

# 公告本

申請日期	12.8.14
案 號	56111677
類 別	C08F 2/34

A4  
C4  
**422852**

(以上各欄由本局填註)

## 發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	聚合方法
	英 文	POLYMERISATION PROCESS
二、發明 人	姓 名	1. 派翠克·萊昂尼 2. 佛雷德里克·莫特爾
	國 籍	1. 英國      2. 法國
	住、居所	1. 法國普克貝爾埃耳·美麗陽光大道·葡萄藤地4號 2. 法國梭賽特拉斯比恩斯·藍山坡大道·吉諾范茲果園
三、申請人	姓 名 (名稱)	英商·BP 化學有限公司
	國 籍	英 國
	住、居所 (事務所)	英國倫敦芬斯堡廣場1號大不列顛宅
	代 表 人 姓 名	蘇珊 J. 戴伊

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

裝 訂 線

422852

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC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

歐洲 1996.8.13. 96430010.7

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

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

## 五、發明說明(1)

本發明係關於一種用於在一流化床反應器內之烯烴氣相聚合化的連續式方法。

用於烯烴在氣相中之同聚合化及共聚合化的方法在本技藝中係為習知。此等方法可藉由諸如將氣態單體引入一經攪拌及／或經流化之含有聚烯烴及一用於該聚合化之觸媒床中來進行。

在烯烴之流化床聚合化上，該聚合化係在一流化床反應器內進行，其中一聚合物粒子床係藉由一含有氣態反應單體之上升氣體流而維持在一流化狀態上。此一聚合化之起始通常係使用一由相似於所欲製造之聚合物的聚合物粒子所組成之床。在聚合化期間，新聚合物係藉由單體之催化聚合來產生，且聚合物產物被排出以將該床維持在或多或少為恆定之體積。一在工業上所欲之方法係使用一流化分配柵將流化氣體分佈至該床，並在氣體供應被切斷時作為一用於該床之載體。所生成之聚合物通常係經由一設在靠近流化分配柵之反應器下部的排出導管而由該反應器排出。該流化床係包含一成長中之聚合物粒子的床。此床係藉由源自於反應器基底之一流化氣體的連續上升氣流而維持在一流化狀態上。

烯烴之聚合化為一放熱反應，因而需提供裝置來移除聚合熱而冷卻該床。若不冷卻則該床之溫度將會上升，且例如該觸媒會變得不具活性或該床開始熔化。在烯烴之流化床聚合作用上，用以移除聚合熱的較佳方法為藉由供應一氣體至聚合反應器內，該氣體即為在一低於所欲聚合溫

(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 )

度之溫度下的流化氣體，令該氣體通過該流化床以導除聚合熱，將該氣體自反應器內移出，並藉由令其通過一外部熱交換器來冷卻該氣體，且使其再循環至該床。該循環氣體之溫度可在該熱交換器中被調整，俾以將該流化床維持在所欲之聚合溫度下。在此聚合化 $\alpha$ -烯烴的方法中，該循環氣體通常包含單體烯烴以及任擇地一諸如氬之惰性稀釋氣體及／或一諸如氬之氣態鏈轉移劑。因此，該循環氣體係用以將單體供應至該床，及用以將該床維持在所欲之溫度下。聚合反應所消耗掉之單體通常藉由將補充氣體添加至循環氣體流中來取代。

已知在前述型式之商業氣體流化床反應器中之生產速率（即由單位時間內反應器空間之單位體積所生成的聚合物重量所換算之時空產率(space time yield)）係受限於將熱移出該反應器之最高速率。將熱移出之速率可藉由諸如增加循環氣體之速率及／或降低再循環氣體之溫度及／或變化循環氣體之熱容量來增進。然而，有一個對可供用於商業實施之循環氣體之速率限制。超過此一限制，該床可能變得不安定或甚至在氣流中被掀離反應器，而導致循環線路之堵塞以及循環氣體壓縮機或鼓風機之損壞。在實際上，循環氣體可被冷卻的程度亦存有一限制。此主要由經濟考量來決定，且在實際上通常由當地可得之工業冷卻水的溫度來決定。若需要，可利用冷凍，但此會增加生產花費。

習知技術教示了數種用以增加循環氣流之熱移除容量

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(3)

的方法，例如藉由引入一揮發性液體。

EP 89691係關於一種用以增進在用於流化單體之聚合作用的連續氣體流化床方法上之時空產率的方法，該方法包括冷卻部分或全部之未反應流體，以生成一種由氣體及低於露點之夾帶液體所構成的兩相混合物，並將該兩相混合物再引入反應器中。EP 89691之發明說明書載述了循環氣流可被冷卻至低於露點的主要限制係在於氣體對液體之比例需被維持在一足以使該兩相流體混合物之液相保持在一夾帶或懸浮狀態的程度，直到該液體被蒸發，該說明書又載述在氣相中之液體量不應超過約20重量百分比，且較佳為不超過約10重量百分比，條件為該兩相循環流之速度需永遠足夠地高，俾使液相保持懸浮於氣體中，並在反應器內承載流化床。EP 89691另揭示藉由在可生成一兩相流體之條件下分別注入氣體及液體，是可能在反應器內之注入點處生成一兩相流體流的，但基於在冷卻後分離該氣相及液相所增加之不必要負擔及花費，此形式的操作中並無太多優點。

EP 173261係關於一種用以將一循環流引入流化床反應器的特殊方法，尤其是關於一種用以引入一含有如EP 89691中(同上)所述之一由氣體及夾帶液體所構成的兩相混合物之循環流的方法。

WO 94/25495中載述了一種流化床聚合化方法，其包含在存有一觸媒及反應條件下，令一含有單體之氣體流通過一流化床反應器，俾以生成聚合產物及一含有未反應單

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明( 4 )

體氣體之流體，壓縮並冷卻該流體，再使該流體與補充成份混合且令一氣及液相返回該反應器內；一種決定安定之操作條件的方法，其包含：(a)觀察在反應器內流化容積密度變化與在流化介質之組成物上的變化；以及(b)藉由變化該組成物來增加循環流之冷卻容量，而不超過在流化容積密度或表示其之參數變得不可逆的程度。

美國專利第5,436,304號係關於一種用以在一具有一流化床及一流化介質之氣相反應器內聚合化 $\alpha$ -烯烴的方法，其中該流化介質係用以控制該反應器之冷卻容量，且其中容積密度函數(Z)被維持在一等於或大於該容積密度函數的推算限值的數值上。

WO 94/28032，其係被納入於此作為參考資料，其係關於一種方法，其中循環氣體流被冷卻至一足以生成一液體及一氣體的溫度。藉由將該液體自該氣體中分離，並隨後將該液體直接地饋入流化床中，為藉由該液體之蒸發來冷卻該床而再引入該流化床聚合反應器的液體總量可被增加，藉此來促進冷卻程度，俾以獲致較高之生產力。離開該反應器頂部之循環氣體流含有可藉由一氣體旋風器而部分地移除的觸媒以及聚合物粒子(微粒)。該循環氣體流係藉由熱交換器而適當地冷卻。可觀察到因為循環氣體流中微粒的存在，而污染該(等)熱交換器。此種污染係不利於該(等)熱交換器之操作性，即其需時常被清理，而此種清理過程甚至需中斷該連續性方法。

現在發現一種改良方法，其中該(等)熱交換器可被連

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(5)

續地、有效地且有利地清除微粒。更發現到當使用此改良方法時，即無需在循環氣體流中使用一氣體旋風分離器，因而獲致一改良之方法最佳化並降低成本。

因此，依據本發明，其係提供一種用於烯烴單體之聚合化的連續氣體流化床方法，該烯烴單體係擇自於(a)乙烯(b)丙烯(c)由乙烯及丙烯所構成之混合物以及(d)一或多種與(a)、(b)或(c)相混合的 $\alpha$ -烯烴，以在一流化床反應器內生成一聚合物，該方法包含：

(0)連續地由該反應器卸出一氣體流，該氣體流包含未反應之烯烴單體並具有夾帶其內之觸媒及／或聚合物顆粒；

(1)在反應條件下及一聚合化觸媒的存在下，令該包含烯烴單體的氣體流連續地再循環經過一在該反應器內的流化床；

(2)藉由熱交換器將至少部分之由該反應器內所卸出的該氣體流冷卻至一凝出液體的溫度；

(3)由該氣體流中分離出至少部分之冷凝液體；

(4)將至少部分之該冷凝液體直接地引入該流化床中；

該方法之特徵在於：至少部分之該分離液體係在該熱交換器之前被再引入該循環氣體流內。

由反應器中所卸出的氣體循環流係包含未反應之氣體單體，及任擇地惰性烴類、諸如氮之惰性氣體、諸如氫之反應活化劑或緩和劑，以及夾帶之觸媒及／或聚合物顆粒(以

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

### 五、發明說明(6)

下以“微粒”來表示)。

該饋入反應器內的氣體循環流另包含足夠之補充單體，以取代在反應器中聚合化的單體。

依據本發明之方法係可適用於藉由一或多種烯烴(其中至少有一者為乙烯或丙烯)的聚合化而在氣相中製造聚烯烴。與乙烯及/或丙烯共同用於本發明之方法的較佳 $\alpha$ -烯烴為具有4至8個碳原子者。然而，若有需要，具有超過8個碳原子(例如9至18個碳原子者，諸如一共軛二烯)的少量 $\alpha$ -烯烴亦可被使用。因此，生成由乙烯或丙烯所組成之同聚物，抑或由乙烯及/或丙烯與一或多種 $C_4$ - $C_8$  $\alpha$ -烯烴所組成之同聚物是可能的。較佳之 $\alpha$ -烯烴為丁-1-烯、戊-1-烯、己-1-烯、4-甲基戊-1-烯、辛-1-烯及丁二烯。可與基本乙烯及/或丙烯單體進行共聚化，或作為 $C_4$ - $C_8$  $\alpha$ -烯烴共聚單體之部分取代物的較高級烯烴之例子為癸-1-烯及亞乙基降冰片烯。

當將該方法使用於乙烯或丙烯與 $\alpha$ -烯烴之共聚化時，乙烯或丙烯係存在作為該等單體之主要成份，較佳為以至少70%且更佳為以80%之單體/共聚單體總量的量存在。

依據本發明之方法可用以製備廣泛種類之聚合物產物，例如以由乙烯與丁-1-烯、4-甲基戊-1-烯或己-1-烯所構成之共聚物為基礎的線性低密度聚乙烯(LLDPE)，以及可為同聚聚乙烯或諸如由乙烯與一小部分諸如丁-1-烯、戊-1-烯、己-1-烯、4-甲基戊-1-烯之較高 $\alpha$ -烯烴所構成之共聚

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

水



## 五、發明說明 ( 7 )

物的高密度聚乙烯(HDPE)。

由氣體循環流中凝出的液體可為一諸如用作為生成LLDPE之共聚單體的丁-1-烯、己-1-烯及癸烯之可冷凝單體，或可為一諸如惰性烴類的惰性可冷凝液體，例如C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>烷類環烷類，特別是丁烷、戊烷或己烷。

重要的是，液體應在所使用之聚合化條件下蒸發在床中，以獲得所欲之冷卻效應，並避免在床中液體的實質累積。

該方法特別適用於在一介於0.5及6 MPa間之絕對壓力下，以及在一介於30 及130 間之溫度下聚合化烯烴。例如，對LLDPE之生成而言，溫度係適合在75至90°C之範圍內，而對於HDPE而言，溫度係依所使用之觸媒活性而通常在80至105°C間。

該聚合反應可被進行在一Ziegler-Natta型觸媒系統的存在下，該觸媒系統係由一實質地含有一過渡金屬化合物的固態觸媒以及一含有一金屬之有機化合物（即一諸如烷鋁化合物的有機金屬化物）的輔觸媒所組成。知悉高-活性觸媒系統已有數年，該系統可在一相對地短之時間內生成大量聚合物，因此使其可能避免一由聚合物中移除觸媒殘渣的步驟。此等高-活性觸媒通常包含一實質地由過渡金屬、鎂及鹵素原子所構成的固態觸媒。該方法亦適合與承載於二氧化矽上的茂金屬觸媒及Ziegler觸媒一同使用。亦可能使用一實質地由一藉著一熱處理來活化並與以一耐火性氧化物為主的顆粒狀基質相結合之鉻氧化物所構成的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(8)

高-活性觸媒。

如前所述者，在具有一觸媒輔助的前聚合作用階段期間，該觸媒可適於以一經預先製備的前聚合物粉末之型式被使用。該前聚合作用可藉由任何適當之方法來進行，例如在一液態烴稀釋液內，亦或一利用一批料方法、一半-連續方法或一連續方法之氣相中進行聚合作用。

較佳地，大致上所有的由反應器中卸出之氣體循環流皆被冷卻並分離。

在依據本發明之一較佳實施例中，該循環氣體流係被冷卻至一可凝出液體的溫度，且該氣體流被再引入該床之下，例如若使用一流化分配柵時可引入其下。部分之分離液體被直接地引入流化床中，較佳為位在或高於通過該流化床之氣體流大致達到該氣體流被卸出反應器之溫度的位點，同時該殘餘部分之分離液體係在熱交換器前被再引入循環氣體流中。

該循環氣體流係藉由熱交換器而冷卻至一使液體在該氣體循環流中被凝出的溫度。適合的熱交換器係為習知。現在，依據本發明，已可能在至少部分之分離冷凝液（來自於上述之步驟(3)）於被引入熱交換器前被再引入循環氣體流時，保持該(等)熱交換器之清潔。存在於循環氣體流之液體可避免微粒污染熱交換器。依據本發明之一較佳實施例顯示其特徵係在於：通過該(等)熱交換器之流體為一混合氣/液體流。在冷凝液在熱交換器前被引入循環氣體流處的速率為可使至少一些液體存在於該(等)熱交換器

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

## 五、發明說明(9)

的輸入口至輸出口之間。若有需要，該分離冷凝液可在其被引入該(等)熱交換器之前接受額外的冷卻，俾確保液體存在於該(等)熱交換器的輸入口至輸出口之間。本發明之此一特定態樣的另一優點在於：藉由在將該液體引入熱交換器之前將其冷卻，對於可能被包含在循環流內之觸媒或(前)聚合物而造成在熱交換器內之聚合化的任何傾向將可降低。

如解釋於前者，部分之微粒通常係藉由一氣體旋風器而自循環氣體流中移除。依據本發明之方法，縱使仍可使用一氣體旋風器，但較佳為不使用任何氣體旋風器。此係代表本發明之另一優點，因為供用於操作此方法的設備可大大地簡化。申請人意外地發現，即使在不存有任何氣體旋風器下，本方法之清潔能力係足以避免由諸如落在熱交換器之熱交換表面上的微粒所造成之熱交換器污染。較佳地，可能仍夾帶於循環氣體流內之微粒係在冷卻及分離源自於該氣體的液體之前與該分離液流共同被再引入流化床中。較佳地，該等微粒被再引入於懸浮在來自於氣/液體分離器之液流中的流化床內。

氣體循環流亦可包含供用於將觸媒、反應活化劑或緩和劑注入反應器的情性煙類。

用以取代被聚合反應所消耗之單體的補充性單體，例如乙烯，可在任何適當之處所被加至該循環氣流中。

諸如可作為用於生成LLDPE之共聚單體的可冷凝單體，例如丁烯、己-1-烯、4-甲基戊-1-烯及癸烯，抑或諸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

### 五、發明說明 (10)

如戊烷、異戊烷、丁烷及己烷的惰性可冷凝液體可呈液體而被引入。

可將諸如戊烷之惰性可冷凝液體注入介於熱交換器及分離器之間的氣體循環流內。對於LLDPE之製備而言，若需要，可在通過熱交換器之前將諸如丁-1-烯之共聚單體注入氣體循環流內。

用於分離液體的合適裝置為例如旋風分離器、可降低氣體流之速率以使分離作用生效的大型容器（分離鼓）、除霧型氣-液體分離器及諸如文氏滌氣機(venturi scrubbers)之液體滌氣機。

運用一除霧型氣-液體分離器係特別有利於本發明之方法。

運用一除霧型氣-液體分離器的另一優點係在於在該分離器內之壓力滴可較其他型式之分離器為低，藉此而促進整個過程的效率。

數個液體注入裝置可被用以將該分離液體及微粒引入流化床內。該等液體注入裝置係經設置以使得液體之局部濃度不會不利地影響該床之流化及產物的品質，並使得該液體由各液體注入裝置快速地分散並在該床中蒸發，俾移除來自於該放熱反應之聚合熱。以此方式，為冷卻而引入的液體量可更加接近於可被耐受而不干擾該床之流化特性的最大負載，因而提供了達成反應器生產力之增進程度的機會。

若需要，可利用設在該床內之不同高度處的液體注入

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 11 )

裝置而將液體及微粒引入流化床。此一技術可促進對共聚單體之納入的改良控制。對進入流化床之液體的控制計量對該床之溫度曲線提供了有用之額外控制，且在液體含有共聚單體的情形下，對該共聚單體之納入共聚物提供有用之控制。

較佳地，該液體注入裝置或多數液體注入裝置係設在流化床區域之較低部分，於該處，流化氣體流已大致達到該氣體流被卸出反應器的溫度，而引入流化床區域之較低部位。用於烯烴之氣體流化床聚合化的商業方法通常係在實質上恆溫之穩定狀態條件下操作。然而，雖然幾乎所有的流化床皆被維持在所欲之實質恆溫的聚合溫度下，但通常在該床緊鄰且高於冷卻氣體流引入該床之位置的區域存有一溫度梯度。此存有溫度梯度之區域的較低溫度限值為進入之冷卻氣體流的溫度，而上限為實質恆溫之床溫。在使用一流化分配柵的商業反應器中，此溫度梯度通常存在於該分配柵上方約15至30公分(處6至12吋)的一間層中。

為了獲致冷卻分離液體之最大效益，將液體注入裝置設於該床中此溫度梯度存在處(即在該床中已實質地達到離開反應器之液體流溫度的部位)之區域上方是較佳的。

將液體引入流化床之一點或多數點可為諸如流化分配柵上方約50至200公分處，更佳為50至70公分處。

實際上，在流化作用期間，可利用諸如位於反應器內或其壁上之熱偶，來首先決定流化床內之溫度曲線。隨後將液體之一引入點或多數點設於可確保該液體進入該床之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

水

### 五、發明說明 ( 12 )

一區域，在該區域中，返回氣體流已實質地到達由反應器所卸出之氣體循環流的溫度。

重要的是，需確保流化床內之溫度維持在一低於構成該床之聚烯烴的燒結(sintering)溫度之程度下。

將來自於分離器之氣體循環至該床，通常係進入反應器之底部。若使用一流化分配柵，此循環通常到達該分配柵下方之區域，且該分配柵促進氣體之均質分佈，以流化該床。應用一流化分配柵是所欲的。

流化床內之氣體速率需大於或等於該床之流化所需者。最低氣體速率通常約為6公分/秒，但本發明之方法係較佳為利用一在40至100且最佳為50至70公分/秒之範圍內的氣體速率來進行。

若有需要，可將觸媒或前聚合物與經分離之液體流一同引入流化床內。此技術可導致觸媒或前聚合物在該床內之良好分散性。

若有需要，可將諸如活化劑、輔觸媒等液態或可溶於液體之添加劑與冷凝液體流共同引入該床內。

當聚合物產物為一乙烯之同聚-或共聚物時，諸如用以取代在聚合作用時所消耗之乙烯的補充乙烯可在再引入該床前（例如若使用流化分配柵時，引入該分配柵下方）被有利地引入經分離之氣體流中。藉由將補充乙烯添加至經分離之氣體流，而不在分離前引入氣體循環流內，可增加由分離器中收回之液體量並改善生產力。

可令該分離液流在被引入流化床前，接受額外之冷卻

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明 ( 13 )

(例如利用冷凍技術)。此獲致一較單獨地藉由液體之蒸發效應(蒸發潛熱)所提供者更大的冷卻效應，藉此在該方法之生產力上提供進一步的增加潛力。該分離液流的冷卻可藉由使用適宜之冷卻裝置來達成，例如一位於分離器與反應器之間，或位於液體被移出與再引入分離器處之間的熱交換器或冷凍機。藉由在將液體再引入流化床前予以冷卻，對於可被包含於該液體流中之觸媒或前聚合物在引入該床前所造成之聚合作用的任何傾向，皆可被減少。

一用於將該液體引入流化床內的較佳設置方式為將多個液體注入裝置大致等距設置在流化床中引入液體之區域內。所使用之注入裝置數為可在各液體注入裝置處提供液體足夠之穿透性及分散性，以獲致該床內液體之良好分散性所需的數目。一較佳之液體注入裝置數為4。

若有需要，可藉由一適當地設置在反應器內之普通導管，而將來自於分離器之分離液體裝入各液體注入裝置中。此可藉由諸如一通過該反應器中心之導管來提供。

最好將該等液體注入裝置設置成可使其等大致垂直地伸入流化床內，但亦可設置成可使其等以一大致水平之方向由反應器之壁伸出。

可將液體引入該床內之速率係主要依該床中所欲之冷卻程度而定，而此又依該床所欲之生產速率而定。由用於烯烴聚合化之商業流化床聚合法所得的生產速率係如上述而依所使用之觸媒的活性及此等觸媒之動力學而定。因此，例如當使用具有極高活性之觸媒，且高生產速率係為

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

冰

### 五、發明說明 ( 14 )

所欲時，液體之添加速率將會較高。液體引入之典型速率可在諸如0.25至4.9，較佳為在0.3至4.9立方米液體／立方米流化床材料-小時的範圍內，甚或更高。對於“超活性”型傳統Ziegler觸媒而言（即以過渡性金屬、鹵化鎂及有機金屬輔觸媒為主者），液體添加之速率可在諸如0.5至1.5立方米液體／立方米流化床材料-小時之範圍內。

在本發明之方法中，液體：可被引入該床之氣體總量的重量比例可在諸如1:100至2:1之範圍內，較佳為在5:100至85:100之範圍內，最佳為在6:100至25:100之範圍內。氣體總量係指被送回反應器之流化床中的氣體，以及任何用以輔助液體注入裝置之操作的氣體，例如霧化氣體。該霧化氣體可適宜地為一諸如氮氣之惰性氣體，但較佳為補充性乙烯。

藉著此種方式將液體注入流化床內，任何存在於該液體中之觸媒可由在各液體注入裝置周圍之液體穿透的局部冷卻效應中獲益，其可避免過熱點及隨之而來的凝聚。

可使用任何其他適合之注入裝置來提供液體由此等裝置穿透及分散進入該床內。此等裝置係足以在該床內獲致一良好的液體分散性。

較佳之注入裝置為一噴嘴或多數噴嘴，其包括由氣體引發之霧化噴嘴（其中使用一氣體來輔助液體之注入），或僅供用於液體之噴灑型噴嘴。

適合的氣體-引發霧化噴嘴及僅供用於液體之噴灑型噴嘴係如WO 94/28032中所述者。



## 五、發明說明 ( 15 )

亦可適用於依據本發明之方法中的其他種類噴嘴為諸如超音波噴嘴。

該等液體注入裝置係適宜地為穿過反應器壁（或穿過該床之一支持柵）而伸入該床的噴嘴，且該噴嘴攜有一或更多個噴出口，以將液體傳輸至該床。

在本發明之方法中，獲致該床中液體之良好分散性及穿透性是重要的。獲致良好分散性及穿透性的重要因素為進入該床之液體的動量及方向、每單位床截面積之引入點數目，以及液體引入點之特殊設置方式。

較佳地，分離液體係作為一或多次僅含液體之噴射，抑或一或多次液及氣體之噴射，而經由一或多個噴射輸入口引入反應器內，在僅含液體之噴射的情形下，各噴射具有一為至少  $100 \times 10^3 \text{Kgs} \cdot \text{m}^{-2} \times \text{ms}^{-1}$  之水平動量通量，而在氣／液態噴射的情形下，則為  $200 \text{Kgs} \cdot \text{m}^{-2} \times \text{ms}^{-1}$ ，其中該水平動量通量係界定為噴射噴出之噴出口的每單位截面積中（平方米）在水平方向上之液體質量流速（公斤／秒），乘以該噴射速度（米／秒）的水平分量。

較佳地，各液態或液／氣態之動量通量為至少  $250 \times 10^3 \text{Kgs}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \times \text{ms}^{-1}$ ，且更佳為至少  $300 \times 10^3 \text{Kgs}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \times \text{ms}^{-1}$ 。最佳為利用一在  $300 \times 10^3$  至  $500 \times 10^3 \text{Kgs}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \times \text{ms}^{-1}$ 。在液態噴射由噴射噴出口呈一非水平方向噴出的情形下，該噴射速度之水平分量係由餘弦  $Q^\circ$  乘以實際噴射速度，其中  $Q^\circ$  為該噴射與水平面之夾角。

一或多個液／氣態噴射進入該床的運動方向係較佳為

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

### 五、發明說明 ( 16 )

大致呈水平。在一或多個噴出口以一非水平方向傳輸液／氣態噴射的情形下，較佳為使此等方向與水平面呈一不大於 $45^\circ$ 且更佳為不大於 $20^\circ$ 之夾角。

一或多個噴嘴係適當地各別配備有一或多個噴射輸出口。對於在床內獲致良好的液體分佈而言，噴嘴的數目以及該噴射輸出口的數目及分佈為重要的因素。若使用多數噴嘴，則其等係較佳為垂直地設置並水平地隔開且大致上相互等距。在此情形下，其等亦較佳為相互並與流化床之垂直壁等距隔開。每10平方米之床水平截面積中的噴嘴數目係較佳為在1至4之範圍內，而以在2至3之範圍內尤佳。當計算出之數目非為整數時，較佳為概算為一整數。各噴嘴內之噴射輸出口數目係較佳為在1至40之範圍內，而以在3至10之範圍內尤佳。在噴嘴含有超過一個噴射輸出口的情形下，該等噴射輸出口係較佳為環形地設置，並環繞噴嘴而相互等距。

各噴嘴可設有多數具有適當構形之輸出口。該等輸出口可包含諸如圓形孔、狹縫、橢圓體或其他適當構形。各噴嘴可包含各種構形之多數輸出口。

如前所指出者，液體噴射可僅由液體所構成，或包含一液／氣體混合物。此氣體可僅由該液體所攜帶，或可被用以霧化該液體，或用以提供推動該液體之驅動力。

現在，依據本發明之方法將以參照所附圖式之方式來敘述。

第1至3圖係概略地顯示依據本發明之方法。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

水

五、發明說明<sup>(17)</sup>

第1圖係描述一大致由反應器本體9所構成的氣相流化床反應器，該反應器本體9通常為具有一位於其基部之流化分配柵10的直立圓柱體。該反應器本體包含一流化床11以及一通常具有較該流化床為大之截面積的速度降低區12。

離開流化床反應器頂部之氣體反應混合物構成了氣體循環流，且通過管線13而到達第一熱交換器15及一壓縮機16。在該氣體循環流通過壓縮機16後，存有一第二熱交換器17，俾以移除壓縮熱以及將該循環流冷卻至一可形成冷凝物之溫度。

一旋風器(14)係設置在反應器頂部與第一熱交換器(位在管線13中)，俾以分離大部分微粒；隨後可令經移除之微粒適當地返回流化床。

可將該熱交換器或多數熱交換器設置於壓縮機16之上游或下游處。

在壓縮並冷卻至一可形成一冷凝物之溫度後，令所得之氣-液態混合物通至分離器18，而於該處移除液體。

令離開該分離器之氣體經管線19而循環至反應器9之底部。令該氣體通經流化分配柵10而至床中，藉此確保該床維持在一流化狀態。

令由分離器18中分離之液體通經管線20而至反應器9中。一唧筒21係適宜地位於管線20中。部分之此分離液體係通過管線24而在其被引入第二熱交換器之前被再引入循環氣體流中(管線13)。

## 五、發明說明(18)

觸媒或前聚合物係經由管線22而饋入分離液流內。

產物聚合物顆粒係經由管線23而自反應器內移出。

第2圖顯示用以實施本發明之方法的一替代設置方式。在此設置方式中，壓縮機16係位在由分離器18分離氣體循環流之後的管線19中。其優點在於：該壓縮機具有一降低量之氣體進行壓縮，且因而可獲致一較佳之製程最佳化及成本。一用於冷凝液體的額外冷卻裝置(25)係在唧筒(21)之後而適當地設在管線(20)內。

第2圖所示之設置方式係特別適用於利用流化床方法來更新既存之氣相聚合反應器時。

第3圖顯示用以實施本發明之方法的另一設置方式，其中壓縮機16再度被設在分離器18之後，但在第二熱交換器17之前的管線19中，該第二熱交換器17係位在經分離之氣體流中，而不位於該分離器之前。又一次，此設置方式獲致了一較佳之製程最佳化。一任擇之旋風器已被添加在管線13內。

#### 元件編號表

反應器本體9	流化分配柵10
流化床11	速度降低區12
管線13	旋風器14
第一熱交換器15	壓縮機16
第二熱交換器17	分離器18
管線19	管線20
唧筒21	管線22
管線23	管線24

## 五、發明說明(19)

### 圖示之簡單說明

第1圖係描述一氣相流化床反應器。

第2圖顯示用以實施本發明方法之另一可選擇的裝置。

第3圖顯示用以實施本發明方法之再一裝置。

(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： 聚合方法 )

本發明係提供一種用於烯烴單體之聚合化的連續氣體流化床方法，該烯烴單體係擇自於(a)乙烯、(b)丙烯、(c)由乙烯及丙烯所構成之混合物以及(d)一或多種與(a)、(b)或(c)相混合的 $\alpha$ -烯烴，以在一流化床反應器內生成一聚合物，該方法包含：

(0)連續地由該反應器卸出一氣體流，該氣體流包含未反應之烯烴單體並具有夾帶其內之觸媒及／或聚合物顆粒；

(1)在反應條件下及一聚合化觸媒的存在下，令該包含烯烴單體的氣體流連續地再循環經過一在該反應器內的流化床；

(2)藉由熱交換器將至少部分之由該反應器內所卸出的該氣體流冷卻至一凝出液體的溫度；

(3)由該氣體流中分離出至少部分之冷凝液體；

(4)將至少部分之該冷凝液體直接地引入該流化床中；

該方法之特徵在於：至少部分之分離液體係在該熱交換器之前被再引入該循環氣體流內。

## 英文發明摘要(發明之名稱： POLYMERISATION PROCESS )

The present invention provides a continuous gas fluidised bed process for the polymerisation of olefin monomer selected from (a) ethylene, (b) propylene, (c) mixtures of ethylene and propylene, and (d) one or more other alpha-olefins mixed with (a), (b) or (c), to produce a polymer in a fluidised bed reactor which process comprises:

- (0) continuously withdrawing from the reactor a gaseous stream comprising unreacted olefin monomer and having entrained therein catalyst and/or polymer particles;
  - (1) continuously recycling said gaseous stream comprising unreacted olefin monomer through a fluidised bed in said reactor in the presence of a polymerisation catalyst under reactive conditions;
  - (2) cooling by means of heat exchanger(s) at least part of said gaseous stream withdrawn from said reactor to a temperature at which liquid condenses out;
  - (3) separating at least part of the condensed liquid from the gaseous stream; and
  - (4) introducing at least part of the separated liquid directly into the fluidised bed,
- characterised in that at least part of the separated liquid is reintroduced into the recycle gaseous stream before said heat exchanger(s).

## 六、申請專利範圍

第86111677號專利再審查案申請專利範圍修正本

修正日期：89年01月

1. 一種用於烯烴單體之聚合化的連續氣體流化床方法，該烯烴單體係擇自於下列群組：(a) 乙烯、(b) 丙烯、(c) 由乙烯及丙烯所構成之混合物以及(d) 與一或多種其他 $\alpha$ -烯烴相混合的(a)、(b)或(c)，以在一流化床反應器內生成一聚合物，該方法包含下列步驟：

(a) 連續地由一流化床反應器卸出一氣體流，該氣體流包含未反應之烯烴單體並具有夾帶於其內之至少一種觸媒及/或聚合物顆粒；

(b) 在反應條件下及一聚合化觸媒的存在下，令該包含未反應之烯烴單體的氣體流經過該反應器內的一流化床連續地再循環；

(c) 藉由至少一熱交換器將至少部分之由該反應器內所卸出的氣體流冷卻至自該氣體流凝出液體的溫度；

(d) 由該氣體流中分離出至少部分之冷凝液體；並

(e) 將至少部分之經分離的液體直接地引入該流化床中，其中至少部分之經分離的液體在該至少一個熱交換器之前被再引入該循環氣體流內。

2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該經分離的液體係在位於或高於通過該流化床之氣體流已大致達到該氣體流被卸出反應器之溫度的位點處被引入該流化床內。

檢核委員明示，本案係以原申請專利範圍內容

## 六、申請專利範圍

3. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該經分離的液體係作為一或多次僅含液體之噴射，抑或一或多次液體及氣體之噴射，而經由一或多個噴射輸入口引入反應器內，在僅含液體之噴射的情形下，各噴射具有一為至少  $100 \times 10^3 \text{ Kgs}^{-1} \text{m}^{-2} \times \text{ms}^{-1}$  之水平動量通量，而在氣/液態噴射的情形下，則為  $200 \times 10^3 \text{ Kgs}^{-1} \text{m}^{-2} \times \text{ms}^{-1}$ ，其中該水平動量通量被界定為噴射噴出之噴出口的每單位截面積中(平方米)在水平方向上之液體質量流速(公斤/秒)，乘以該噴射速度(米/秒)的水平分量。

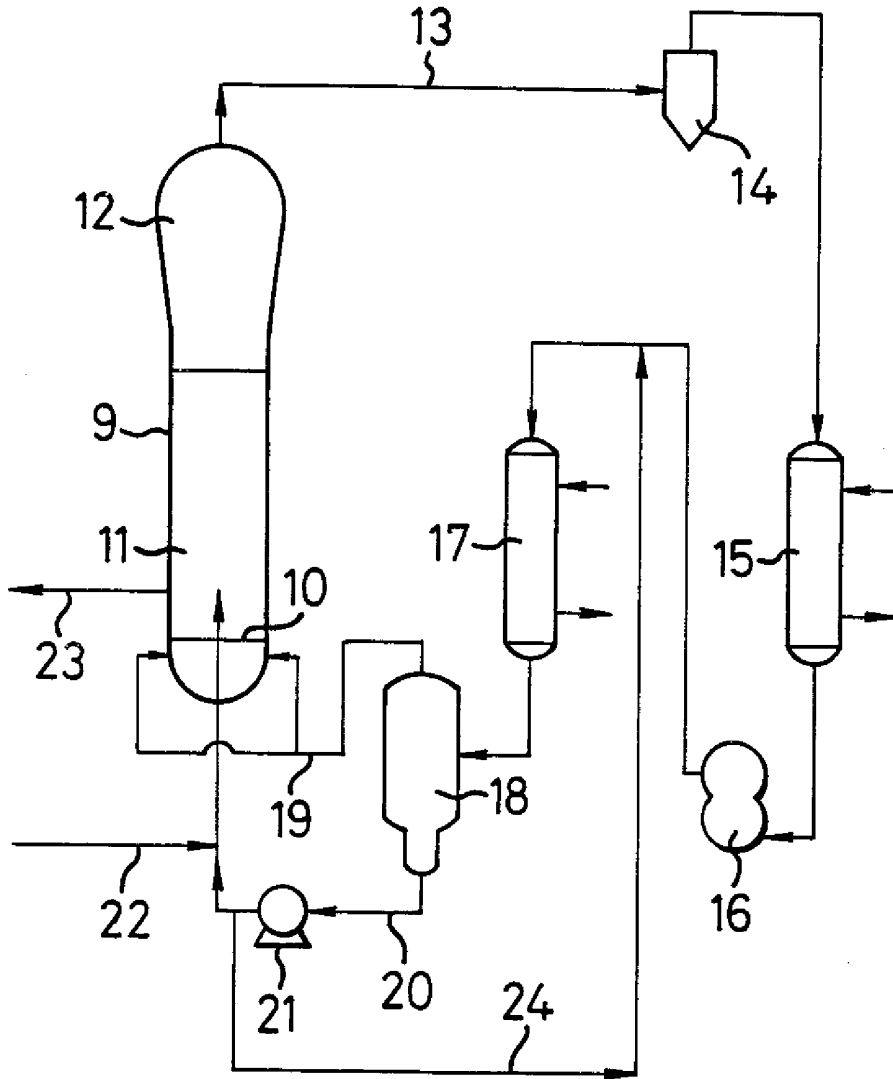
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂  
線

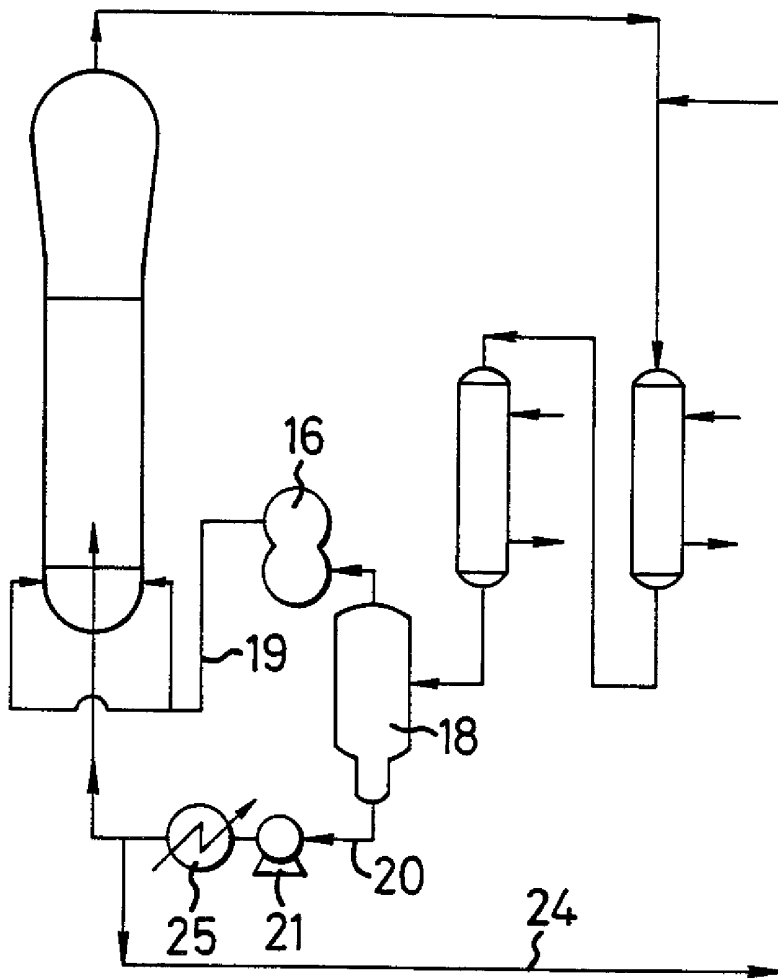


公告本

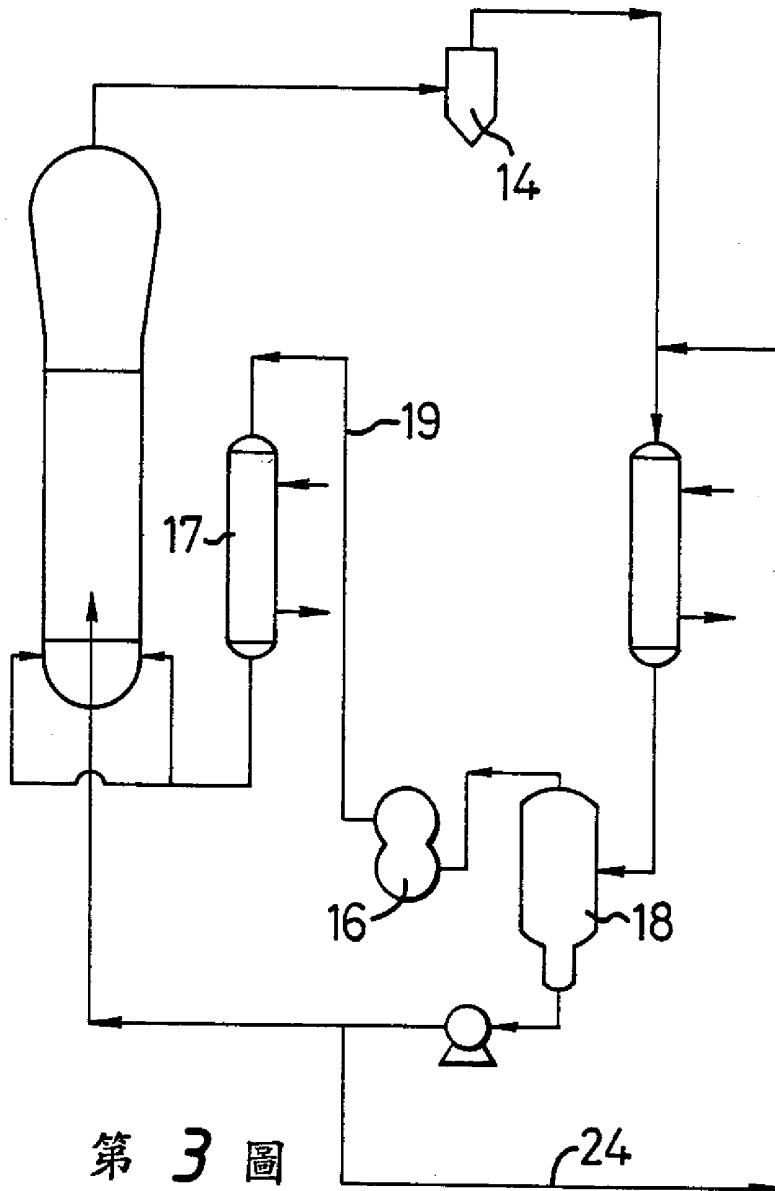
861116 T T



第 1 圖



第 2 圖



第 3 圖

## 六、申請專利範圍

第86111677號專利再審查案申請專利範圍修正本

修正日期：89年01月

1. 一種用於烯烴單體之聚合化的連續氣體流化床方法，該烯烴單體係擇自於下列群組：(a)乙烯、(b)丙烯、(c)由乙烯及丙烯所構成之混合物以及(d)與一或多種其他 $\alpha$ -烯烴相混合的(a)、(b)或(c)，以在一流化床反應器內生成一聚合物，該方法包含下列步驟：

(a)連續地由一流化床反應器卸出一氣體流，該氣體流包含未反應之烯烴單體並具有夾帶於其內之至少一種觸媒及/或聚合物顆粒；

(b)在反應條件下及一聚合化觸媒的存在下，令該包含未反應之烯烴單體的氣體流經過該反應器內的一流化床連續地再循環；

(c)藉由至少一熱交換器將至少部分之由該反應器內所卸出的氣體流冷卻至自該氣體流凝出液體的溫度；

(d)由該氣體流中分離出至少部分之冷凝液體；並

(e)將至少部分之經分離的液體直接地引入該流化床中，其中至少部分之經分離的液體在該至少一個熱交換器之前被再引入該循環氣體流內。

2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該經分離的液體係在位於或高於通過該流化床之氣體流已大致達到該氣體流被卸出反應器之溫度的位點處被引入該流化床內。

檢核委員明示，本案係以本局公告之內容為準