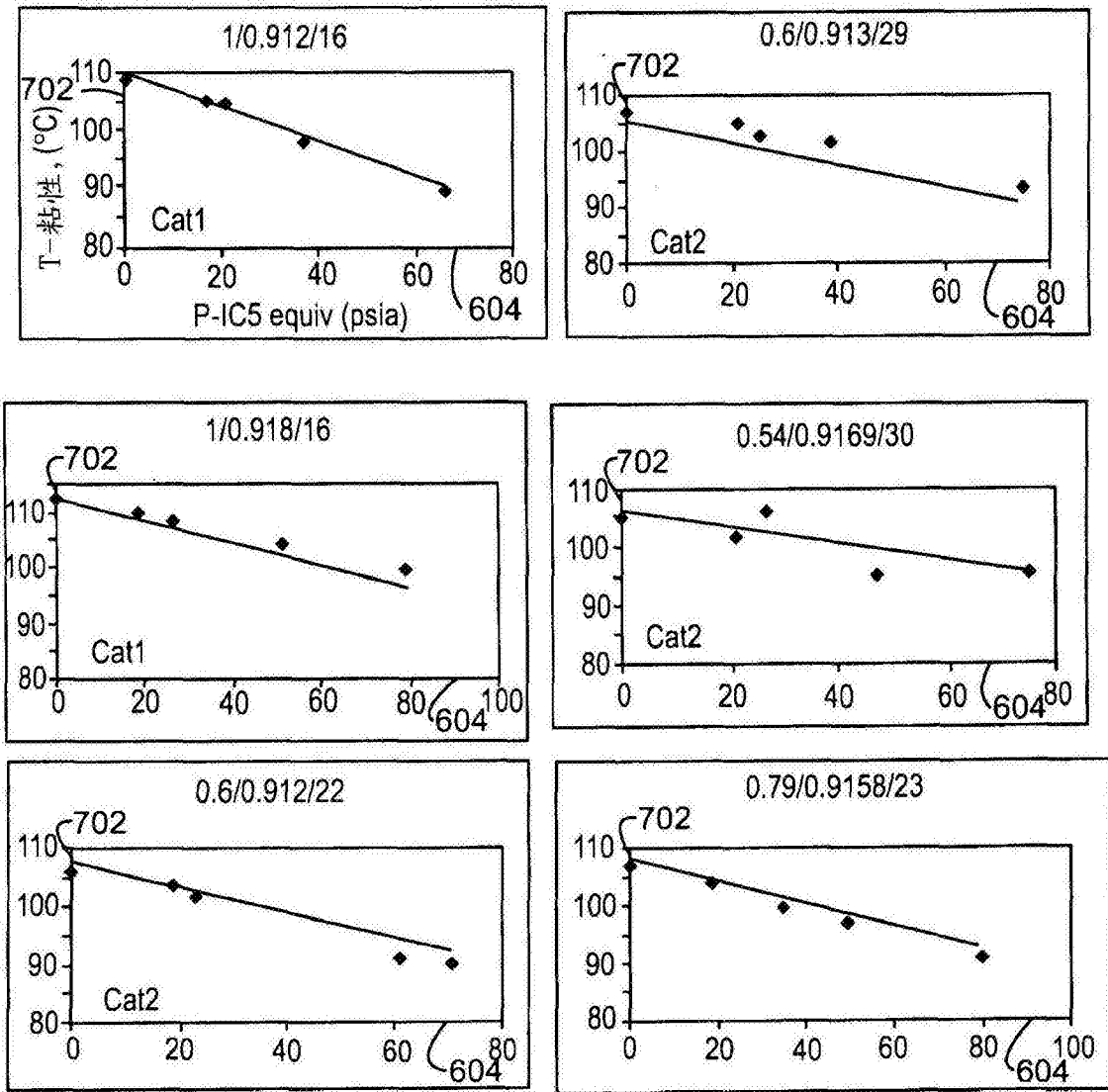


图8A

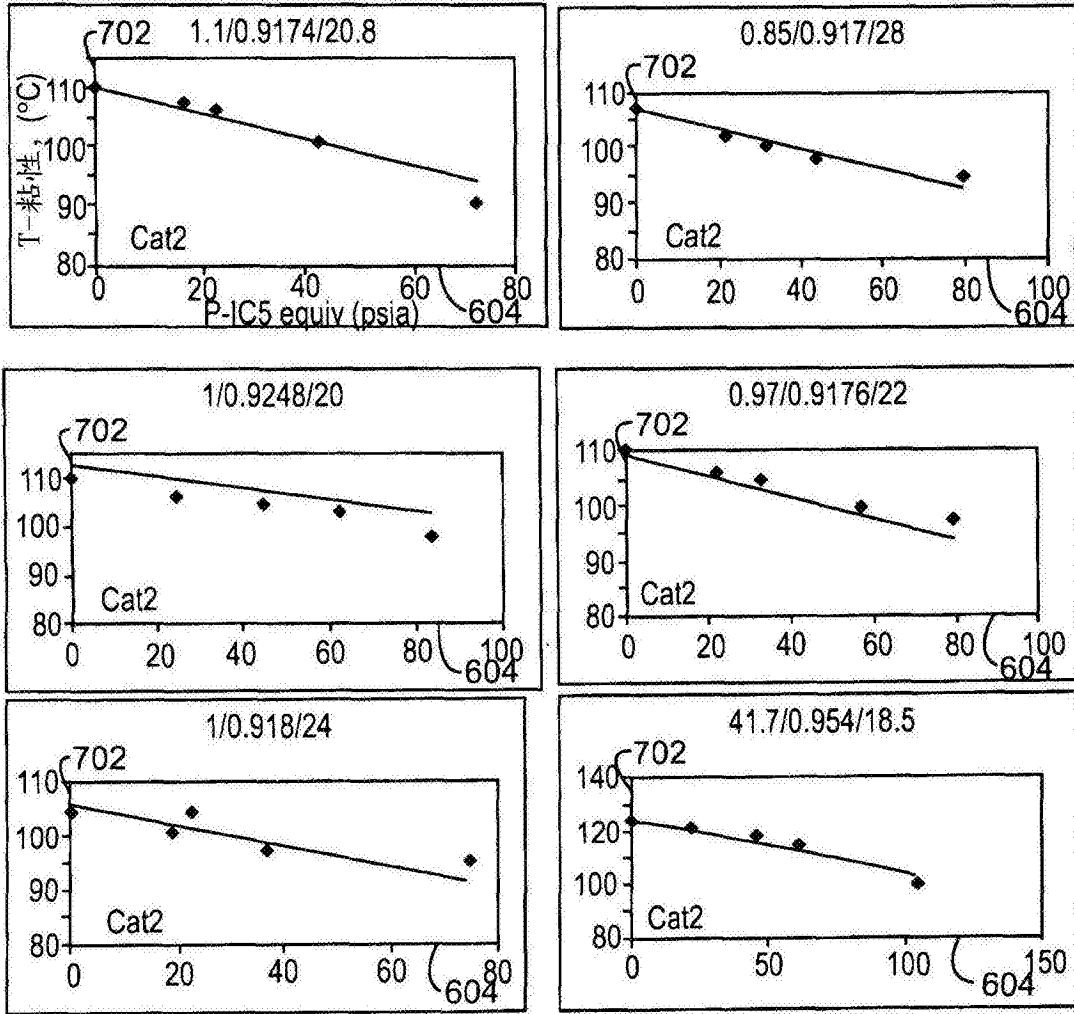
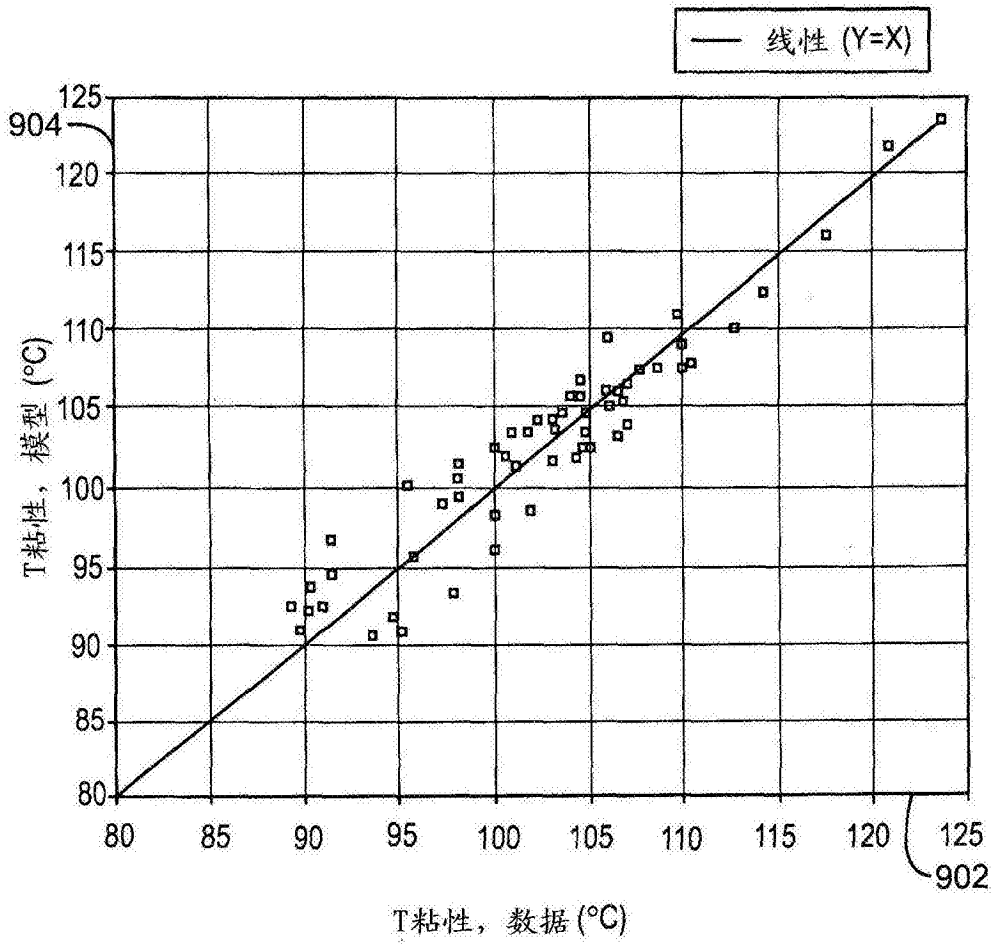


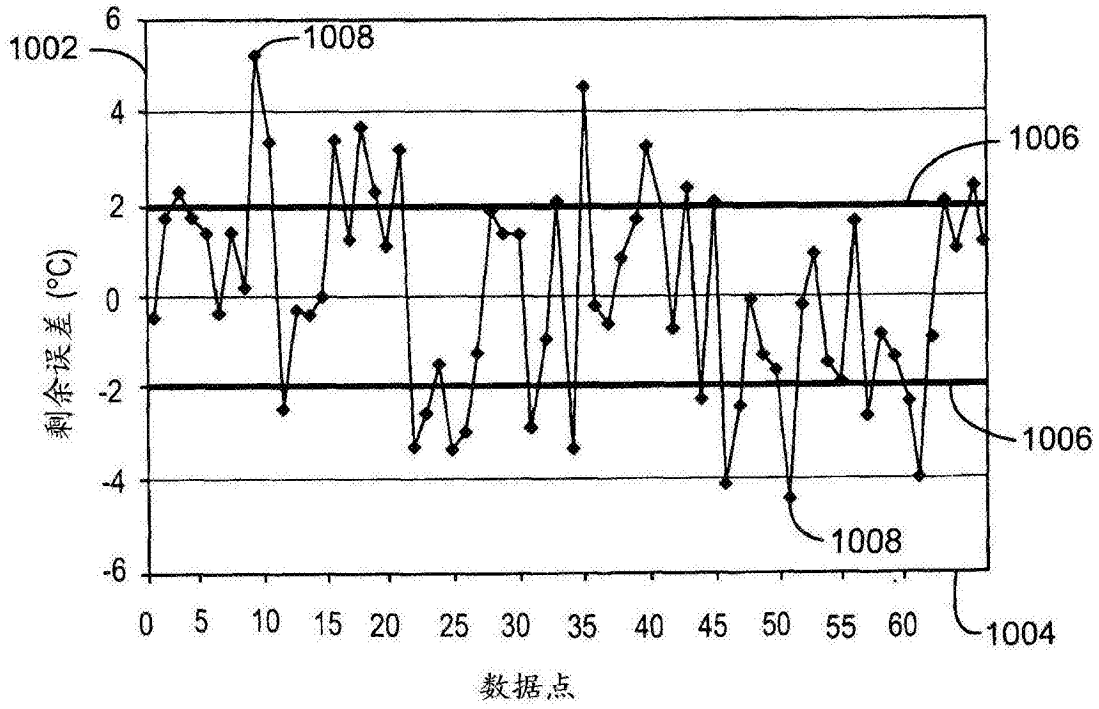
图8B





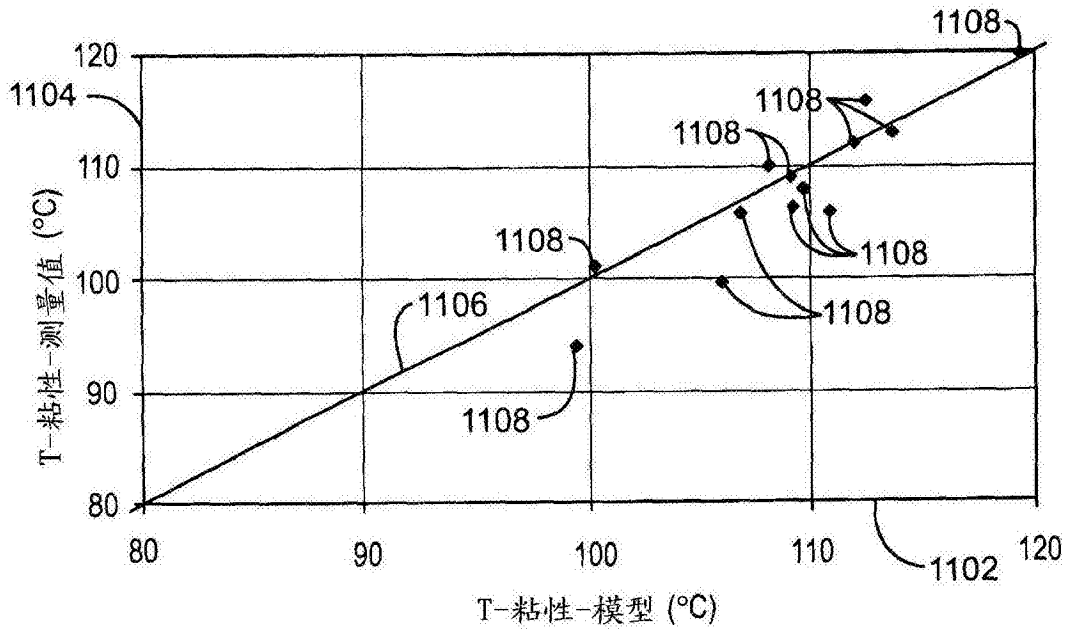
900

图9



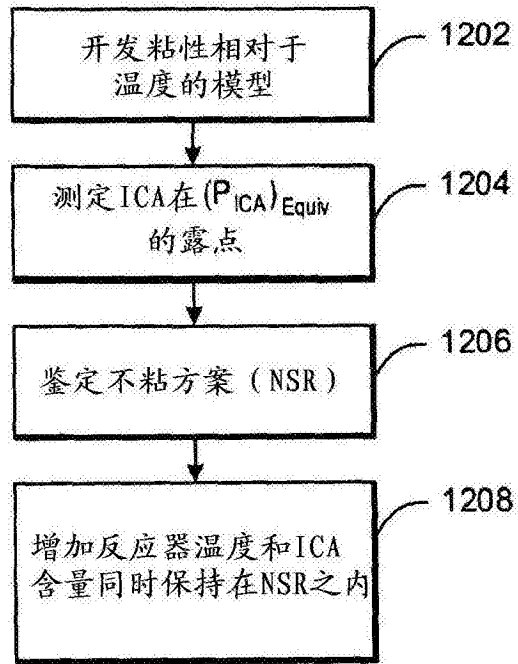
1000

图10



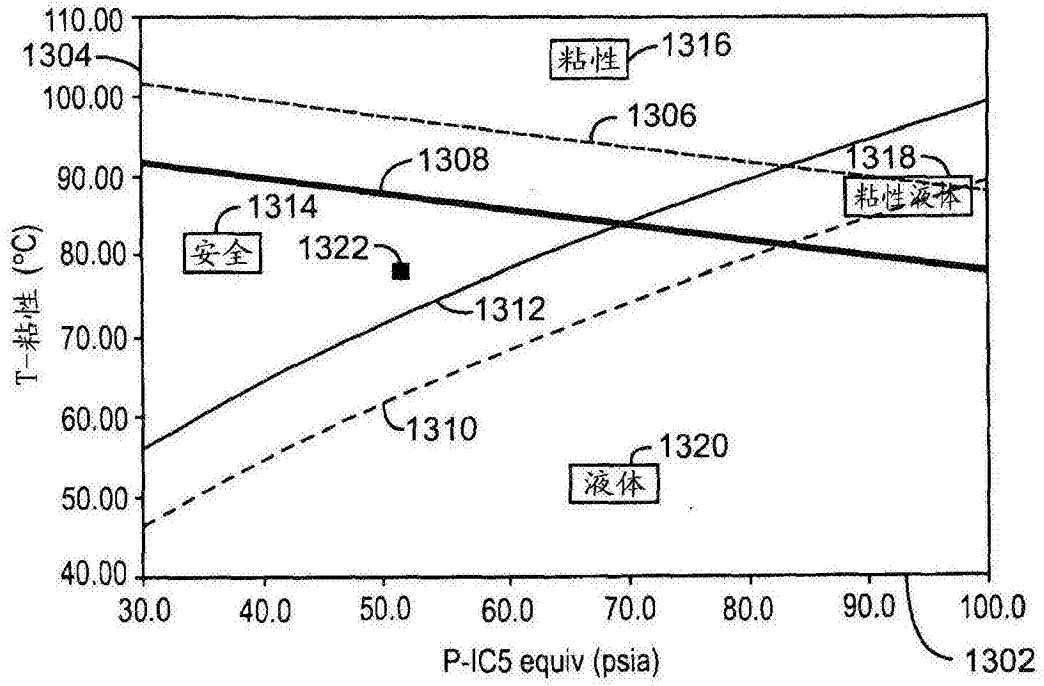
1100

图11



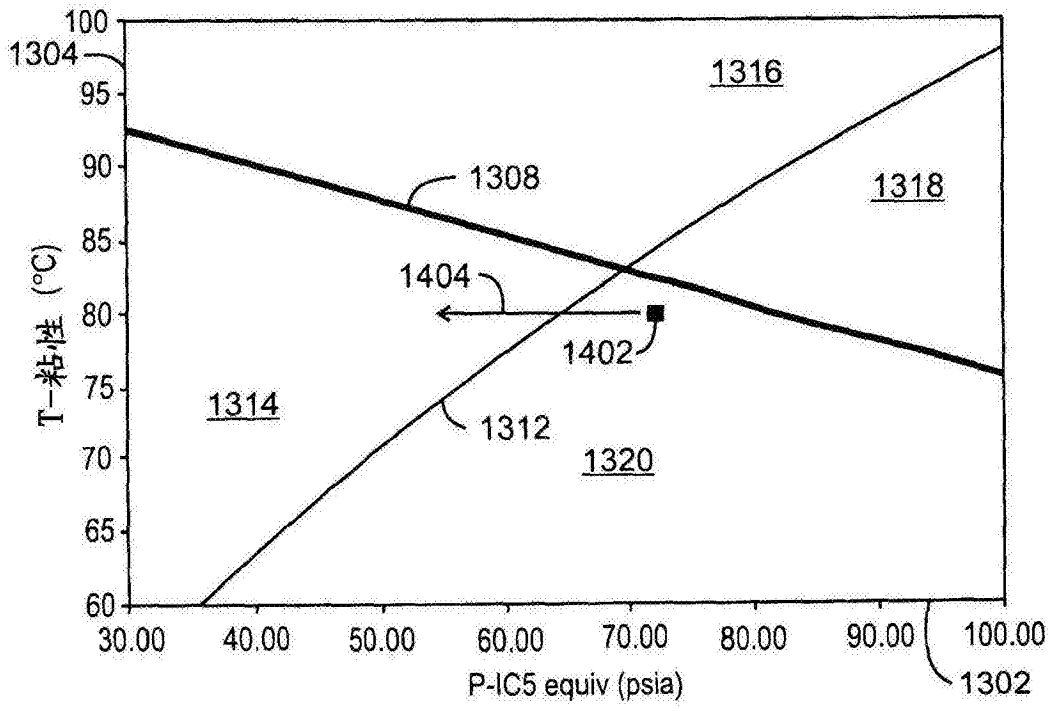
1200

图12



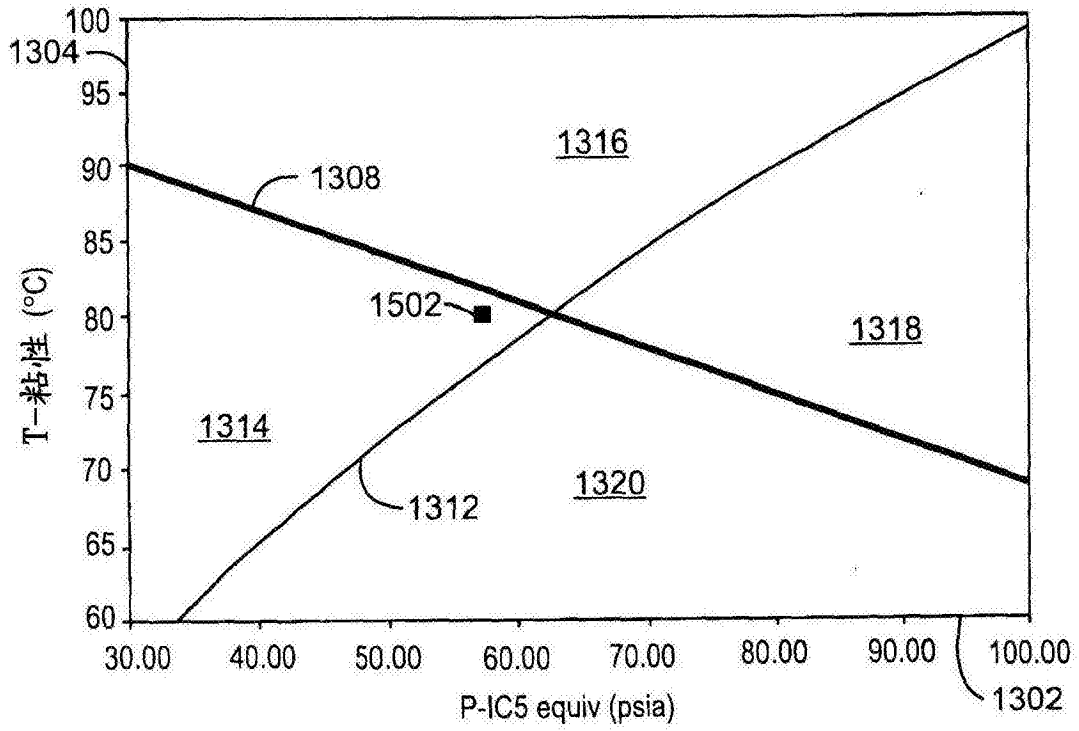
1300

图13



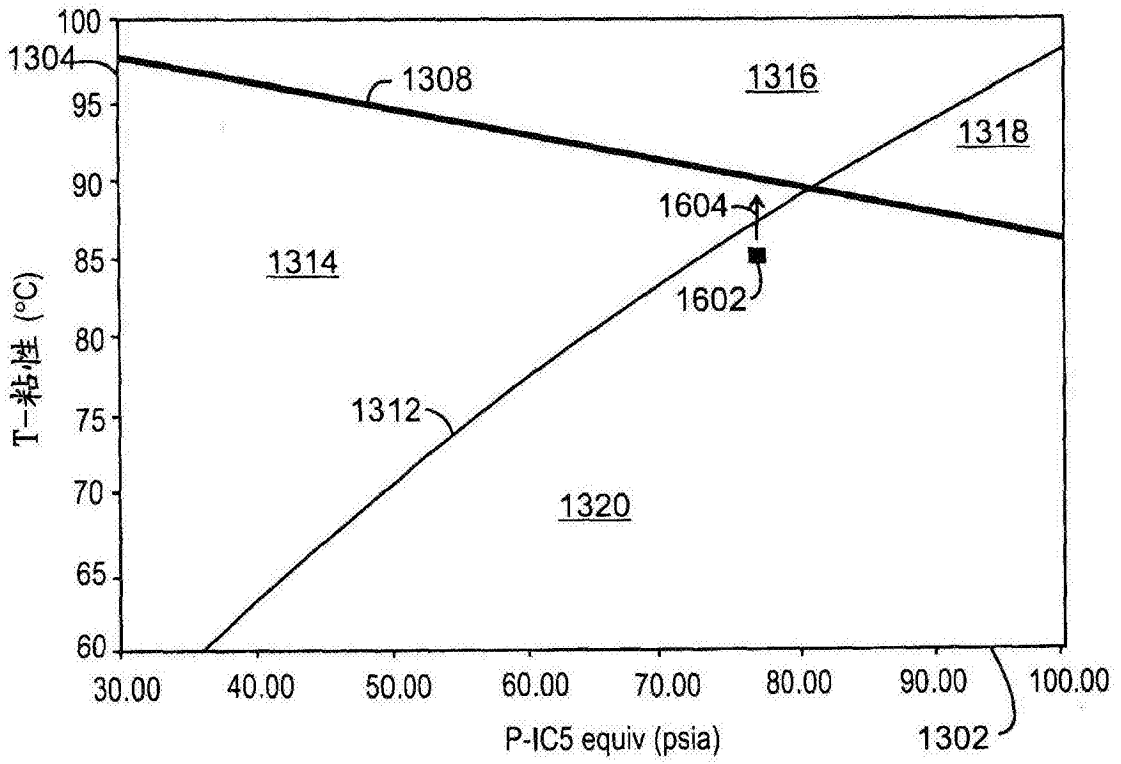
1400

图14



1500

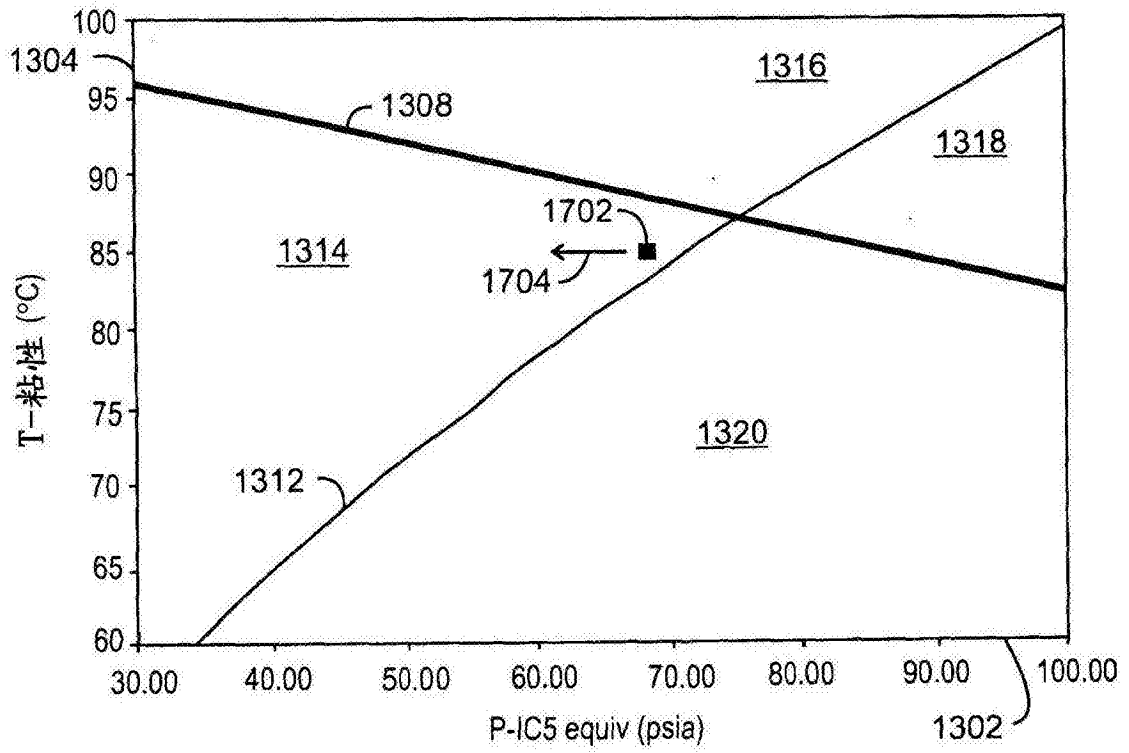
图15



1600

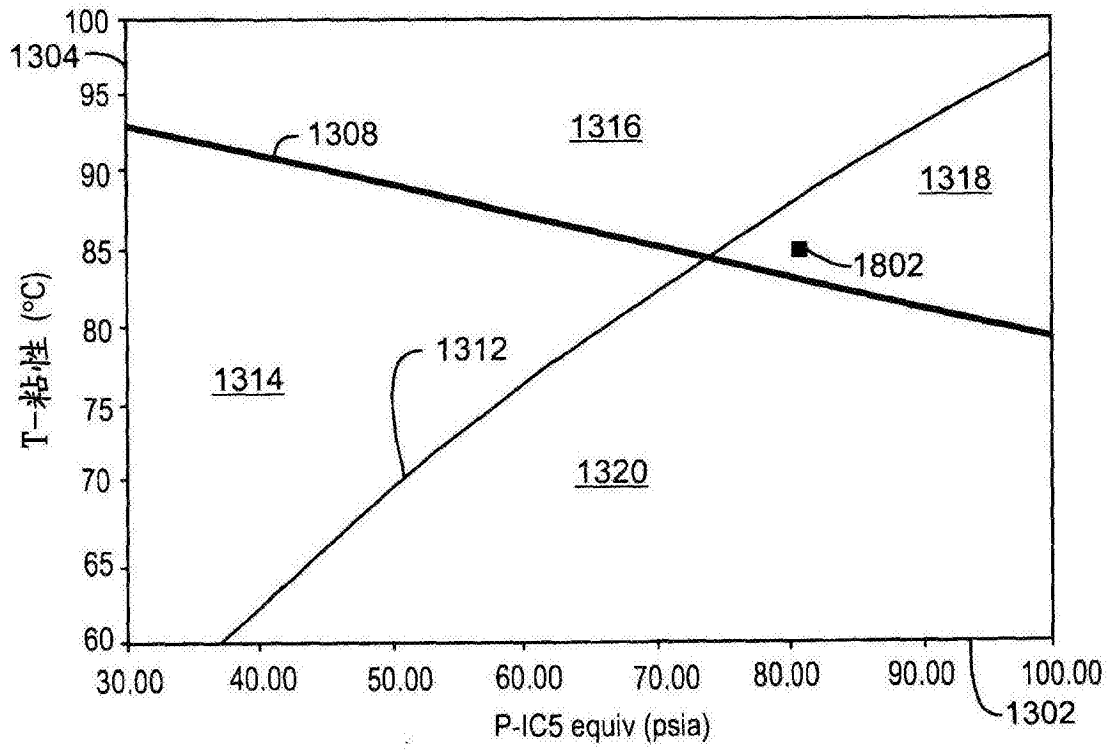
图16





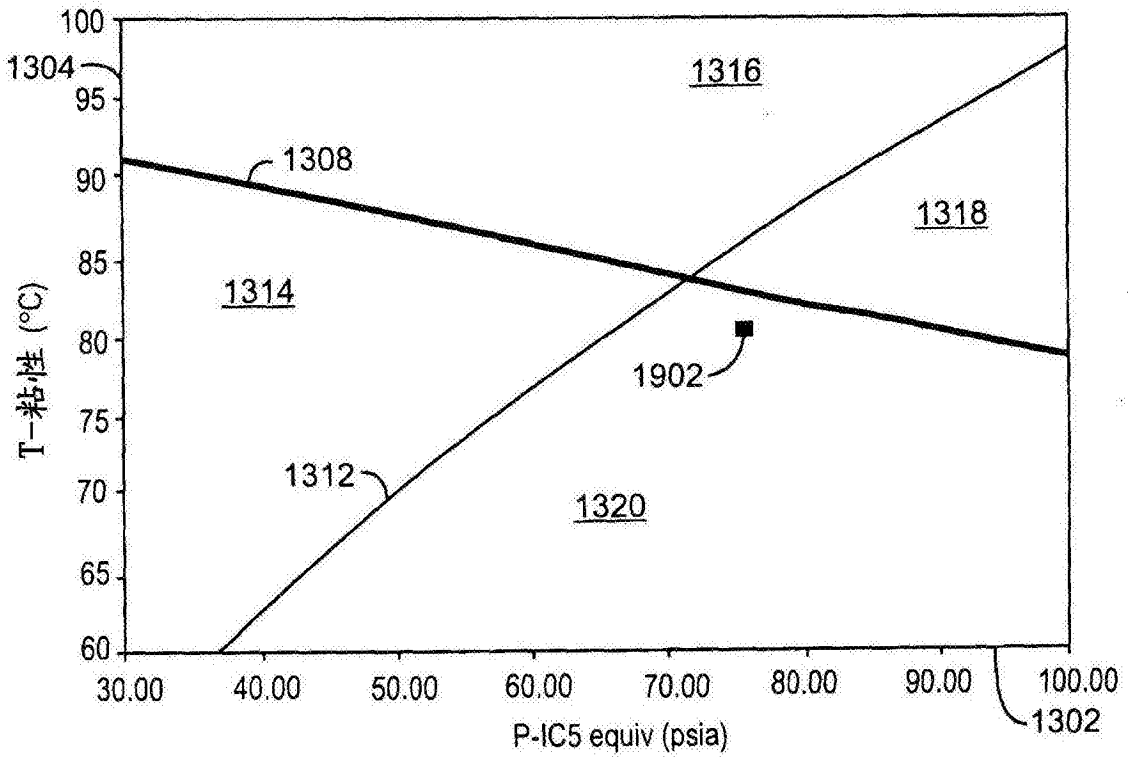
1700

图17



1800

图18



1900

图19