



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 98813162.5

[45] 授权公告日 2003 年 11 月 12 日

[11] 授权公告号 CN 1127519C

[22] 申请日 1998. 11. 17 [21] 申请号 98813162.5

[30] 优先权

[32] 1997. 11. 17 [33] FI [31] 974262

[86] 国际申请 PCT/FI98/00905 1998. 11. 17

[87] 国际公布 WO99/25741 英 1999. 5. 27

[85] 进入国家阶段日期 2000. 7. 17

[71] 专利权人 波利亚里斯技术有限公司

地址 芬兰波尔沃

[72] 发明人 A·哈林 J·基维莱

E·科尔霍宁 H·安德特舍

审查员 裴少平

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

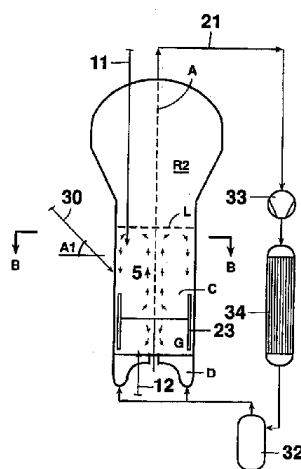
代理人 庞立志 杨丽琴

权利要求书 3 页 说明书 12 页 附图 1 页

[54] 发明名称 制备聚合物的方法和设备

[57] 摘要

本发明涉及一种将淤浆反应器的聚合物淤浆引入含流化床(C, D)的气相反应器的方法和设备。根据本发明的方法, 淤浆反应器(R1)的内容物作为含聚合物、活性催化剂和反应介质的多相物流, 采用至少一个加料管线(10; 11; 12), 直接加到流化床反应器(R2), 该物流经由伸入流化床的入口管, 在气相反应器的第一流化区(C)的流化床表面(L)之下加入, 以增加工艺过程的单程转化率。通过本发明, 需要被循环的未反应单体的量降至最少, 回收部分的投资和操作成本大大降低。



1. 一种将从淤浆反应器得到的聚合物淤浆引入含流化床 (C, D) 的气相反应器的方法, 其中第一流化区 (C) 在第二流化区 (D) 的顶部, 所述流化区具有不同的流动模式, 该方法包括以下步骤:

- 5 - 将淤浆反应器 (R1) 的内容物作为含聚合物和活性催化剂与反应介质一起的多相物流, 采用至少一个朝下伸入流化床 (C, D) 的加料管线 (10; 11), 作为朝下的物流直接导入流化床反应器 (R2), 或采用至少一个从气相反应器底部朝上伸入流化床 (C, D) 的加料管线 (12), 作为朝上的物流直接导入流化床反应器 (R2), 和
- 10 - 该物流在气相反应器的第一流化区 (C) 的流化床表面 (L) 之下被加入, 以提高工艺方法的单程转化率。

2. 权利要求 1 的方法, 其中该物流在第一流化区 (C) 的流化床表面 (L) 之下和第二流化区 (D) 之上被加入。

3. 权利要求 2 的方法, 其中气相反应器具有一个基本上垂直的中心轴 (A), 并且其中所述第一区 (C) 具有邻近反应器中心轴 (A) 朝上的流动模式, 而所述第二流化区 (D) 具有邻近中心轴 (A) 朝下的流动模式。
- 15

4. 权利要求 1-3 中任一项的方法, 其中多相物流是被连续或半连续地从淤浆反应器取出并送入气相反应器 (R2)。

- 20 5. 权利要求 1-3 中任一项的方法, 其中该淤浆是采用不用喷嘴限制流量的管子引入气相反应器 (R2)。

6. 权利要求 1-3 中任一项的方法, 其中使用小于 $100 \times 10^3 \text{ kg s}^{-1} \text{ m}^{-2} \times \text{ms}^{-1}$ 的水平动量通量引入淤浆。

7. 权利要求 1-3 中任一项的方法, 其中多相物流是以与水平面 (A₁) 成 30-75°角引入反应器。
- 25

8. 权利要求 1-3 中任一项的方法, 其中多相物流是经由在反应器壁上的入口管引入反应器, 入口点在反应器的顶部和底部之间, 该物流是以与连接所述入口点和反应器中心轴的线在水平面内成 0-90°角被引入。

- 30 9. 权利要求 1-3 中任一项的方法, 其中送入气相反应器 (R2) 的淤浆是含聚合物、活性催化剂、呈液态和气态的聚合介质和其它另外的液态烃的三相流体, 并在床平面 (L) 之下和混合装置 (23) 之

上进入流化床 (C, D)。

10. 权利要求 1-3 中任一项的方法, 其中送入气相反应器 (R2) 的淤浆是含聚合物、活性催化剂、呈气态的含 5% 以下的雾化液体的聚合介质的三相流体。

5 11. 权利要求 1-3 中任一项的方法, 其中使用轻质烃作为载体, 提供三相物流中的聚合物和活性催化剂动量以穿过流化床 (C, D)。

12. 权利要求 10 的方法, 其中通过将选自单体、共聚单体、惰性烃及其混合物的轻质烃加入直接加料管线 (31) 的入口而将活性聚合物采用开放的直接加料管线引入气相反应器。

10 13. 权利要求 12 的方法, 其中所用的轻质烃含与气相反应器的气相相同的组分。

14. 权利要求 12 的方法, 其中所述轻质烃是由气相循环物流 (32) 冷凝的级分。

15 15. 权利要求 14 的方法, 其中液体是以每小时每立方米床材料 0.1-0.5 立方米液体的速率引入直接加料管线。

16. 权利要求 15 的方法, 其中进入直接加料管线的液体与气相循环中的总气体的重量比为 0.02-0.05。

20 17. 权利要求 1-3 中任一项的方法, 其中非连续或连续的出口系统 (21) 按混合器旋转的方向偏离最后直接加料管线的入口点至少 120°。

18. 权利要求 1-3 中任一项的方法, 其中流化床气体速度 v_1 至少为 0.2m/sec。

19. 权利要求 1-3 中任一项的方法, 其中制备的是烯烃均聚物或共聚物。

25 20. 制备烯烃均聚物和共聚物的设备, 其包括:

- 至少一个淤浆反应器 (R1) 和至少一个气相反应器 (R2), 串联排布形成串级,

30 - 排布在气相反应器 (R2) 中的流化床 (C, D), 所述流化床包括在第二流化区顶部的第一流化区 (C), 所述的流化区具有不同的流动模式, 和

- 将至少一个淤浆反应器与至少一个气相反应器相互连接的导管 (10, 11, 12), 用于使所有的未反应单体从淤浆反应器 (R1) 导

入气相反应器(R2)，该导管与气相反应器的入口管相连，该入口管朝下或从气相反应器底部朝上伸入气相反应器的流化床(C, D)，使得未反应单体能在第一流化区的流化床表面(L)之下送入。

21. 权利要求 20 的设备，其中入口管线这样排布：使其从反应器壁与中心轴成大于 45°的角度朝下伸入流化床，垂直伸入流化床表面(L)之下或气体分布栅格(G)之上。

22. 权利要求 20 或 21 的设备，其中导管连接到多管线淤浆反应器出口。

23. 权利要求 20 或 21 的设备，其中有多个导管(10-12)将淤浆反应器与气相反应器相互连接。

24. 权利要求 23 的设备，其中每个导管连接到淤浆反应器的多管线出口系统。

25. 权利要求 20 或 21 的设备，其中每个直接加料导管的长度与导管线起始处导管内径之比为 270-3200。

26. 权利要求 25 的设备，其中直接加料导管在整个长度上内径相等。

27. 权利要求 25 的设备，其中直接加料导管在导管末端的直径是导管起始处内径的 1.5-5 倍。

28. 权利要求 20 或 21 的设备，其中直径加料导管(10, 11, 12)带有蒸汽夹套。

29. 权利要求 20 或 21 的设备，其中气相反应器每 10 平方米配有 0.5-2 直接加料管线入口。

30. 权利要求 29 的设备，其中附加的间歇出口(22)以在最后的直接加料点后在水平面中达 60-120°角而被排布在气相反应器上。

制备聚合物的方法和设备

5 技术领域

本发明涉及烯烃单体的聚合。一般地，本发明涉及在含有至少一种淤浆反应器和至少一种气相反应器的组合的反应器系统中制备乙烯和丙烯或其他烯烃的均聚物和共聚物的方法。具体地说，本发明涉及将含多相物流的聚合物淤浆引入气相聚合反应器流化床的方法和设备。

背景技术

本领域已知有很多制备乙烯和丙烯均聚物和共聚物的本体法和气相法。在现有技术中也已经提出了本体和气相合并的方法。因而，美国专利 4,740,550 公开了丙烯在回路反应器中的聚合方法，该方法可以在超临界的条件下操作。回路反应器的产物被送入气相反应器中，于其中继续反应。在进入气相之前，除去回路反应器的聚合产物中的细微颗粒部分，并全部或部分地循环回到回路反应器。一部分来自气相反应器的未反应的单体与细微颗粒一起直接循环到第一级回路反应器。

20 美国专利 4,740,550 的主要目的是通过将带窄停留时间分布的均聚物加到嵌段共聚步骤，提供一种制备高质量的嵌段共聚物的方法。

美国专利 4,740,550 方法的问题之一是，如果从第一级回路反应器出口排出的细微颗粒全部循环回到回路反应器，则有回路反应器被失活的死催化剂或少许聚合的死细微颗粒充满之虞。另一方面，如果这种细微颗粒流的一部分与最后反应器的产物相结合，将使最终产物有不均匀性的问题。而且，如果也是如美国专利 4,740,550 所建议那样，一部分所述细微颗粒流被分开收集并与另外的均聚物产物掺混，这将导致控制系统的复杂化，因为细微颗粒流不能被控制。结果是造成需要多级反应器的生产装置，并且此后如果不大量的舍弃细微颗粒就不能预知产物的成分。这些因素都使得该生产操作在经济上是不可行的。

关于各聚合步骤的每一步产生的聚合物的相对量，美国专利

4,740,550 所述如下：关于共聚物的均聚物部分，下面的范围是最优选的：第一步管式回路反应器 70-90%，第二步流化床反应器 30-10%。假定均聚物母体的生成速率是 25,000kg/h，其 70% 就是 17,500kg/h，30% 就是 7,500kg/h。所以，在第一步回路反应器中的均聚速率是 17,500kg/h，第二步气相反应器中是 7,500kg/h。这意味着，如果如美国专利 4,740,550 所述（这个实例计算是在细微颗粒分离后）第一步回路反应器的产物是 40%（重量）淤浆，则有 26,250kg/h 的反应液体（即丙烯）带有第一步的聚合物产物进入第二步。因为第二步中仅仅 7,500kg/h 的丙烯通过聚合而消耗，并且估计约 2,500kg/h 带均聚物产物的丙烯离开第二步，所以进入第二步的丙烯就过量 16,250kg/h（ $26,250\text{kg/h} - (7,500\text{kg/h} + 2,500\text{kg/h}) = 16,250\text{kg/h}$ ）。美国专利 4,740,550 公开的方法中，这个过量的丙烯循环回到第一步。

大量的未反应单体从第二步反应器回到第一步淤浆（本体）反应器增加了投资和生产的成本，阻碍了两个反应器中反应介质成分的独立控制（并减慢了品级的转换）。

一般地，在实施多步气相法时，已知方法的缺点是难于将得到的烯烃聚合物组合物的分子量分布和/或化学组成分布调整到所需要的值。

作为一种解决该方法的问题，提议提供一个悬浮区以形成含催化剂的聚合物在易于挥发的烃介质中的悬浮体。例如，含大量氢的气体部分可容易地从含聚合物的固体部分分离出来。分离的气相可方便地直接循环到第一气相聚合区。此外，聚合热可以方便地通过易挥发烃的蒸发除去，EP-A0 040 992。但是，提议的解决方法存在如何将聚合物从第一气相区输送到悬浮区并形成悬浮体的技术问题。

在作为反应介质的聚合物溶液输送时，该解决方法的操作是困难的，并且难于将含在其中的聚合物分离及需要特殊的技术措施，使得整个方法费用高昂。

控制分子量分布和化学组成的方法是通过悬浮聚合达到，并且气相部分循环到第一气相反应器。典型地，第一反应器的反应介质循环到第一反应器。

也应该指出，上述讨论的美国专利 4,740,550 的现有技术并没有

特别重视将本体聚合的淤浆引入气相反应器的问题。

本发明的目的在于通过对淤浆引入气相反应器进行控制，消除与现有技术有关的问题并且改进本体和气相结合法的操作。在详细描述该方法之前，应该对常规的气相技术进行评述：

- 5 如本领域所众所周知，常规的流化气相反应器通常含有带垂直的中心轴的细长的反应器筒体。单体在支承于反应器筒体下部流态化栅格上的流化床中聚合。含未反应单体的气流从反应器筒体的顶部回收并循环到流化床，而聚合物产物从反应器下部排出。

- 10 用于 α -烯烃聚合的气相反应器的聚合体系通常含有与高效（Ziegler Natta）催化剂和气体反应介质一起的聚合物。流态态的保持可以通过机械混合或搅拌反应器内容物，和/或通过吹送入气态的单体（即烯烃）和/或易挥发烃（反应介质）进入反应器。可以将液态的反应介质引入聚合体系，并在气化所述反应介质的同时进行聚合反应。未反应的反应介质可以部分或全部地液化并在液态循环到聚合体系，如 EP-A10 024 933 所公开的那样。

15 常规的气相技术被某些大的问题所牵制。所以，由于聚合物与气体的热交换低，气相反应器的生产率有限。此外，当高活性催化剂用于气相聚合时，在气相聚合床中难于提供均匀的聚合物颗粒的混合物。

- 20 基于通常文献中报道的那些操作条件进行的模拟表明，在气相反应器的情况下，于所用的压力和温度下，气体不是在理想状态，Ray et. al., Chem. Eng. Sci., Vol 51, No. 21, 4859-4886 页, 1996. 对于丙烯，通过吸附指数表明，催化剂位置上的浓度比流体本体的高。

- 25 还有，在气相反应器中很容易发生聚合物颗粒的阻塞现象，因为强制混合伴随而来的聚合物颗粒之间摩擦使聚合物颗粒粉末化。在常规的气相反应器操作时，可发生聚合物粘附在反应器壁上，和催化剂组分或得到的聚合物的夹带现象。

- 30 在本领域中已经提出一些解决上述问题的方法。因而，如美国专利 4,012,573 提出，可以通过向流化床喷洒惰性的烃和单体液体改善传热；液体的蒸发消耗了聚合热。过量的冷却介质然后可以冷凝并返回到反应器。

在一个 FI 专利 921632 和 PCT/FI94/00571 所述的流态化气相反

反应器中，高度/直径比通常为 4: 1 或更大，并且任选具有，例如 FI 专利 935856 所述的机械混合和/或如 FI 专利 921 632 所述的气体分布。

- 也可以在一个分离鼓中分离冷凝的单体和轻质烃，并且用特殊的喷嘴将它们以液体的形式返送到流化床反应器，以便提高产率，如
- 5 W094/28032 所述。该液体是循环到流化床的下部，在该区流化栅格之上约 50-70cm，其中温度的分布模式已经稳定。在该现有技术的流化床反应器中，气体的速度为 0.5-0.7m/sec。循环液体的量是，例如对高活性的 Zeigler Natta 聚合，0.5-1.5 m³ 单体/m³ 聚合物床每小时，和循环气体量的 5-15% 液体。该液体是以液/气射流的形式引入聚合
- 10 物床，该射流基本上水平地进入聚合物床。该两相流体含 5-25% 的以 2000-4000 微米液滴形式的液体。注射装置优选的数目是每 10m² 流化床 4 个，或 2-3 个喷嘴。喷嘴必须提供足够高水平动量的液体，根据喷嘴形式的不同至少为 100,000-200,000 (kg/s m²) (m/s)，特别优选 300,000-500,000 (kg/s m²) (m/s)。喷嘴以水平方向配置，与水平面的
- 15 角不大于 45°，特别是不大于 20°。

无论是 W094/28032 或是 US 4,740,550 都没有建议，W094/28032 的加料体系，或任何其他这方面的特定加料体系，可以被用于将本体聚合反应器的淤浆引入气体流化床反应器。

发明内容

- 20 本发明的一个目的是提高含有至少一个淤浆和至少一个气相反应器的工艺方法的单程转化率，并由此通过采用从淤浆反应器进入气相反应器床的直接加料管线，使循环速率降至最低。

本发明另一个目的是提供一种方法以得到烯烃特别是丙烯的最大可能的各种不同的均聚物和共聚物产物。

- 25 这些和其他的目的，和其比已知的工艺方法的优越性（从以下的说明将更显而易见）一起，通过本发明其后的描述可以达到。

- 在一个机械混合的气相反应器中，气体流化床含有两个床区，一个在另一个的顶部。这两个床区具有不同的流动模式。所以，一般地，顶部床区（下文也称为“第一床区”）具有直接邻近反应器中心轴基本
- 30 上朝上的流动模式，而底部床区（“第二床区”）具有直接邻近反应器中心轴朝下的流动模式。

本发明是基于从淤浆反应器排出含活性聚合产物及液体和/或气

体反应介质的多相物流，并采用至少一个加料管线直接将该多相物流在气相反应器的第一流化区的流化床表面之下，优选以下很多，加入气相反应器，以便提高工艺方法的单程转化率。

更具体地说，本发明提供一种将从淤浆反应器得到的聚合物淤浆引入含流化床的气相反应器的方法，其中第一流化区在第二流化区的顶部，所述流化区具有不同的流动模式，该方法包括以下步骤：将淤浆反应器的内容物作为含聚合物和活性催化剂与反应介质一起的多相物流，采用至少一个朝下伸入流化床的加料管线，作为朝下的物流直接导入流化床反应器，或采用至少一个从气相反应器底部朝上伸入流化床的加料管线，作为朝上的物流直接导入流化床反应器，和该物流在气相反应器的第一流化区的流化床表面之下被加入，以提高工艺方法的单程转化率。

本发明的设备包括反应器串联，其由与至少一个气相反应器串联的至少一个淤浆反应器，及将所述淤浆反应器与所述气相反应器相互连接的导管组成，该导管用于基本上使所有的未反应单体从淤浆反应器导向气相反应器。该导管接在气相反应器的入口管上，其伸入气相反应器的流化床，以便未反应单体能够在第一流化区的流化床表面之下，以流向第二床区的物流形态，进入第一和第二流化床之间的界面区或进入第二床区。

本发明还提供制备烯烃均聚物和共聚物的设备，其包括：至少一个淤浆反应器和至少一个气相反应器，串联排布形成串联，排布在气相反应器中的流化床，所述流化床包括在第二流化区顶部的第一流化区，所述的流化区具有不同的流动模式，和将至少一个淤浆反应器与至少一个气相反应器相互连接的导管，用于使所有的未反应单体从淤浆反应器导入气相反应器，该导管与气相反应器的入口管相连，该入口管朝下或从气相反应器底部朝上伸入气相反应器的流化床，使得未反应单体能在第一流化区的流化床表面之下送入。

在优选的设备中，其中导管连接到多管线淤浆反应器出口。

通过本发明，需要循环的未反应单体的量被降至最低。由此得到的优点是两个方面：回收部分的投资和操作成本大大降低，并且这也使得可更独立地控制起初两个反应器的组分，因为从第二反应器循环回到第一反应器的反应介质非常少。

该新的发明使得可以将活性聚合物和高单体含量的淤浆输送到流化反应器床。这样将可得到以下的优点：

回路反应器呈串级式的动态特性提供了快速的输送。快速启动反应也是可能的，因为气相床的原料可以直接从回路反应器得到。结果是，本发明的方法提供了最大可能的灵活性。

该灵活性是基于回路法和气相法优点的结合，回路法和气相法的优点仅仅当聚合物淤浆加进气相流化床反应器中才有可能。新的发明可采用短的停留时间使单体与催化剂进行有效接触，它可用于各种各样不同共聚物的聚合，而没有通常如淤浆法中闪蒸产物回收的溶解性问题。该气相反应器在第一和第二部分产物之间的反应速率比上提供高度灵活性，因为可以调节床的水平和反应速率。

在含有至少一个淤浆反应器和至少一个气相反应器的方法中，发现在制备丙烯均聚物和共聚物的情况下，第一气相反应器的冷却能力并不是关键性的。在一个优选的实施方案中，淤浆反应器和气相反应器之间的生产分割是 65:35-50:50 或更低，当淤浆最高含 50% (重量) 的聚合物和气相停留时间短的时候，它仍然消耗所有或近乎所有的单体，而不必循环回到淤浆反应器。这种情况在气相反应性足够高的时候可以达到。

当提供最大可能的单体浓度并且催化剂毒物没有浓集在活性聚合物颗粒的活性中心时可以得到足够高的气相活性。这种情况在活性聚合物加入下一个反应器之前在例如闪蒸槽中闪蒸时也可以发生。

另外的一个优点是聚合的聚合物在闪蒸罐中不需干燥。同样，出淤浆反应器后进入气相之前，反应不需要停止。闪蒸罐中的干聚合物是处于机械应力的作用下，聚合物很容易破碎。

以下，通过参考下面的详述和两个实施例对本发明进行更严密的考察。

附图说明

图 1 是回路反应器的侧视图；

图 2 是装备有根据本发明排布的入口管的气相反应器的截面侧视图；和

图 3 是图 2 的 B-B 截面图。

具体实施方式

定义

本发明中的“淤浆反应器”是代表在本体或淤浆中操作的任何类反应器，例如连续反应器或简单的搅拌釜反应器或回路反应器，聚合物在反应器中以颗粒的形态形成。“本体”是代表在含至少 60%（重量）单体的反应介质中的聚合。本发明中淤浆反应器优选是本体回路反应器。

“气相反应器”是指任何机械混合或流化床反应器。优选地，气相反应器包括机械搅拌的流化床反应器，气体速度至少为 0.2m/sec。优选的流化反应器的设计描述于 FI 专利 921632 和 PCT/FI94/00571。

“超临界聚合”是指在反应介质的相应的临界温度和压力之上进行的聚合。特别是根据 FI 专利申请 954814 进行的丙烯超临界本体聚合。

“直接加料”的表述是代表一种方法，在该方法中淤浆反应器的内容物，即聚合产物和反应介质，被直接导入气相反应器流化床。

“淤浆”是指淤浆反应器的内容物。

“活性聚合物”是指淤浆反应器的一种产物，至少占生产物的 10%（重量），含有当引入含单体的反应介质即聚合或可以聚合的活性催化剂组分。“聚合物和活性催化剂”也是用于表示同样的产物。

“水平动量通量”定义为在水平方向每单位横截面积（平方米）入口上的液体质量流动速率（千克/秒）乘以入口物流速度（米/秒）的水平分量。

总工艺过程

本发明涉及一种连续聚合的方法，其中烯烃单体在催化剂的存在下进行聚合生成聚合产物。优选采用的催化剂体系包括含催化剂组分、助催化剂组分、外给体和任选的内给体的高效 Ziegler-Natta 催化剂。另一个优选的催化剂体系是茂金属催化剂。但是，所用的聚合催化剂也可以是在高温下能达到足够活性的任何其他类型催化剂。

均聚物聚合温度至少为 80℃，共聚物至少为 60℃。淤浆反应器是操作在至少 $3.5 \times 10^6 \text{N/m}^2$ （35 巴）直至 $1.00 \times 10^7 \text{N/m}^2$ （100 巴）的高压下，气相反应器的操作压力至少为 $1.0 \times 10^6 \text{N/m}^2$ （10 巴）。或者是，串联反应器中的任何反应器可以操作在临界温度和压力之上。

所用的单体包括至少一种 $\text{C}_2 - \text{C}_{16}$ 的烯烃，例如乙烯、丙烯、1-丁

烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、二烯烃或环烯烃。共聚合时，还使用至少一种其他的 $C_2 - C_{16}$ 的烯烃，如乙烯、丙烯、1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、二烯烃或环烯烃。单体在串联的多个反应器中进行聚合，任选的烯烃可以用于任一个反应器中。在任何或每一个反应器中可以使用不同量的氢作为分子量调节剂。

本发明基于按此顺序串联联接的至少一个淤浆反应器和至少一个气相反应器的结合（下文也称为串级）。淤浆反应器的内容物，聚合产物和反应介质，直接导入流化床反应器。淤浆反应器优选是一个本体回路反应器，而气相反应器可以是任何常规设计的流化床反应器。优选的气相反应器是描述于 FI921632 和 PCT/FI94/00571 的那些。聚合反应在催化剂存在下于高温和高压下进行。

回路反应器的淤浆是作为含有活性聚合物、在液相和气相状态的

聚合介质的三相流体进入气相反应器。或者是，该流体可以是含有活性聚合物和气相状态的聚合介质的两相流体。所述淤浆是在床平面之下和可能的混合装置之上被引入流化床，该混合装置见例如 FI933073 所述。

- 5 流化床中气体的速度 (v_1) 至少为 0.2m/sec, 优选 0.2-0.6m/sec, 特别是约 0.35m/sec (1ft/sec)。床中的气体速度低于上述优选值可引起局部热不稳定性，因为流化床不是很均匀混合。速度高于所述值的上限可导致细微颗粒在循环气流的分离。气体循环的能量消耗也变得超常高。

- 10 本发明的优选实施方案描绘于附图中。

标号 R1 和 R2 分别指回路反应器和气相反应器。气相反应器中所用的标号 A、L 和 G 分别是指反应器的中心轴、流化床的表面和流化栅格。

- 回路反应器包括一个机械搅拌器 2，作用是使反应介质在回路 R1
15 内循环。含有活性聚合物及气体和/或液体反应介质的淤浆经由出口 1 从回路反应器 R1 排出，供入气相反应器 R2。优选的排列是反应器提供至少一个，或更多个淤浆直接供料管线 10、11 或 12，并且优选直接入口的数目为每 10 平方米 0.5-2 个。如果采用多管线淤浆反应器出口 1，例如参见我们的未审查申请 FI 971367 和 FI - 971368 所述，
20 出口管线可以合并成一个连接到气相反应器的直接加料管线，如以下所述。或者是，多管线出口系统的每个出口可以分别与气相反应器相连，并如直接加料管线一样操作。直接加料管线中的物流优选是连续的，所以，所用的出口系统是连续的或半连续的。

- 连接气相反应器的直接加料管线可以任选是带夹套的并通过蒸汽加热。直接加料管线的长度与直接加料管线在管线起始处的内径之
25 比为 270 - 3200，优选 800 - 1500。直接加料管线的内径在整个长度上是相等的，或者是，直径较管线起始处的内径增大 1.5-5 倍，优选小于 3 倍。在直接加料管线中，存在传递波的时间间隔，以达到能量的平衡分布。这是单波（零频率）的波传播情况。

- 30 淤浆引入气相反应器 R2 不需任何喷嘴。进入气相反应器的淤浆是含有活性聚合物、在液体和气体状态的聚合介质的三相流体。或者是，该流体可以是含有活性聚合物和气体状态的聚合介质的两相流

止带有某些聚合物和大量可溶物的直接加料管线出现过冷和可能的冷冻现象。

- 出口系统 21 是非连续的或优选是连续的, 优选有两个或多个(至少一个是备用), 与最后的直接加料管线的入口处呈至少 120° , 优选 $180-270^\circ$ 角。也还有一个附加的间歇出口 22, 优选在最后的直接加料管线的入口处后呈 $60-120^\circ$ 角, 以除去可能的结块。

在开车期间, 淤浆可以在床平面 L 之上引入。

下面是解释本发明的非限制性的实施例:

实施例 1

10 工业生产装置模拟

模拟连续地生产 PP 均聚物的工业生产装置。该装置包括催化剂、烷基化合物、给体、丙烯的加料系统, 预聚合反应器, 回路反应器和流化床气相反应器 (GPR)。

- 将催化剂、烷基化合物、给体和丙烯加料到预聚合反应器中。然后将预聚合反应器的聚合物淤浆加入回路反应器, 回路反应器中也再加入氢和补充的丙烯。回路反应器的聚合物淤浆加入 GPR。反应器的产量是预聚合 300kg/h , 回路反应器 15t/h 和 GPR 10t/h 。

- 预聚合回路反应器在压力 $5.6 \times 10^6\text{N/m}^2$ (56 巴) 和温度 20°C 下操作。回路反应器在压力 $5.5 \times 10^6\text{N/m}^2$ (55 巴) 和温度 80°C 下操作。回路反应器的转化率为 50%。

GPR 在压力 $3.5 \times 10^6\text{N/m}^2$ (35 巴) 和温度 80°C 下操作。回路反应器和 GPR 之间的管线有一个控制阀, 管子在起始 (40m) 处内径为 1.5", 最后 10m 的直径为 3"。50% 液体丙烯在管线中蒸发。计算出在 GPR 入口处的速度为 11m/s 。

25 实施例 2

中试规模试验

- 使用连续操作的中试装置生产 PP 均聚物。该装置包括催化剂、烷基化合物、给体和丙烯的加料系统, 预聚合反应器, 回路反应器和流化床气相反应器 (GPR)。所述催化剂、烷基化合物、给体和丙烯组分加到预聚合反应器。

来自预聚合反应器的聚合物淤浆加到回路反应器, 回路反应器也加入氢和补充的丙烯。回路反应器的聚合物淤浆经由 1" 管线间歇地

加到 GPR。

将从 GPR 出来的生成的聚合物和未反应的丙烯进行分离。

所用的催化剂是根据美国专利 5,234,879 制备的高活性的和立体定向的 ZN-催化剂。催化剂在加入预聚合反应器之前与三乙基铝 (TEA) 和双环戊基二甲氧基硅烷 (DCPDMS) (Al/Ti 比为 150, Al/Do 10(mol)) 接触。

催化剂根据美国专利 5,385,992 加料,并用丙烯冲洗到预聚合反应器。预聚合反应器在压力 $4.1 \times 10^6 \text{N/m}^2$ (41 巴) 和温度 20°C 下操作,催化剂的平均停留时间总计 5 分钟。

10 预聚合的催化剂丙烯和其他组分输送到回路反应器。回路反应器在压力 $4.0 \times 10^6 \text{N/m}^2$ (40 巴) 和温度 75°C 下操作。转化率 33%, 平均停留时间 2 小时。

来自回路反应器的聚合物淤浆输送到 GPR。GPR 反应器操作在总压 29 巴和丙烯分压 $2.1 \times 10^6 \text{N/m}^2$ (21 巴), 温度 75°C , 催化剂的平均停留时间总计 2 小时。产率分割是预聚合 1%, 回路反应器 60% 和 GPR 39%。

50% 丙烯在回路反应器和 GPR 之间的管线内蒸发。管线末端最高速度是 26m/s , 最高的质量流量 1.5kg/s 。

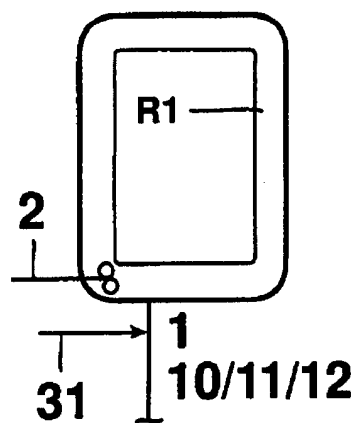


图 1

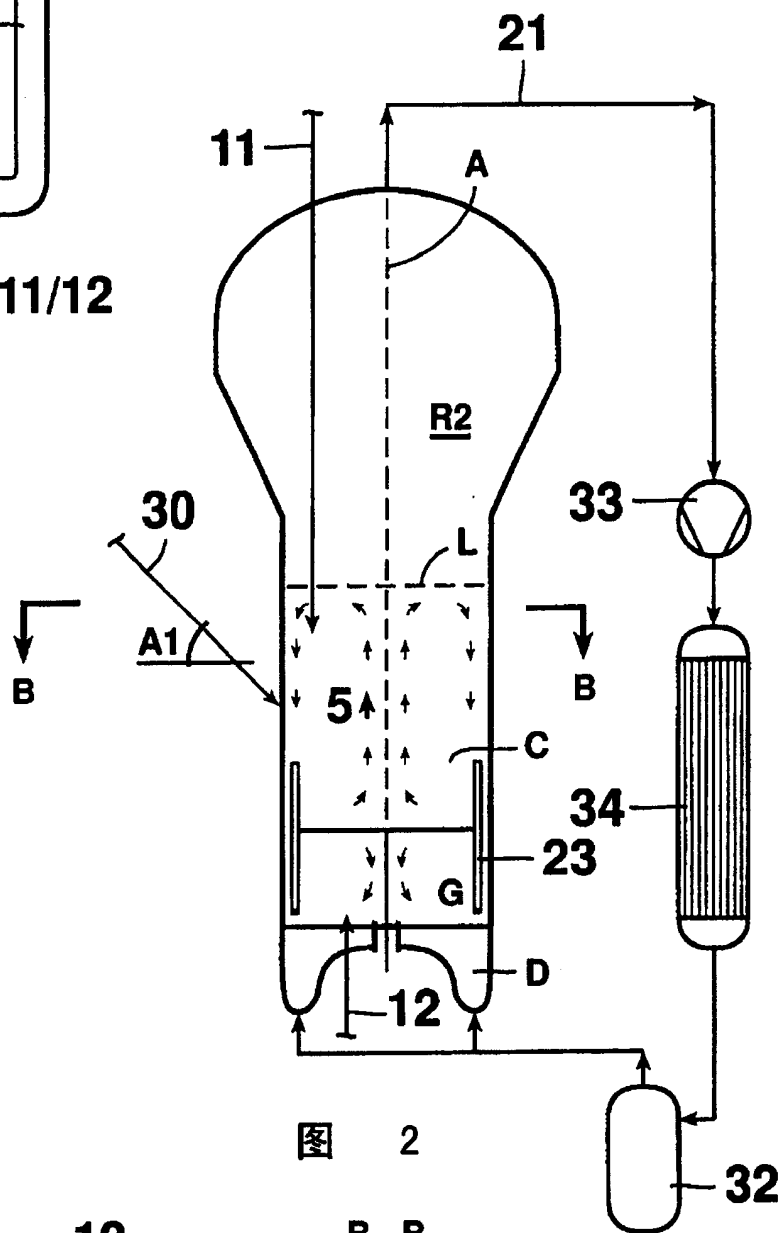


图 2

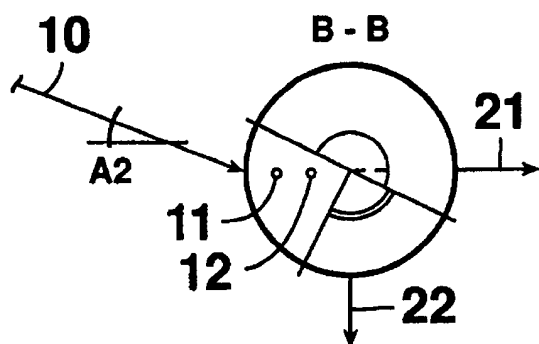


图 3