

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶

C08F 2/34

C08F 10/00



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 97118083.0

[43]公开日 1998 年 3 月 18 日

[11] 公开号 CN 1176255A

[22]申请日 97.8.13

[30]优先权

[32]96.8.13 [33]EP[31]96430011.5

[71]申请人 英国石油化学有限公司

地址 英国英格兰

[72]发明人 M·B·鲍尔

J·-C·钦

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 张元忠

权利要求书 2 页 说明书 11 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 聚合方法

[57]摘要

本发明涉及烯烃尤其是乙烯、丙烯或它们与其它 α -烯烃的混合物的连续气体流化床聚合方法,其中使含有单体的用于流化该床的循环气体通过分离器。向分离器中加入液体,并保持在至少部分地添加液体。在分离器中从循环气分离出携带的催化剂和/或聚合物颗粒,这些分离的颗粒在分离器中保持在处于液体中的悬浮态。循环物流可冷却至冷凝出至少一些液体烃;在分离器中从循环气中分离出冷凝的液体,其可以是单体或惰性液体,其被直接加入床中通过潜在的蒸发热产生制冷。该方法降低了分离器结垢。

权 利 要 求 书

1. 一种在流化床反应器中烯烃单体聚合的连续气体流化床方法, 其中烯烃单体选自 (a) 乙烯, (b) 丙烯, (c) 乙烯和丙烯的混合物和 (d) 一种或多种其它的混有 (a), (b) 或 (c) 的 α -烯烃, 该方法是通过连续地将包含至少一些乙烯和/或丙烯的气态物流循环通过在反应条件下在聚合催化剂存在下的所说反应器中的流化床, 从所说的反应器中排出的至少部分所说的气态物流通过分离器, 特征在于:
- (a) 向分离器中加入液体;
 - (b) 分离器保持在至少部分地添加液体;
 - (c) 加入分离器中的气态物流已在其中携带催化剂和/或聚合物颗粒;
 - (d) 在分离器中从气态物流中分离出几乎所有携带的催化剂和/或聚合物颗粒, 并将其保持在分离器中在液体中的悬浮态; 和
 - (e) 任选地将来自分离器中的液体直接加入流化床中。
2. 权利要求 1 的方法, 其中从反应器中排出的至少部分气态物流冷却至液体冷凝出的温度, 在分离器中从气态物流中分离出至少部分冷凝的液体。
3. 权利要求 1 或 2 的方法, 其中在从反应器中排出的气态物流中携带的大部分催化剂和/或聚合物颗粒通过旋风分离器从气态物流中除去。
4. 前述权利要求任一项的方法, 其中通过搅拌分离器中的液体或通过外环路连续地循环液体使颗粒保持在悬浮状态。
5. 前述权利要求任一项的方法, 其中在分离器中从气态物流中分离出的携带的催化剂和/或聚合物颗粒与来自分离器的液体物流一起重新加入流化床中。
6. 前述权利要求任一项的方法, 其中液体以 0.25 至 4.9 立方米液体每立方米床物质每小时的速度直接加入流化床中。
7. 前述权利要求任一项的方法, 其中加入床中的液体与总气体的重量比为 1:100 至 2:1。
8. 一种在流化床反应器中烯烃单体聚合的连续气体流化床方法, 其中烯烃单体选自 (a) 乙烯, (b) 丙烯, (c) 乙烯和丙烯的混合物和 (d) 一种或多种其它的混有 (a), (b) 或 (c) 的 α -烯烃, 该方法是通过连续地将包含至少一些乙烯和



说明书

聚合方法

5 本发明涉及在流化床反应器中烯烃气相聚合的连续方法。

在气相中烯烃均聚和共聚的方法是现有技术中已知的。这些方法是通过例如向包含聚烯烃和用于聚合反应的催化剂的搅拌和/或流化床中加入气态单体来进行的。

在烯烃的流化床聚合反应中，聚合反应是在流化床反应器中进行，其中通过包含气态反应单体的上升气态物流使聚合物颗粒的床保持在流化状态。这种聚合反应的起动一般是使用类似于需要制备的聚合物的聚合物颗粒床。在聚合反应的过程中，通过单体的催化聚合产生了新的聚合物，取出聚合物产品以保持床处于大体的恒定体积。工业上便利的方法是使用流化栅板将流化气体分配到床中，以便当切断气体供应时作为床的支持体。一般通过布置在反应器下部的靠进流化栅板的出料导管将聚合物产物从反应器中排出。该流化床包含生长的聚合物颗粒的床层。通过从反应器底部的流化气连续向上流动使床保持在流化条件下。

烯烃的聚合反应是放热反应，因此需要提供冷却该床除去聚合反应热量的设备。不存在这种冷却设备的条件下，床的温度会上升，例如催化剂会失活或床开始熔化。在烯烃的流化床聚合反应中，除去聚合反应热量的优选方法是提供供给聚合反应器气体，即流化气体，其温度比需要的聚合反应温度低，使气体通过流化床带走聚合反应热量，从反应器中除去气体，经过外部的热交换器使之冷却，再将其循环入床中。循环气体的温度可在热交换器中调节以保持流化床处于所需的聚合反应温度。在聚合 α -烯烃的该方法中，循环气一般包括单聚合的烯烃，任选地与例如惰性的稀释剂气体，例如氮气或气态的链传递剂例如氢混合。因此，循环气体给床提供单体，流化该床和保持该床处于所需的温度。由聚合反应消耗的单体通常通过向循环气物流中加入补充的气体来替代。

已知在上述类型的商业气体流化床反应器中的生产率(即，按每单位体积反应器空间每单位时间产生的聚合物的重量计的时空产率)受从反应器中除去的热量的最大速度的限制。通过例如增加循环气的速度和/或降低循环气的温

度和/或改变循环气的热容量可增加除去热量的速度。然而对商业实践中可使用的循环气的速度有限制。超过这个限制，床层会变得不稳定或甚至上升从反应器的气体物流中出来，导致循环管路阻断和损坏循环气压缩机或鼓风机。对在实践中循环气可冷却的程度也有限制，这主要由经济考虑决定的，和在实践中；这一般由在现场可得到的工业冷却水的温度决定的。如果需要的话，可使用冷冻，但这增加了生产成本。

现有技术建议了多种增加除去循环物流热量的能力的方法，例如通过加入挥发性的液体。

EP89691 涉及在流体单体聚合的连续气体流化床方法中增加时空产率的方法，该方法包括冷却部分或所有的未反应流体形成气体和低于露点的携带的液体的两相混合物，并再将所说的两相混合物加入反应器中。EP89691 的说明书陈述到对循环气物流可冷却到低于露点的程度的初步限制是基于这种需要，即气-液比保持足够的量，以保持两相流体混合物中的液体相处于传送或悬浮的条件，直至液体蒸发；其进一步陈述到气相中液体的量不应当超过约 20 %（重量），优选不应当超过约 10 %（重量），通常条件是两相循环物流的速度足够高以保持液相在气相中悬浮和支持在反应器中的流化床。EP89691 还公开了通过在可产生两相物流的条件下分别注入气体和液体可以在反应器内的注入点处形成两相流体物流，但是以这种方式操作几乎没有可见的优点，这是由于加入了和不需要的负担，以及由于在冷却后分离气相和液相的费用。

EP173261 涉及向流化床反应器中加入循环物流的一种特殊设备，尤其涉及的是加入包含如 EP89691 (supra) 中所述的气体和带走的液体的两相混合物的循环物流的一种设备。

W094/25495 描述了一种流化床聚合反应方法，该方法包括在反应条件下，在催化剂存在下使包含单体的气态物流通过流化床反应器生产聚合产物和包含未反应单体气体的物流，压缩和冷却所说的物流，将所说的物流与进料组分混合和将气体和液体相返回到所说的反应器中，决定稳定操作条件的方法包括：(a) 观测反应器中流化堆积密度的变化，该变化与流体介质组成的变化有关；和 (b) 通过变化组成增加循环物流的冷却容量，而不要超过流化堆积密度降低的量或参数指示其成为不可逆的量。

US5, 436, 304 涉及在具有流化床和流化介质的气相反应器中聚合 α -烯烃

的方法，其中流化介质用于控制反应器的冷却容量和其中堆积密度函数(Z)保持在等于或大于堆积密度函数计算的范围值。

W094/28032，其内容在本文引用作参考，其涉及连续的气体流化床方法，其中循环气物流冷却至足以形成液体和气体的温度。通过从气体中分离液体，然后将液体直接进料到处于和高于这样温度的流化床中，即通过流化床的气体物流已基本上到达了从反应器中取出的气体物流的温度的流化床中，可使重新加入流化床聚合反应器中的用于通过蒸发液体冷却该床的目的液体的总量可增加，由此增加了冷却量以获得更高的产率。

在 W094/28032 中描述的方法操作过程中，在气态循环物流中携带的催化剂和/或聚合物颗粒(细)可导致用于从气体中分离液体的分离器结垢或堵塞。当在没有将气态循环物流冷却至液体冷凝出的温度下操作该方法时，分离器结垢也可能发生，例如在 W094/28032 方法的起始过程中。

现已发现通过向分离器中加入液体可以克服上述问题或至少缓和上述问题。

因此，根据本发明提供了一种在流化床反应器中烯烃单体聚合的连续气体流化床方法，其中烯烃单体选自(a)乙烯，(b)丙烯，(c)乙烯和丙烯的混合物和(d)一种或多种其它的混有(a)，(b)或(c)的 α -烯烃，该方法是通过连续地将包含至少一些乙烯和/或丙烯的气态物流循环通过在反应条件下在聚合催化剂存在下的所说反应器中的流化床，从所说的反应器中取出的至少部分所说的气态物流通过分离器，特征在于：

- (a) 向分离器中加入液体；
- (b) 分离器保持在至少局部地添加液体；
- (c) 加入分离器中的气态物流已携带在其中的催化剂和/或聚合物颗粒；
- (d) 在分离器中从气态物流中分离出几乎所有携带的催化剂和/或聚合物颗粒，并将其保持在分离器中处于液体的悬浮态；和
- (e) 任选地将来自分离器中的液体直接加入流化床中。

优选地从反应器中取出的至少部分气态物流被冷却至液体冷凝出的温度，在分离器中从气态物流中分离出至少部分冷凝的液体。

优选地从分离器中分离出的液体直接加入处于在加入流化气体(加入反应器中的气态物流)和流化床剩余物之间的温度梯度上限以上的流化床中。

本发明通过在分离器中保持催化剂和/或聚合物颗粒处于液体中的悬浮态，从而解决了或至少缓和了上述问题。

加入分离器中的液体可包括可缩合的共聚单体，例如丁烯，己烯，4-甲基戊-1-烯和辛烯或惰性的可冷凝的液体，例如戊烷，异戊烷，丁烷或己烷。

5 从反应器中取出的气态循环物流包含未反应的气态单体和任选地惰性烃，惰性气体例如氮气，反应活化剂或减活剂例如氢以及携带的催化剂和/或聚合物颗粒。

加入反应器中的循环气体物流另外包括足够补充的单体以代替在反应器中聚合的那些单体。

10 本发明的方法适合于在气相中通过聚合一种或多种烯烃制备聚烯烃，其中所说的烯烃至少一种烯烃是乙烯或丙烯。用于本发明方法的优选的 α -烯烃是具有3-8个碳原子的那些烯烃。然而如果需要的话，少量的具有多于8个碳原子，例如9-18个碳原子的 α -烯烃也可以使用。因此，这可以制备乙烯或丙烯的均聚物或乙烯或丙烯与一种或多种C3-C8 α -烯烃的共聚物。优选的 α -
15 -烯烃是丁-1-烯，戊-1-烯，己-1-烯，4-甲基戊-1-烯，辛-1-烯和丁二烯。可以与主要的乙烯或丙烯单体共聚合的高级烯烃的例子，或作为C3-C8 α -烯烃共聚用单体部分替代物的例子是癸-1-烯和亚乙基降冰片烯。

20 当该方法用于将乙烯或丙烯与 α -烯烃共聚时，乙烯或丙烯是作为共聚物的主要成分存在，优选其含量为总单体/共聚用单体的至少70%，更优选至少80%（重）。

本发明方法可用于制备多种聚合物产物，例如基于乙烯与丁烯，4-甲基戊-1-烯或己烯的共聚物的线性低密度聚乙烯（LLDPE）和高密度聚乙烯（HDPE），其可以是例如均聚乙烯或乙烯与少部分高级 α -烯烃共聚用单体例如
25 丁烯、戊-1-烯、己-1-烯或4-甲基戊-1-烯的共聚物。

从气态循环物流中冷凝出的液体可以是可冷凝的单体，例如用作生产LLDPE的共聚用单体的丁烯、己烯或辛烯，或可以是惰性可冷凝的液体，例如丁烷、戊烷或己烷。

30 在该说明书中，术语“可冷凝”意思是包含可冷凝物质的气态组合物的露点在循环环路的最低温度以上。



重要的是液体应当在使用的聚合条件下在床内蒸发，以便得到所需的冷却效果和避免液体在床内大量累积。

该方法特别适合于在 0.5 - 6MPa 压力下在 30 °C - 130 °C 温度下聚合烯烃。例如对于生产 LLDPE，温度适合在 75 - 90 °C；对于生产 HDPE，温度一般在 80 - 105 °C，这取决于使用的催化剂的活性。

聚合反应可在 Ziegler-Natta 类型催化剂体系存在下进行，Ziegler-Natta 类型催化剂体系由固体催化剂构成，其基本上包含过渡金属化合物和助催化剂化合物，其中助催化剂化合物含有金属有机化合物（即有机金属化合物，例如烷基铝化合物）。高活性催化剂体系早已公知了许多年，其能够以相对短的时间生产大量的聚合物，因此可以避免从聚合物中除去催化剂残余物的步骤。这些高活性催化剂体系一般包含基本由过渡金属原子、镁和卤原子组成的固体催化剂。也可以使用基本由用热处理活化的氧化铬和基于耐火氧化物的颗粒载体组成的高活性催化剂。该方法也适合于使用载在二氧化硅上的金属茂催化剂和 Ziegler 催化剂。

催化剂可适合以在预聚合阶段事先制备的预聚物粉末的形式借助上述的催化剂来使用。预聚合可用任何适合的方法进行，例如使用间歇法，半连续法或连续法在液体烃稀释剂中或在气相中聚合。

优选基本上全部的气态循环物流被冷却和分离出冷凝液体，和基本上全部的分液体直接加入流化床中。

气态循环物流适合用热交换器或交换器设备冷却至一定的温度以至液体在气态循环物流中冷凝。适合的热交换器是本领域已知的。

从反应器上端出来的气态循环物流在其中已携带了大量催化剂和/或聚合物颗粒，它们中的多数可用旋风分离器从循环气态物流中除去。少部分这些颗粒保留携带在气态循环物流中，在气体/液体分离器中与冷凝液体一起从气态循环物流中分离出。另外，可以省掉旋风分离器，基本上所有携带的催化剂和/或聚合物颗粒在气体/液体分离器中从气态循环物流中分离出。分离出的细颗粒可与来自气体/液体分离器中的液体物流一起重新加入流化床中。优选该细颗粒是悬浮在来自气体/液体分离器中的液体物流中重新加入流化床中。这些颗粒适合保持在悬浮态，因此避免了由于例如在气体/液体分离器中搅拌液体（机械搅拌）、鼓泡气态物流通过液体或通过内环路连续循环液体即，液体连续

地从分离器中取出和返回到分离器中产生的气体/液体分离器结垢。优选在分离器中的部分液体通过泵连续地循环。适合循环足够的液体以使泵以连续的方式进行操作。部分循环液体可直接通过打开的使液体进入流化床供应管路的阀加入流化床中。优选该阀是通过监控和保持分离器中的液体含量处于固定限之间的液体含量控制器来进行操作。

气态循环物流也可包含用于向反应器中注入催化剂、反应活化剂或减活剂的惰性烃。

用于替代由聚合反应消耗的单体的补充单体例如乙烯或丙烯可以在任何适当的位置加入到气态循环物流中。

用于替代由聚合反应消耗的可冷凝的共聚单体的补充可冷凝的共聚用单体例如丁烯、己烯、4-甲基戊-1-烯和辛烯可以在任何适当的位置作为液体加入和加入到气态循环物流中。

适合的分离器是例如旋风分离器，降低气体物流速度作用于冷凝液体和细颗粒分离的大容器（分离缸），除雾器类型的气体-液体分离器和液体除气器，例如文丘里管除气器。这种分离器是现有技术中已知的。

在本发明方法中，使用除雾器类型的气体-液体分离器有特别的优点。

使用除雾器类型的分离器的另外优点是分离器内的压力可降低于其它类型的分离器，由此增强了整体工艺的效率。

用于本发明方法的特别适合的除雾器类型的分离器是商业上可购的公知为“Peerless” (Type DPV P8X) 的立式气体分离器。这种类型的分离器使用折流板设备上的凝聚液滴气体与液体。在分离器的底部有大的液体储槽用于收集液体和用于在开始冷却气态循环物流至液体冷凝出的温度之前将可冷凝的液体加入其中。液体储槽能够使液体储存由此对从分离器向流化床中加入液体提供了控制。这种类型的分离器是非常有效的，使冷凝液体从气体物流中分离达到 100 %。分离的液体洗涤来自折流板设备上的任何细颗粒，因此避免了折流板结垢。

适合将来自分离器的液体与任何细颗粒一起加入到在通入流化气体和床层剩余物之间的温度梯度的上限以上的流化床中。来自分离器的液体可在流化床此区域内的多点处加入并可以在该区域内的不同高度处加入。该位点或液体加入点是这样排布的，即使得液体的局部浓度不要对床层的流化或产品的质量



有相反影响和能够使液体从每个位点快速分散和在床层中蒸发以除去放热反应产生的聚合热量。在该方法中，用于冷却目的加入的液体量可以更接近可允许的不破坏床的流化特征的最大荷载量，因此提供了获得提高反应器生产率的机会。

- 5 如果需要的话，液体可以在床内不同高度处加入流化床中。这种技术可促进改善的对共聚用单体加入的控制。对加入流化床液体的控制测量获得了对床温度分布有用的另外控制，在液体含有共聚单体的这种情况下，获得了对加入共聚物中的共聚单体的有用控制。

- 10 液体优选地加入在通入流化气体和床层剩余物之间的温度梯度的上限以上的流化床的下部区域中。商业的烯烃流化床聚合方法一般在基本等温的稳定态条件下进行操作。然而，虽然几乎所有的流化床保持在所需的基本等温的聚合温度下，但通常在恰好高于向床中加入冷却气物流的位点以上的床中的区域处存在温度梯度。存在温度梯度的区域的低温度限是进入的冷却气物流的温度，高温限是基本等温的床温度。在使用流化栅（一般 10 - 15m 高）的这种类型
- 15 型的商业反应器中，这种温度梯度一般存在于高于栅的约 15 - 30cm (6-12 英寸) 的层中。

为了获得冷却来自分离器液体的最大益处，重要的是液体要加入到存在温度梯度的区域以上的床中，即在床层的这一部位已基本上达到了离开反应器的气态循环物流的温度。

- 20 向流化床中加入液体的位点可以是例如高于流化栅的大约 50 - 200cm，优选 50 - 70cm。

- 25 在实践中，在流化床内的温度范围可首先在聚合反应过程中使用例如位于或在反应器墙上的热电偶来测定。然后排布加入液体的位点以确保液体进入返回的气体物流已基本达到从反应器中取出的气态循环物流的温度的床中的区域处。

重要的是确保流化床内的温度保持在这样一个温度，即低于构成床的聚烯烃的烧结温度。

- 30 来自分离器的气体循环到床中，一般循环到反应器的底部。如果使用流化栅，这种循环一般进入栅以下的区域处，该栅促使了气体均匀分布以流化该床。流化栅的使用是优选的。



本发明方法是在具有以下的气体速度下在流化床中进行操作的，即气体速度必须大于或等于所需要的获得鼓泡床的气体速度。最小的气体速度一般大约 6cm/sec，但本发明方法优选使用 30 - 100cm/sec，最优选使用 50 - 70cm/sec 气体速度进行。

- 5 在本发明方法中，如果需要的话，催化剂或预聚物可直接与来自分离器的液体物流一起加入流化床中。这种技术可导致在床中的催化剂或预聚物改善的分散。

如果需要的话，液体或可溶性的液体添加剂，例如活化剂，助催化剂等可与来自分离器的液体物流一起加入床中。

- 10 在本发明方法用于制备乙烯均聚物或共聚物的情况下，补充的乙烯例如用于代替在聚合反应中消耗的乙烯，可以在重新加入到床中（例如如果使用流化栅，低于流化栅的位置）之前优选地加入到分离的气体物流中。在分离之前通过将补充的乙烯加入到分离的气体物流中而不是加入气态循环物流中，从分离器中回收的液体的量可增加，生产率得到提高。

- 15 来自分离器的液体物流在加入流化床之前可经过另外的冷却（例如使用冷冻技术）。优选地，如上所述的，通过在外回路中包括冷却器使液体物流经过另外的冷却，同时进行外部循环。这使得比单独通过液体蒸发作用（潜在的蒸发热）在床中达到的冷却效果甚至更大，由此进一步可能使该方法生产率得到提高。对来自分离器的液体物流的冷却可通过使用位于分离器和反应器之间的或位于从中取出液体和重新将液体加入分离器中的位点之间的适合的冷却设备例如简单的热交换器或冷冻器来达到。本发明这种特殊方面的另外优点是
- 20 通过在将液体加入到流化床之前冷却该液体，含在液体物流中的催化剂或预聚物在加入床中之前可引起聚合的任何趋势将降低。

- 25 可通过适当排布的注入设备将液体加入流化床中。可以使用单一的注入设备或在流化床中可排布多个注入设备。

优选的排布是在流化床中在注入液体的区域中有多个具有基本相等间距的注入设备。所使用的注入设备的数目是获得液体在每个注入设备处具有足够渗透性和分散性以得到液体在床内具有好的分散性所需的注入设备的数目。优选注入设备的数目是 4 个。

- 30 如果需要的话，可通过在反应器中适当排布的普通导管向每个注入设备提

供来自分离器的液体。这可通过例如经过反应器中心的导管来提供。

注入设备优选是这样排布的，即它们基本直立地凸出进入流化床中，但它们也可这样排布，即它们以基本水平的方向从反应器的壁上凸出。

液体注入床中的速率主要取决于在床中所需的冷却程度，这依次取决于所需的从床中的生产速率。烯烃聚合的商业流化床聚合方法中可得的生产速率尤其取决于使用的催化剂的活性，和取决于这种催化剂的动力学。因此，例如当使用具有非常高活性的催化剂和需要高生产速率时，液体添加速率是非常高的。一般，液体加入速率可以是例如为 0.25 - 4.9，优选 0.3-4.9 立方米液体每立方米床物质每小时，或更高。对于“超活性”类型的常规 Ziegler 催化剂 (即基于过渡金属，卤化镁和有机金属助催化剂的那些催化剂)，液体加入的速率可以是例如 0.5-1.5 立方米液体每立方米床物质每小时。

在本发明方法中，液体与可加入床中的总气体的重量比可以是例如为 1:100 至 2:1，优选为 5:100 至 85:100，最优选为 6:100 至 25:100。总气体意思是返回到反应器中流化反应床的气体加上使用的有助于注入设备操作的任何气体例如雾化气体。雾化气体适合的是惰性气体，例如氮气，但优选是补充的乙烯。

通过以这种方法向流化床中加入液体，存在于液体中的任何催化剂可从每个注入设备周围液体渗透的局部冷却效应中获利，这可避免热点和随继发生的附聚。

可使用任何适合的注入设备，只要液体从这种设备中向床中渗透和分散是足够的，就可获得液体在床中具有好的分散。

优选的注入设备是一个喷嘴或多个喷嘴，其包括气体诱导的雾化喷嘴，其中使用气体以有助于液体的注入，或仅是液体喷雾型喷嘴。

根据本发明的另一方面，提供了一种在流化床反应器中烯烃单体聚合的连续气体流化床方法，其中烯烃单体选自 (a) 乙烯，(b) 丙烯，(c) 乙烯和丙烯的混合物和 (d) 一种或多种其它的混有 (a)，(b) 或 (c) 的 α -烯烃，该方法是通过连续地将包含至少一些乙烯和/或丙烯的气态物流循环通过在反应条件下在聚合催化剂存在下的所说反应器中的流化床，从所说的反应器中排出的至少部分所说的气态物流冷却至液体冷凝出的温度，在分离器中从气态物流中分离至少部分冷凝液体，特征在于：

- (a) 向分离器中加入液体;
- (b) 分离器保持在至少部分地添加液体;
- (c) 加入分离器中的气态物流在其中已携带催化剂和/或聚合物颗粒;
- (d) 在分离器中从气态物流中分离出几乎所有携带的催化剂和/或聚合物颗粒, 并将其保持在分离器中在液体中的悬浮态; 和
- (e) 使用一个或多个仅液体的喷嘴或气体诱导的雾化喷嘴将来自分离器中的液体直接加入流化床中。

注入设备适合的是从反应器壁凸出进入床中(或通过床的支撑栅)的喷嘴, 其带有一个或多个向床中输送液体的喷射出口。

- 10 在本发明方法中重要的是要获得液体在床中具有好的分散和渗透。在获得好的渗透和分散方面重要的因素是液体进入床中的冲力和方向, 床的每单位横截面积上注入液体的位点数目和液体注入位点的空间排布。

- 来自分离器的液体可从一个或多个喷射出口作为一个或多个单独的液体射流, 或一个或多个液体和气体射流加入反应器中, 在仅是液体射流的情况下, 每个射流具有水平冲力流量至少为 $100 \times 10^3 \text{Kgs}^{-1} \text{m}^{-2} \times \text{ms}^{-1}$, 在是气体/液体射流的情况下, 每个射流具有水平冲力流量为 $200 \times 10^3 \text{Kgs}^{-1} \text{m}^{-2} \times \text{ms}^{-1}$, 其中水平冲力流量定义为液体从中排出的喷射出口的每单位横截面积(平方米)在水平方向的液体质量流速(千克每秒)乘以射流的水平速度成分(每秒米)。

- 15 优选每个液体或液体/气体射流的冲力流量至少为 250×10^3 , 最优选至少为 $300 \times 10^3 \text{Kgs}^{-1} \text{m}^{-2} \times \text{ms}^{-1}$ 。特别优选的是使用水平冲力流量为 300×10^3 至 $500 \times 10^3 \text{Kgs}^{-1} \text{m}^{-2} \times \text{ms}^{-1}$ 。在从喷射出口排出的液体射流是非水平方向的情况下, 射流速度的水平成分由余弦 $Q^\circ \times$ 实际喷射速度, 其中 Q° 是射流与水平成的角。

- 进入床中的一个或多个液体或液体/气体射流的运动方向优选是基本水平的方向。在一个或多个喷射出口以非水平方向输送液体或液体/气体的情况下, 25 优选它们与水平方向直接成不大于 45° 的角, 最优选不大于 20° 角。

适合的气体诱导的雾化喷嘴和仅液体喷嘴描述在 W094/28032 中。

在使用本发明方法开始加入液体之前, 通过向床中加入聚合物颗粒、向分离器中加入液体然后促使气流通过床层可使气相流化床聚合反应开始。

现参考附图说明本发明方法。

- 30 该图是本发明的方法的示意图。

图中说明了主要由反应器 1 组成的气相流化床反应器，其一般是在位于其底部具有流化栅 2 的立式园柱体。反应器包含流化床 3 和与流化床相比一般具有增加的横截面的速度降低区域 4。

从流化床反应器的顶部出来的气态反应混合物构成了循环气态物流，并通过管路 5 进入用于分离大多数细颗粒的旋风分离器 6。分离出的细颗粒适合返回到流化床中。从旋风分离器出来的循环气态物流进入第一个热交换器 7，压缩机 8，然后进入第二个热交换器 9。

热交换器可排布在压缩机 8 的上游或下游，优选如图所示的在压缩机的一边一个。

10 在冷却至冷凝物形成的温度之后，得到的气体-液体混合物通过分离器 10，在那里除去液体。在将气态循环物流冷却至液体冷凝出的温度之前，将液体加入分离器中。在分离器中的液面由液面控制器 11 监控。

离开分离器的气体通过管路 19 循环至反应器 1 的底部。气体通过流化栅 2 进入床 3 中，由此保证了床维持在流化条件下。

15 来自分离器 10 的液体通过位于管路 12 中的泵 14 在管路 12 和 13 中循环。部分循环液体通过阀 15 通过管路 16 进入反应器 1 中。阀 15 由液面控制器 11 控制。

催化剂或预聚物可通过管路 17 加入反应器中，进入来自分离器的液体物流中。

聚合物产品颗粒可适合通过管路 18 从反应器中取出。

20 在图中所示的排布特别适用于使用流化床方法的改进的现有气相聚合反应器。

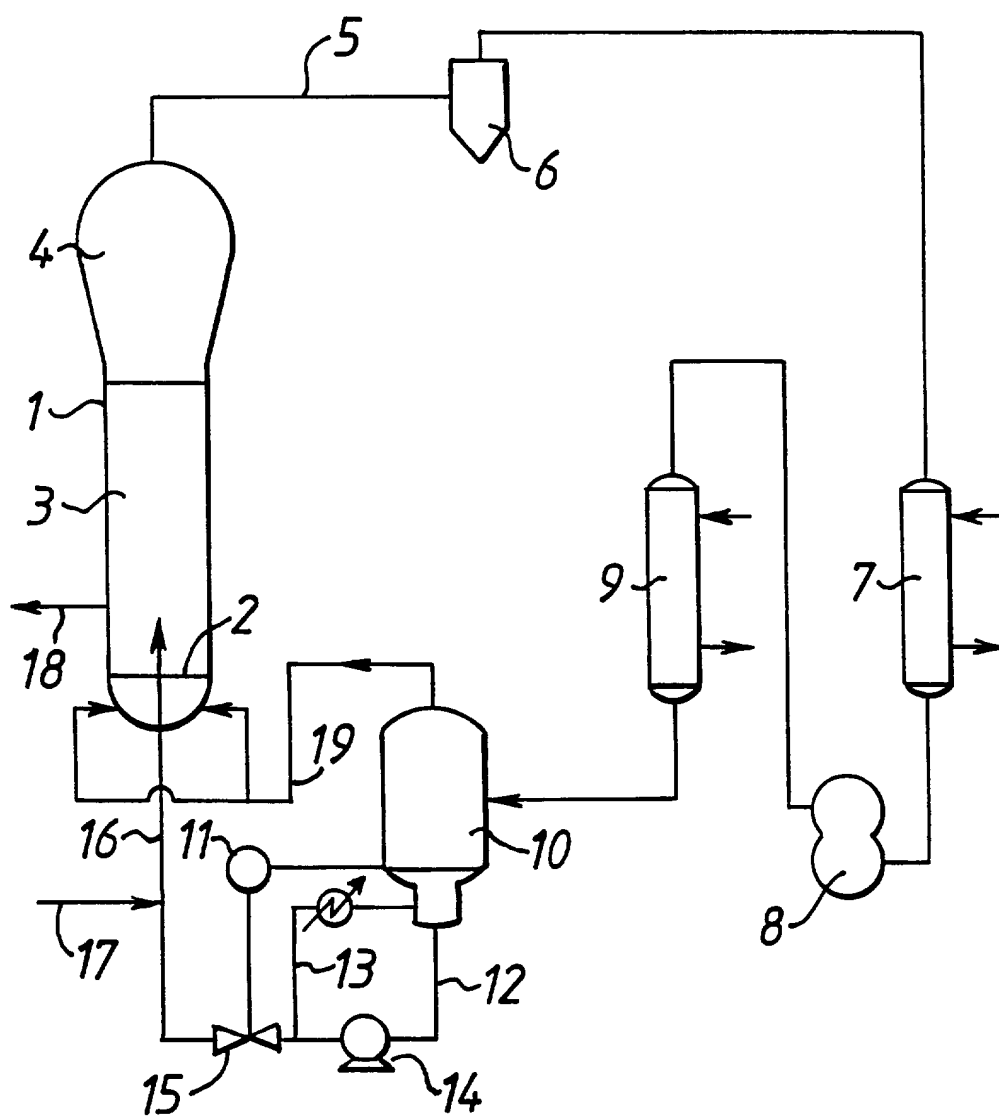


图 1