



УКРАЇНА

(19) UA (11) 51743 (13) C2

(51) B 01J 8/24, 19/26, B05B 1/14, 1/34,
B05D 1/26, B05B 7/04, C08F 10/00, 2/34МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ ОЛЕФІНІВ І РОЗПИЛЮВАЛЬНА ФОРСУНКА ДЛЯ РОЗПИЛЕННЯ РІДИНИ У ПСЕВДОЗРІДЖЕНОМУ ШАРІ

1

(21) 99052984
(22) 22 10 1997
(24) 16 12 2002
(86) PCT/GB97/02931, 22 10 1997
(31) 9622715 2
(32) 31 10 1996
(33) GB
(46) 16 12 2002, Бюл. № 12, 2002 р.
(72) Ньютон Дейвід, GB, Пауер Майкл Бернارد, GB
(73) БП КЕМІКЕЛЗ ЛІМІТЕД, GB
(56) Заявка UA 95104678, 15 08 2001
SU 1183187 A1, 07 10 1985
SU 761014 A1, 07 09 1980
EP 0173261 A2, 05 03 1986
US 4238453 A, 09 12 1980
US 3628734 A, 21 12 1971
(57) 1 Спосіб полімеризації олефінів в газовій фазі в реакторі з псевдозрідженим шаром мономера олефіну, вибраного з а) етилену, б) пропілену, в) сумішей етилену і пропілену і г) одного або кількох альфа-олефінів, змішаних з а), б) або в), шляхом безперервного прокачування через псевдозріджений шар реактора за присутності каталізатора при певних, забезпечуючих проходження реакції полімеризації умовах циркулюючого газоподібного потоку, що містить щонайменше деяку кількість етилену і/або пропілену, охолодження щонайменше частини газоподібного потоку, що відбирається з реактора, до температури, при якій відбувається конденсація рідини, відділення щонайменше частини сконденсованої рідини від газоподібного потоку і подача щонайменше частини відділеної рідини безпосередньо у псевдозріджений шар шляхом
а) підвищення тиску рідини,
б) подачі рідини, що має надлишковий тиск, на вхід у розпилювальну форсунку і
в) подачі рідини у псевдозріджений шар через вихідний отвір розпилювальної форсунки, в якій за допомогою розташованого у вихідному отворі механічного пристрою відбувається тонке розпилення рідини з наступним утворенням струменя тонко розпиленої рідини, який формується у зоні формування струменя вихідного отвору форсунки
2 Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що у ньому зона формування струменя розпиленої рі-

2

дини вихідного отвору розташована всередині розпилювальної форсунки
3 Спосіб за п. 1 або 2, який відрізняється тим, що у ньому струмінь тонко розпиленої рідини інжектують у псевдозріджений шар, по суті, в горизонтальному напрямку
4 Спосіб за будь-яким з пп. 1-3, який відрізняється тим, що у ньому в рідину до її проходження через механічний пристрій подають газ в кількості від 0,5 до 10 мас. % від загальної маси газу та рідини, що проходить через форсунку
5 Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що у ньому як каталізатор використовують активований металоценовий каталізатор на основі активованого металу перехідної групи
6 Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що у ньому реактор з псевдозрідженим шаром має множину розпилювальних форсунок
7 Спосіб інжекції рідини у псевдозріджений шар, який включає наступні стадії
а) підвищення тиску рідини,
б) подачу рідини, що має надлишковий тиск, на вхід у розпилювальну форсунку і
в) подачу рідини у псевдозріджений шар через вихідний отвір розпилювальної форсунки, у якій за допомогою розташованого в ній механічного пристрою відбувається тонке розпилення рідини з наступним утворенням струменя тонко розпиленої рідини, який формується у зоні формування струменя вихідного отвору форсунки
8 Розпилювальна форсунка для здійснення способу за п. 1, яка призначена для інжекції рідини у псевдозріджений шар і має
а) засоби для введення рідини, що перебуває під надлишковим тиском, і
б) формувач струменя розпиленої рідини з вихідним отвором, при цьому за вихідним отвором сформована зона формування струменя розпиленої рідини, яка відділяє вихідний отвір від псевдозрідженого шару, а прохідний переріз каналів для рідини вибрано за умови вільного проходження через них всіх дрібних часток, що містяться в відокремленій рідині, яка підлягає розпиленню
9 Розпилювальна форсунка за п. 8, яка відрізняється тим, що зона формування струменя розпи-

(13) C2

(11) 51743

(19) UA

леної рідини обмежена стінкою, яка є частиною корпусу форсунки або виконана у вигляді виступу корпусу форсунки чи закріплена у певному місці на корпусі форсунки

10 Розпилювальна форсунка за п 9, яка **відрізняється** тим, що стінка, що обмежує зону формування струменя, виконана у вигляді труби або плоского листа

11 Розпилювальна форсунка за будь-яким з пп 8-10, яка **відрізняється** тим, що розпилювальна форсунка розташована у псевдозрідженому шарі і має 2 - 4 вихідних отвори

12 Розпилювальна форсунка за будь-яким з пп 8-11, яка **відрізняється** тим, що вихідний отвір форсунки виконано у вигляді щилини еліптичної форми

13 Розпилювальна форсунка за будь-яким з пп 8-12, яка **відрізняється** тим, що розпилювальна форсунка має декілька вихідних отворів, об'єдна-

них у групи і розташованих за окружністю форсунки

14 Розпилювальна форсунка за п 13, яка **відрізняється** тим, що групи вихідних отворів складаються з декількох рядів отворів, розташованих за окружністю форсунки

15 Розпилювальна форсунка за п 13 або 14, яка **відрізняється** тим, що кожна група вихідних отворів сполучена окремою магістраллю з лінією подачі, яка має надлишковий тиск рідини

16 Розпилювальна форсунка за будь-яким з пп 8-15, яка **відрізняється** тим, що питома продуктивність розпилювальної форсунки складає від 9,5 до 70 м³ рідини/сек / м² площі поперечного перерізу вихідних отворів форсунки і визначається об'ємною витратою рідини (м³/сек) на одиницю площі поперечного перерізу (м²) вихідних отворів форсунки

Даний винахід відноситься до розпилювальної форсунки, призначеної для інжекції рідини у псевдозріджений шар у процесі безперервної полімеризації олефінів у газовій фазі, і, зокрема, до розпилювальної форсунки, дозволяючої забезпечити якісний контроль за процесом інжекції рідини у псевдозріджений шар

Способи гомополімеризації і співполімеризації олефінів у газовій фазі добре відомі в техніці. Такі способи засновані, наприклад, на подачі газоподібного мономера у перемішаний і/або псевдозріджений шар, що містить поліолефін і необхідний для полімеризації каталізатор

При полімеризації олефінів у псевдозрідженому шарі полімеризація здійснюється в реакторі з псевдозрідженим шаром, у якому шар часток полімеру підтримується у псевдозрідженому стані за допомогою висхідного потоку газу, що містить газоподібний, вступаючий в реакцію мономер. Для запуску такого процесу полімеризації використовується шар з одержаних перед цим часток полімеру, аналогічного підлягаючому одержанню полімеру. Під час полімеризації отриманий при каталітичній полімеризації мономера свіжий полімер виводиться для збереження більш або менш постійного обсягу псевдозрідженого шару. У промислових установках для полімеризації олефінів при формуванні псевдозрідженого шару використовується сітка, яка розподіляє зріджувальний газ, що подається у шар, і утворює при припиненні подачі зріджувального газу несучий шар основи. Отриманий полімер звичайно виводять з реактора відвідною магістраллю, розташованою в нижній частині реактора поруч з несучою псевдозріджений шар сіткою. Псевдозріджений шар являє собою шар часток полімеру, що ростуть. Цей шар утримується у псевдозрідженому стані безперервно потоком зріджувального газу, що проходить крізь нього знизу догори, який подається в реактор через його днище.

Полімеризація олефінів є екзотермічною реакцією і тому потребує використання пристроїв для

охолодження шару і відводу тепла, що виділяється при полімеризації. За відсутності такого охолодження температура шару підвищується, і частки полімеру починають плавитися. При полімеризації олефінів у псевдозрідженому шарі для відведення тепла, що виділяється при полімеризації, звичайно використовують газ, що подається у реактор, зріджувальний газ, який використовується для формування псевдозрідженого шару і температура якого нижче температури, необхідної для полімеризації, цей газ проходить крізь псевдозріджений шар і відбирає від нього тепло, що виділяється при полімеризації, після чого цей нагрітий газ виводиться з реактора і після охолодження в окремому теплообміннику знову подається у псевдозріджений шар реактора. Температуру циркулюючого газу можна регулювати в теплообміннику, підтримуючи температуру псевдозрідженого шару на необхідному для полімеризації рівні. При такому методі полімеризації альфа-олефінів у циркулюючому газі звичайно міститься мономерний олефін, можливо, наприклад, з розріджувальним газом, або газоподібним регулятором ступеня полімеризації, таким як водень. При цьому циркулюючий газ використовується для подачі мономера у псевдозріджений шар, для зрідження шару та для підтримання заданої температури шару. Для поповнення витраченої кількості мономерів, що містяться в газі, з яких у процесі полімеризації утворюються полімери, використовується свіжий газ, який додають до потоку циркулюючого газу в системі.

Відомо, що продуктивність промислової установки (тобто її вихід за одиницю часу на одиницю об'єму, виражений у вигляді ваги полімеру, отриманого на одиницю об'єму реактора за одиницю часу) з реактором із псевдозрідженим шаром зазначеного вище типу обмежена максимально можливою швидкістю, з якою з реактора можна відводити тепло, що виділяється в ньому в процесі полімеризації. Швидкість відведення тепла можна збільшити за рахунок, наприклад, збільшення швидкості циркулюючого газу і/або зниження тем-

ператури циркулюючого газу, і/або зміни теплоємності циркулюючого газу. Однак реально швидкість циркулюючого газу можна збільшити тільки до визначеної межі. При подальшому збільшенні швидкості псевдозріджений шар стає нестійким, а частки, що перебувають у шарі, можуть виноситися з реактора разом з потоком газу, забиваючи лінію циркуляції і виводячи з ладу встановлений у ній компресор або повітродувку. Реально також існують певні обмеження на ступінь можливого охолодження циркулюючого газу. Ці обмеження пов'язані в першу чергу з міркуваннями економічного порядку, і на практиці мінімально можлива температура циркулюючого газу залежить від температури води, яку у кожному конкретному випадку можна використовувати для промислового охолодження газу. Можливість використання з цією метою холодильних установок пов'язана з додатковими витратами. Таким чином, при промисловій полімеризації олефінів використання тільки одного охолодженого циркулюючого газу для відведення тепла, що виділяється при полімеризації у псевдозрідженому шарі, має певний недолік, який полягає в неможливості підвищити продуктивність реактора до максимально можливого рівня.

Нині відомі різні способи підвищення кількості тепла, що відводиться від псевдозрідженого шару, наприклад, за рахунок використання в системі циркуляції легкої рідини.

У GB 1415442 описано процес полімеризації винілхлориду у газовій фазі, проведений в реакторі з перемішаним або псевдозрідженим шаром за присутності щонайменше одного розріджувального газу з більш низькою, ніж у винілхлориду, температурою кипіння. У прикладі 1 цієї публікації описаний спосіб контролю температури полімеризації шляхом періодичного додавання рідкого винілхлориду у псевдозріджений шар полівинілхлориду. Рідкий винілхлорид, що потрапляє у шар, миттєво випаровується і відбирає тепло, що виділяється в шарі у процесі полімеризації.

В US 3625932 описаний спосіб полімеризації винілхлориду в багатоступінчастому реакторі з псевдозрідженими шарами з часток полівинілхлориду, зрідження яких здійснюється за допомогою мономера винілхлориду, що подається в реактор через його днище у газоподібному стані. Для охолодження кожного шару і відведення з нього тепла, що виділяється при полімеризації, використовується рідкий мономер винілхлориду, який у розпиленому вигляді під тарілками, на яких відбувається зрідження шарів, подається у потік зріджувального газу, що піднімається угору.

У FR 2215802 описана розпилювальна форсунка, виконана у вигляді поворотного клапана і призначена для подачі рідин, що перебувають у розпиленому вигляді, у псевдозріджений шар, наприклад, у зріджений газом шар, в якому відбувається полімеризація етиленоненасичених мономерів. Як рідину, що використовується для охолодження шару, можна використовувати рідкий полімеризований мономер або, при полімеризації етилену, рідкий насичений вуглеводень. Описана в цій публікації розпилювальна форсунка призначена для полімеризації у псевдозрідженому шарі винілхлориду.

У GB 1398965 запропоновано спосіб полімеризації у псевдозрідженому шарі етиленоненасичених мономерів, зокрема винілхлориду, з контролем теплового режиму процесу полімеризації інжекцією у шар рідкого мономера за допомогою одного або декількох розпилювальних сопел, висота яких складає від 0 до 75% висоти псевдозрідженого шару реактора.

В US 4390869 описаний спосіб багатоступінчастої гомо- і співполімеризації олефінів у газовій фазі, що проводиться в реакторах з перемішаним шаром, в реакторах з псевдозрідженим шаром, в реакторах з перемішаним псевдозрідженим шаром або в трубчастих реакторах. За цим способом полімер, отриманий у першій зоні полімеризації, суспендується в проміжній зоні у легко леткому рідкому вуглеводні, а отримана при цьому суспензія подається у другу зону полімеризації, в якій рідкий вуглеводень випаровується. З наведених у цій публікації прикладів 1-5 випливає, що газ з другої зони полімеризації надходить в охолодник (теплообмінник), в якому частина рідкого вуглеводню конденсується (із співмономером, якщо він використовується). Частина конденсату легкої рідини в рідкому вигляді подається в реактор, у якому він випаровується і відбирає за рахунок прихованої теплоти випаровування з псевдозрідженого шару тепло.

В EP 89691 запропоновано спосіб збільшення виходу за одиницю часу на одиницю об'єму при проведенні процесу безперервної полімеризації в газовій фазі у псевдозрідженому шарі рідких мономерів, заснований на охолодженні частини або всієї кількості рідин, що не вступили в реакцію, з утворенням двофазової суміші газу і винесеної ним рідини з температурою нижче точки роси та наступній подачі цієї двофазової суміші назад в реактор. В описі до EP 89691 стверджується, що основним обмеженням на ступінь охолодження циркулюючого потоку газу до температури, більш низької, ніж точка роси, є необхідність підтримання в суміші відношення газ/рідина на рівні, достатньому для того, щоб рідка фаза двофазової суміші до випаровування рідини залишалася в суміші у винесеному або у суспендованому стані, і що кількість рідини в газовій фазі не повинна перевищувати 20 мас %, більш прийнятне не повинна перевищувати 10 мас %, що дозволяє досягти такої швидкості циркулюючого двофазового потоку, якого досить для того, щоб рідка фаза завжди залишалася у суміші в суспендованому стані і щоб цей двофазовий потік мав змогу забезпечити формування в реакторі стійкого псевдозрідженого шару. В EP 89691 також йдеться про можливість формування усередині реактора в точці уприскування двофазового рідкого потоку шляхом окремої інжекції в реактор газу і рідини з параметрами, що забезпечують можливість утворення в реакторі двофазового потоку, і відзначається, що робота реактора в такому режимі має деяку перевагу, оскільки при цьому відпадає потреба у додаткових витратах на поділ двофазової суміші після її охолодження на газоподібну і рідку фази.

В EP 173261 запропоновано призначений для використання в реакторах пристрій для подачі циркулюючого потоку у псевдозріджений шар і, зок-

рема, пристрій для подачі у псевдозріджений шар циркулюючого потоку двофазової суміші газу та винесеної ним рідини, про яку говориться в EP 89891

У WO 94/25495 описаний спосіб полімеризації у псевдозрідженому шарі, що включає пропускання через реактор з псевдозрідженим шаром за присутності каталізатора при певних, необхідних для проходження реакції полімеризації умовах, газоподібного потоку з одержанням продукту полімеризації та утворенням потоку, що містить гази, які не вступили в реакцію і містять мономер, стискання і охолодження цього потоку, змішування цього потоку з вихідними компонентами і подачу газу та рідкої фази назад в реактор, а також описано метод створення умов стійкої роботи реактора, що включає а) контроль змін об'ємної щільності псевдозрідженого шару, що відбуваються в реакторі і пов'язані зі зміною складу псевдозріджуваного потоку, і б) збільшення охолоджувальної здатності циркулюючого потоку шляхом змінення його складу, не виходячи при цьому за рівень, при якому зменшення об'ємної щільності псевдозрідженого шару або зниження характеризуючого її параметра стає необоротним

В US 5436304 запропоновано спосіб газозфазової полімеризації альфа-олефінів в реакторі з псевдозрідженим шаром з використанням зріджувальної речовини, яка дозволяє контролювати охолоджувальну здатність реактора, причому у цьому способі показник (Z) фактичної об'ємної щільності підтримують на рівні, однаковому або більшому за показник розрахункової об'ємної щільності

У заявці WO 94/28032, що включена в даний опис як посилання, описаний спосіб безперервної газозфазової полімеризації у псевдозрідженому шарі з підвищеною продуктивністю, який включає охолодження потоку циркулюючого газу до температури, достатньої для утворення рідини і газу, відділення рідини від газу і подачу відділеної від газу рідини безпосередньо у псевдозріджений шар. Рідину можна інjectувати у псевдозріджений шар через одне або декілька встановлених у ньому сопел. Було встановлено, що використання в такому способі розпилювальної форсунки певної конструкції забезпечує більш ефективну подачу рідини у псевдозріджений шар і, як наслідок цього, за рахунок більш рівномірного розподілу рідини в зоні (зонах) розпилення створює можливість для більш ефективного контролю процесу охолодження псевдозрідженого шару. Ще однією перевагою запропонованого в цій заявці вирішення є зниження вимог до чистоти газу, який проходить через форсунку, та обумовлене цим істотне зниження експлуатаційних витрат

У даному винаході пропонується спосіб безперервної полімеризації в реакторі з псевдозрідженим шаром мономера олефіну, вибраного з а) етилену, б) пропілену, в) сумішей етилену і пропілену і г) одного або кількох альфа-олефінів, змішаних з а), б) або в), шляхом безперервної циркуляції через псевдозріджений шар реактора за присутності каталізатора при певних, забезпечуючих проходження реакції полімеризації, умовах газоподібного потоку, що містить щонайменше

деяку кількість етилену і/або пропілену, охолодження щонайменше частини газоподібного потоку, що відбирається з реактора, до температури, при якій відбувається конденсація рідини, відділення щонайменше частини рідини, що сконденсувалася, від газоподібного потоку і подача щонайменше частини відділеної рідини безпосередньо у псевдозріджений шар шляхом

а) підвищення тиску рідини,

б) подачі рідини, що має надлишковий тиск, на вхід у розпилювальну форсунку і

в) подачі рідини у псевдозріджений шар крізь вихідний отвір форсунки, у якому за допомогою розташованого у вихідному отворі механічного пристрою відбувається тонке розпилення рідини з утворенням струменя тонко розпиленої рідини, який формується у зоні формування струменя вихідного отвору форсунки

Було встановлено, що за відсутності зони формування розпиленого струменя рідина не проникає глибоко у псевдозріджений шар, а збирається навколо форсунки, в результаті чого в зоні розташування форсунки шар стає непсевдозрідженим. Тонкому розпиленню рідини і утворенню потоку розпиленої рідини перешкоджає наявність твердих часток у розташованій на виході з форсунки (або поруч з форсункою) зоні псевдозрідженого шару. Запропонована у винаході форсунка, в якій зона формування розпиленого струменя рідини екранована від псевдозрідженого шару, забезпечує необхідне тонке розпилення рідини і формування проникаючого у псевдозріджений шар струменя розпиленої рідини

Зону формування у форсунці розпиленого струменя рідини можна розташувати у вихідному отворі форсунки або в окремому виступаючому чи сполученому з форсункою і певним чином розташованому стосовно неї елементі

У зоні формування розпиленого струменя рідини є екранована ділянка, уздовж якої в процесі тонкого розпилення і формування струменя проходить розпилювана рідина. Зона формування розпиленого струменя рідини створена стінкою отвору, яка може бути виконана або безпосередньо у вихідному отворі форсунки, або у виступаючій частині форсунки, або в окремій відповідним чином розташованій і закріпленій на форсунці деталі. Для формування стінки такого отвору можна використовувати трубку або лист. При формуванні зони формування розпиленого струменя в трубці отвір трубки може мати круглу, прямокутну, квадратну, трикутну, шестикутну або еліптичну форму. Поперечний перетин трубки за її довжиною може бути і однаковим, і різним. За довжиною отвір у трубці може мати форму круглого циліндра, еліптичного циліндра, усеченого конуса, усеченої піраміди, еліпсоїда, форму поверхні, обкресленої частиною гіперболи, а також форму дзвона або розтруба. У напрямку плину рідини розмір поперечного перетину отвору трубки повинен поступово збільшуватися. При виконанні стінки отвору, що утворює зону формування розпиленого струменя рідини з листа, стінка отвору може бути і плоскою, і закругленою, а як лист може бути використаний плоский або зігнутий під кутом лист, лист, що має форму параболи чи лотка, або лист гвинтової чи

спіральної форми

Для оптимального формування струменя та його адекватного екранування від псевдозрідженого шару довжина зони формування розпиленого струменя повинна бути щонайменше 10мм, переважно щонайменше 25мм

Розпилювальну форсунку можна розмістити безпосередньо у псевдозрідженому шарі або в отворі стінки реактора таким чином, щоб вихідний отвір форсунки сполучався із псевдозрідженим шаром (підвідні магістралі форсунки більш прийнятно розташовувати поза реактором)

Розпилювальна форсунка може мати один або декілька вихідних отворів

При встановленні форсунки безпосередньо у псевдозрідженому шарі вона повинна мати переважно від 1 до 4 або, що більш прийнятно, від 2 до 4 вихідних отворів

Форсунка, встановлена в отворі стінки реактора, повинна переважно мати від 1 до 20 вихідних отворів. Профіль струменя розпиленої рідини в таких форсунках має більший кут розпилення і цим **відрізняється** від профілю струменя, створюваного форсунками, розташованими усередині псевдозрідженого шару, що може спричинити потребу збільшення кількості вихідних отворів і зменшення розміру їхнього поперечного перетину

Вихідний отвір (вихідні отвори) можна виконати у вигляді круглих отворів, щілин, еліптичних отворів або щілин чи у вигляді отворів або щілин будь-якої іншої відповідної форми. Більш прийнятними в цьому відношенні є вихідні отвори, виконані у вигляді щілин еліптичної форми

Виконані у вигляді щілин вихідні отвори форсунок звичайно мають ширину від 2,5 до 12мм і довжину від 8 до 50мм. Площа поперечного перетину у таких щілин складає від 26 до 580мм²

Круглі вихідні отвори мають діаметр від 5 до 25мм. Площа поперечного перетину у таких круглих вихідних отворів перебуває в межах від 19,6 до 491мм²

Важливо, щоб розмір вихідних отворів розпилювальної форсунки був достатньо великим для того, щоб кризь отвір могли проходити будь-які дрібні частки, що містяться в потоці відділеної від газу рідини

У форсунках з великою кількістю вихідних отворів ці отвори можна розташовувати в різних площинах, наприклад, декількома рядами за окружністю форсунки. Більш прийнятно в кожному ряду мати від 1 до 8, переважно від 1 до 4 вихідних отворів

Усі вихідні отвори більш прийнятно розташовувати на однаковій за окружністю відстані один від одного

При розташуванні вихідних отворів рядами за окружністю форсунки доцільно, щоб отвори сусідніх рядів були зміщені один щодо одного

Як механічний пристрій для тонкого розпилення рідини можна використовувати будь-який механічний пристрій, який вносить збурення в потік рідини, що проходить через нього, та забезпечує її тонке розпилення. Найбільш прийнятними є такі механічні пристрої, які формують струмінь широкого профілю з краплями однакового розміру. Як такого роду пристрої можна використовувати доб-

ре відомі механічні розпилювачі рідин, зокрема розпилювачі води (для гасіння вогню) і фарбопульти (для нанесення покриттів). Енергію, необхідну для тонкого розпилення рідини, можна одержати за рахунок падіння тиску рідини на виході з форсунок або ж від зовнішніх електричних чи механічних джерел потужності. До можливих для використання механічних пристроїв для тонкого розпилювання рідини відносяться, наприклад, вихрові форсунки або дефлектори, які створюють турбулентність у потоці рідини, що проходить через них, і утворюють на виході струмінь тонко розпиленої рідини, пристрої, у яких розпилення рідини здійснюється за рахунок ударної дії на неї, лопатеві пристрої та ультразвукові пристрої. Найбільш простий за конструкцією пристрій, що формує струмінь розпиленої рідини, складається з маючої однакової за довжиною форму циліндричної трубки з вихідним отвором, в який подається під надлишковим тиском розпилювана рідина, і вихідним отвором, через який з трубки витікає струмінь рідини. У міру віддалення від вихідного отвору струмінь рідини поступово розбивається на окремі краплі і перетворюється у струмінь розпиленої рідини. Такий простий за конструкцією пристрій можна використовувати як розпилювальну форсунку для здійснення запропонованого у даному винаході способу, вибравши при цьому відповідним чином розміри трубки та підбравши для одержання оптимальної структури розпиленого струменя потрібний тиск рідини на вході в трубку. Однак струмінь рідини, створюваний таким пристроєм, до утворення в ньому крапель рідини повинен пройти досить велику відстань, і тому сформований таким пристроєм струмінь розпиленої рідини не завжди буде мати необхідну для здійснення запропонованого у винаході способу структуру. Тому для одержання необхідного для здійснення запропонованого у винаході способу струменя розпиленої рідини у винаході окрім звичайної трубки більш прийнятно використовувати додатковий пристрій, зокрема, лопатки, розташовані в потоці рідини на шляху її прямування до вихідного отвору форсунки, або ж пристрій, який розпиляє струмінь рідини, що віддаряється об нього

Більш прийнятно, щоб струмінь розпиленої рідини, що витікає із зони формування струменя вихідного отвору форсунки, потрапляв у псевдозріджений шар безпосередньо над верхньою межею створюваного у шарі перепаду температури, дорівнюючого різниці між температурою зріджуваного газу, що надходить у шар, (температура потоку газу на вході в реактор) і температурою основної маси шару. Звичайно процес промислової газозфазової полімеризації олефінів у псевдозрідженому шарі проходить в сталому ізоермічному режимі. Однак хоча при роботі реактора у всій масі псевдозрідженого шару і підтримується необхідна для полімеризації постійна температура, у нижній ділянці шару практично завжди створюється деякий перепад температур. Цей перепад температур обумовлений тим, що використовуваний для зрідження шару циркулюючий в системі газ звичайно охолоджується до температури, значно більш низької, ніж температура основної маси шару. За таких умов та ділянка шару, що розташо-

вана безпосередньо над зоною подачі до нього потоку охолодженого перед цим зріджувального газу, охолоджується більш інтенсивно, ніж решта маси шару. Мінімальна температура в ділянці шару з перепадом температур дорівнює температурі потоку газу, що надходить у шар, а максимальна температура по суті дорівнює ізотермічній температурі шару (тобто температурі основної маси шару). У промислових реакторах з несучою псевдозріджений шар стілкою і висотою псевдозрідженого шару від 10 до 20 м зазначений перепад температур створюється в шарі, висота якого над стілкою складає приблизно від 15 до 30 см (від 6 до 12 дюймів).

Даний винахід передбачає можливість використання однієї або кількох розпилювальних форсунок, або встановлених безпосередньо усередині псевдозрідженого шару, або встановлених в отворах стінки реактора з виступаючими усередину реактора вихідними отворами.

Більш прийнятне для здійснення запропонованого у винаході способу полімеризації використовувати декілька розпилювальних форсунок, розташованих з певним кроком по суті рівномірно у псевдозрідженому шарі або рівномірно розташованих одна від одної за окружністю реактора у зоні подачі до нього розпилюваної у псевдозрідженому шарі рідини. Кількість форсунок визначається необхідною глибиною проникнення в шар розпилюваного кожною форсункою струменя рідини, створенням умов для рівномірного розподілу рідини у псевдозрідженому шарі. Переважно кількість форсунок складає від 1 до 8, більш прийнятно від 1 до 4, і найбільш прийнятно використовувати 4 розташовані в шарі форсунки або від 4 до 8 форсунок, встановлених на стінці реактора.

У кожен форсунку можна при необхідності подавати перебуваючу під надлишковим тиском відокремлену від газу рідину загальною розташованою всередині реактора підвідною магістраллю. Для цього зокрема можна використовувати трубу, що проходить знизу догори в центрі реактора.

Кожна розпилювальна форсунка може мати декілька вихідних отворів, об'єднаних у групи, розташованих за зовнішнім периметром форсунки і сполучені окремо із загальною магістраллю для подачі до них перебуваючої під надлишковим тиском рідини. Звичайно такі групи вихідних отворів розташовуються рядами за окружністю форсунки. Більш прийнятно усі вихідні отвори форсунки об'єднати у дві групи.

У більш прийнятному варіанті винаходу форсунка має дві групи вихідних отворів, розташованих із зміщенням один щодо одного. При цьому рідина, що витікає з отворів нижньої групи, не пересікається з рідиною, що витікає з отворів верхньої групи.

Більш прийнятно кожен групу вихідних отворів форсунки з'єднати з магістраллю, якою до форсунки під тиском подається розпилювана рідина окремими каналами, виконаними усередині форсунки. Подачу розпилюваної рідини до кожної групи вихідних отворів можна регулювати за допомогою відповідних клапанів. Наявність таких клапанів дозволяє регулювати загальну витрату розпилюваної форсункою рідини. При цьому можна також

подавати розпилювану рідину тільки, наприклад, до тієї групи вихідних отворів, які розташовані у верхній частині форсунки. Особливо важливо забезпечити регулювання кількості розпилюваної форсункою рідини на самому початку процесу полімеризації у псевдозрідженому шарі. Можливість зменшення або збільшення кількості рідини, що подається у псевдозріджений шар, дозволяє ефективніше і більш оперативно контролювати роботу псевдозрідженого шару.

Розпилювальні форсунки, використовувані у запропонованому в даному винаході способі, більш прийнятно розташовувати у псевдозрідженому шарі по суті вертикально, при цьому однак не виключається і можливість їх горизонтального розташування з встановленням у наскрізних отворах стінки реактора.

Витрата рідини, що подається в шар, залежить головним чином від потрібного ступеня охолодження шару, що у свою чергу залежить від його продуктивності. Продуктивність промислових реакторів для полімеризації олефінів у псевдозрідженому шарі залежить окрім іншого від активності використовуваного катализатора та від кінетики процесу каталізу. При використанні катализаторів, що мають дуже високу активність, та при великій продуктивності реактора витрата рідини, що подається у псевдозріджений шар, також повинна бути великою. Звичайно витрата рідини, що подається у псевдозріджений шар, складає від 0,1 до 4,9³ більш прийнятно від 0,3 до 4,9 м³ за годину на м³ матеріалу шару. При використанні звичайних "надакативних" катализаторів Цігlera (тобто катализаторів на основі металу перехідної групи, наприклад, магнію і металорганічного співкатализатора) витрата рідини, що подається у псевдозріджений шар, складає від 0,5 до 1,5 куб м за годину на куб м матеріалу шару. До катализаторів, що мають дуже високу активність, відносяться відомі катализатори на основі певних комплексів перехідних металів, наприклад, метапоцени, активовані, наприклад, лужними алюмоксанами. Використання таких катализаторів у процесах полімеризації супроводжується підвищеними швидкостями процесів теплообміну, що відбуваються у псевдозрідженому шарі, і тому при застосуванні таких катализаторів запропонований у даному винаході спосіб може виявитися особливо ефективним. Запропонований у даному винаході спосіб подачі рідини у псевдозріджений шар дозволяє уникнути утворення в реакторі точок перегріву, які звичайно виникають при завантаженні його свіжим, маючим високу активність катализатором. Катализатор при потребі можна подавати у шар в суспендованому або розчиненому вигляді разом з розпилюваною у шарі рідиною. При розпилюванні рідини у псевдозріджений шар катализатор, що міститься в рідині, потрапляє у зону місцевого охолодження шару, розташовану навколо форсунки, і не утворює у шарі точок перегріву, із-за яких звичайно потім відбувається спікання шару.

При полімеризації олефінів запропонованим у даному винаході способом дуже важливо забезпечити добре розсіювання і добре проникнення рідини у псевдозріджений шар. Проникнення і розсіювання рідини у псевдозрідженому шарі залежить

від кількості руху і напрямку струменя тонко розпилюваної у псевдозрідженому шарі рідини (від профілю струменя), кількості розпилювальних форсунок на одиницю площі поперечного перетину шару та від просторового розташування форсунок

Для надання струменю, що витікає з форсунки, необхідного профілю більш прийнятно стінки вихідного отвору форсунки у зоні формування струменя виконати скошеними. Зокрема, якщо стінки формуючої струмінь зони форсунки в горизонтальній площині псевдозрідженого шару виконати розбіжними під кутом 60° , то струмінь, що витікає з вихідного отвору форсунки, буде перекирвувати в горизонтальній площині шару кут, дорівнюючий приблизно 60°

Струмінь тонко розпиленої рідини більш прийнятно інjektувати у шар по суті в горизонтальному напрямку. При іншому напрямі струменя тонко розпиленої рідини, що витікає з вихідного отвору форсунки, кут між горизонтальною площиною і напрямком струменя більш прийнятно не повинен перевищувати 45° , найбільш прийнятно не повинен бути більшим за 20°

У зоні розпилення форсунки кількість рідини, що подається в шар, може складати від 16 до $656 \text{ м}^3/\text{год}$ / м^3 зони розпилення, а додаткова кількість рідини, що подається у псевдозріджений шар, може складати від 50 до $300 \text{ т}/\text{год}$

Більш прийнятно, щоб при зазначеній вище площі поперечного перетину вихідного отвору форсунки та при додатковій кількості рідини, що подається в шар, в межах від 50 до $300 \text{ т}/\text{год}$ питома продуктивність форсунки складала від 1,5 до 200 м^3 рідини/сек / м^2 площі вихідного отвору форсунки, більш прийнятно від 9,5 до 70 м^3 ріди-

ни/сек / м^2 площі вихідного отвору форсунки, при цьому питома продуктивність форсунки визначається об'ємною витратою рідини ($\text{у м}^3/\text{сек}$) на одиницю площі поперечного перетину (у м^2) вихідних отворів форсунки, крізь які витікає струмінь тонко розпиленої рідини

Перепад тиску у форсунці повинен бути достатнім для того, щоб усередину форсунки із псевдозрідженого шару не могли потрапити частки, що перебувають в ньому. Цей перепад тиску звичайно складає від 0,5 до 100 бар, більш прийнятно від 0,5 до 70 бар і найбільш прийнятно від 0,5 до 30 бар. Перепад тиску у форсунці є також засобом, що дозволяє регулювати витрату рідини у форсунці

Масова витрата рідини, що протікає через механічний пристрій, розташований у вихідному отворі (вихідних отворах) форсунки, визначається перепадом тиску на цьому механічному пристрої. Наведене нижче "Рівняння 1" дозволяє з досить високою точністю визначити вплив зміни перепаду тиску в механічному пристрої на зміну витрати рідини, що протікає через нього

$$m_2/m_1 = \sqrt{[\Delta P_2/\Delta P_1]}$$

де ΔP_1 означає перепад тиску в механічному пристрої при витраті рідини m_1 , а ΔP_2 означає перепад тиску в механічному пристрої при більшій витраті m_2 , тобто $m_2 > m_1$

Наведені в таблиці 1 дані щодо перепаду тиску та витрати рідини відносяться до звичайного механічного пристрою, у якому процес тонкого розпилювання рідини розпочинається при витраті рідини, дорівнюючій $0,4 \text{ м}^3/\text{год}$, і перепаді тиску, дорівнюючому 0,5 бар

Таблиця 1

Перепад тиску	Витрата рідини (щільність рідини = $620 \text{ кг}/\text{м}^3$)		Відношення витрати при тиску ΔP_2 до витрати, дорівнюючої 0,5 бар (коефіцієнт збільшення витрати)
	$\text{м}^3/\text{год}$	$\text{кг}/\text{год}$	
0,5	0,4	248	1,0
10	1,8	1116	4,5
30	3,12	1934	7,75
100	5,70	3532	14,14

Для збільшення витрати рідини, що протікає через механічний пристрій, перепад тиску в ньому необхідно збільшити відповідно до рівняння 1. Практично завжди доцільно мати можливість змінювати (тобто збільшувати або зменшувати) кількість рідини, що протікає через механічний пристрій. У механічному пристрої, про який йдеться в таблиці 1, для збільшення витрати (зміна коефіцієнта збільшення витрати від 1 до 14,24) необхідно змінити перепад тиску з 0,5 до 100 бар. Однак робота з великими перепадами тиску має певний недолік, пов'язаний з високими витратами при роботі при високих тисках, зокрема з вартістю насосного устаткування, необхідністю спорудження трубопроводів високого тиску та з запобіжними клапанами

Очевидно, що з економічних міркувань кількість розпилювальних форсунок, кількість наявних у кожній форсунці механічних пристроїв, а також

перепад тиску на цих пристроях повинні бути за можливості мінімальними, забезпечуючи при цьому одночасно одержання адекватного профілю струменя і можливість регулювання (за рахунок зміни тиску) витрати рідини, розпилюваної кожною форсункою

Було встановлено, що нижню межу перепаду тиску (0,5 бар) у звичайному механічному пристрої, при якій форсунка може працювати, можна збільшити, якщо в розпилювану рідину до її надходження в механічний пристрій форсунки додати незначну кількість газу (надалі така робота форсунок називається розпиленням газованої рідини)

Для нормальних умов роботи при розпиленні газованої рідини придатний механічний пристрій, розрахований на середній перепад тиску, наприклад, біля 30 бар, з можливим зниженням витрати при зменшенні перепаду тиску до величини, меншої за 0,5 бар. Такий режим роботи забезпечує

можливість адекватного регулювання кількості рідини, що подається у псевдозріджений шар, у перший момент формування шару, коли в шар необхідно подавати незначні кількості рідини, при яких працюючи з негазованою рідиною форсунка не розпиляє рідину, що протікає через неї

Як гази, які можна додавати до рідини при роботі форсунки з газованою рідиною, можна назвати газоподібні мономерні, що підлягають полімеризації, наприклад, етилен або пропілен, а також інертні гази, наприклад, азот або аргон

Більш прийнятно, щоб кількість газу, яким газують рідину, складала від 0,5 до 10 мас % від загальної ваги суміші газу та рідини, що протікає через форсунку

Звичайно тиск газу, яким газують рідину, перевищує тиск рідини на 1-5 бар

Більш прийнятно газ подавати в перебуваючу під надлишковим тиском рідину крізь невеличкі отвори в трубопроводі, який йде до форсунки, з утворенням у рідині пухирців газу. Пухирці газу, які проходять крізь вихідний отвір (вихідні отвори) форсунки під дією утворюваного в цьому отворі (цих отворах) перепаду тиску, розширюються і збільшують ступінь розпилення рідини

Форсунки, які використовуються в запропонованому в даному винаході способі, можна сполучити із системою аварійної продувки, наявність якої дозволяє уникнути забивання форсунки через попадання до неї часток із псевдозрідженого шару, що призвело б до перебоїв у подачі в шар перебуваючої під надлишковим тиском рідини. Для продування форсунок використовуються гази, які не чинять несприятливої дії на процес полімеризації. Як такі гази більш прийнятно використовувати газоподібні мономерні, що підлягають полімеризації, наприклад, етилен або пропілен, а також інертні гази, наприклад, азот або аргон

У газоподібному потоці циркулюючого газу, що відбирається з реактора, містяться газоподібні мономерні, які не вступили у реакцію, і необов'язково інертні вуглеводні, інертні гази, такі як азот, прискорювачі або уповільнювачі реакції, такі як водень, а також винесені з шару частки катализатора і/або полімеру

У потоці циркулюючого газу, що подається в реактор, додатково міститься достатня кількість свіжих мономерів, які повинні поповнювати кількість тих мономерів, з яких в реакторі утворилися полімери

Запропонований у даному винаході спосіб відноситься до одержання поліолефінів у газовій фазі полімеризацією одного або декількох олефінів, щонайменше одним з яких є етилен або пропілен. До альфа-олефінів, використовуваних у запропонованому у винаході способі, відносяться переважно альфа-олефіни, що містять від 3 до 8 атомів вуглецю. Однак при цьому за необхідності можна використовувати і незначні кількості альфа-олефінів з більшою кількістю атомів вуглецю, зокрема можна використовувати альфа-олефіни, що містять від 9 до 18 атомів вуглецю. Запропонований у винаході спосіб можна, таким чином, використовувати для одержання гомополімерів етилену або пропілену чи співполімерів етилену або пропілену з одним або кількома C_3-C_8 -альфа-

олефінами. До більш прийнятних альфа-олефінів відносяться бут-1-ен, пент-1-ен, гекс-1-ен, 4-метилпент-1-ен, окт-1-ен і бутадиєн. До вищих олефінів, які можуть співполімеризуватися з первинним мономером етилену чи пропілену, або до часткових заміників співмономера C_3-C_8 -альфа-олефінів відносяться дек-1-ен і етилденнорборнен

При співполімеризації запропонованим у винаході способом етилену або пропілену з вищими альфа-олефінами основним компонентом співполімеру є етилен або пропілен, кількість якого переважно складає як мінімум 70 мас %, більш прийнятно як мінімум 80 мас % від загальної маси мономерів/співмономерів

Запропонованим у даному винаході способом можна одержувати найрізноманітнішу полімерну продукцію, наприклад, лінійний поліетилен низької щільності (ЛПЕНЩ) на основі співполімерів етилену з бутаном, 4-метилпент-1-еном або гексеном і поліетилен високої щільності (ПЕВЩ), зокрема гомополіетилен або співполімери етилену з незначною кількістю співмономера вищого альфа-олефіну, наприклад, бутену, пент-1-ену, гекс-1-ену або 4-метилпент-1-ену

Рідина, яка конденсується з потоку циркулюючого газу, являє собою конденсований мономер, наприклад, бутен, гексен або октен, що використовується як співмономер для одержання ЛПЕНЩ, або інертну конденсовану рідину, наприклад, бутан, пентан або гексан

В описі під "конденсованим" газоподібним складом розуміється такий склад, що містить конденсовану речовину, у якій точка роси перевищує мінімальну температуру в контурі циркуляції

Важливо, щоб в умовах полімеризації процес випаровування в шарі тонко розпилюваної рідини мав можливість забезпечити необхідне охолодження шару і не супроводжувався істотним збільшенням кількості рідини, що міститься в шарі

Процес полімеризації олефінів запропонованим у винаході способом протікає при тиску від 0,6 до 6 МПа і при температурі від 30°C до 130°C. Так, зокрема, при одержанні ЛПЕНЩ температура полімеризації в залежності від активності використовуваного катализатора складає від 75°C до 90°C, а при одержанні ПЕВЩ – від 80°C до 105°C

Реакція полімеризації може проводитися за присутності каталітичної системи типу Цігlera-Натта, що складається з твердого катализатора, який по суті являє собою сполуку металу перехідної групи, і співкатализатора, який являє собою органічну сполуку металу (тобто металорганічну сполуку, наприклад, алкілалюмінієву сполуку). Відомі протягом ряду років високоактивні каталітичні системи, які можуть використовуватися для одержання великих кількостей полімеру протягом порівняно незначного відрізка часу, дозволяють відмовитися від проведення такої технологічної операції, як вилучення з полімеру залишків катализатора. Подібні високоактивні каталітичні системи звичайно містять твердий катализатор, до складу якого по суті входять атоми металу перехідної групи, магній і галоген. Можливе також використання високоактивного катализатора, що складається по суті з оксиду хрому, активованого тепловою обро-

бкою та пов'язаного з гранульованим носієм на основі вогнетривкого оксиду. Запропонований у винаході спосіб передбачає також можливість використання металоценових каталізаторів і каталізаторів Цігlera на носії з діоксиду кремнію.

Каталізатор можна використовувати у вигляді порошку форполімеру, отриманого заздалегідь при попередній полімеризації за допомогою описаного вище каталізатора. Попередню полімеризацію можна здійснювати будь-яким відомим методом, наприклад, проведенням періодичної, напівбезперервної або безперервної полімеризації в рідкому вуглеводневому розріджувачі або в газовій фазі.

У запропонованому способі по суті увесь потік циркулюючого газу, що відбирається з реактора, більш прийнятно охолоджують і увесь відділений від газу рідкий конденсат подають назад у псевдозріджений шар через форсунку (форсунки) у вигляді струменя тонко розпиленої рідини.

Охолодження потоку циркулюючого газу відбувається в теплообміннику або теплообмінниках, у яких газ охолоджується до температури конденсації рідини, що міститься в ньому. Як такі теплообмінники можна використовувати будь-які добре відомі спеціалістам теплообмінники.

У потоці циркулюючого газу, що відбирається з верхньої частини реактора, може міститися деяка кількість каталізатора і/або (дуже дрібних) часток полімеру, які при необхідності можна вилучати з потоку циркулюючого газу, пропускаючи його через відповідний циклон. Незначна кількість таких часток може залишитися в потоці циркулюючого газу, і після охолодження газу та відділення від нього рідини ці дрібні частки можна знову подати у псевдозріджений шар разом з відділеною від газу рідиною через розпилювальну форсунку (розпилювальні форсунки).

Аби уникнути засмічення форсунки (форсунк) дуже важливо, щоб розташований усередині вихідного отвору (отворів) механічний пристрій мав зазор, достатній для проходження через нього усіх дрібних часток, що містяться в потоці відділеної від газу рідини. Крім того, і вихідний(ні) отвір(и) форсунки(ок) повинен(ні) бути достатньо великим(и) для того, щоб через нього (них) разом із струменем розпиленої рідини у псевдозріджений шар могли потрапляти дрібні частки каталізатора чи полімеру, що містяться в рідині.

У циркулюючому потоці газу можуть також міститися інертні вуглеводні, які використовуються для подачі в реактор каталізатора і прискорювачів або уповільнювачів реакції полімеризації.

Свіжі мономери, наприклад, етилен, які необхідно подавати в реактор замість тих, що вступили у реакцію полімеризації, можна додавати у будь-якому зручному для цього місці в потік циркулюючого газу.

Точно так само у будь-якому зручному для цього місці в потік циркулюючого газу можна додавати і свіжі конденсовані співмономери, наприклад, бутен, гексен, 4-метилпент-1-ен і октен, які повинні заповнювати конденсовані співмономери, що вступили в реакцію полімеризації.

Для відділення рідини від потоку циркулюючого газу можна використовувати сепаратор.

Як такий сепаратор можна використовувати циклонні сепаратори, великі ємності, у яких в результаті зниження швидкості потоку газу відбувається відділення від газу конденсованої рідини (барабанні сепаратори), газорідніні сепаратори типу тумановловлювачів і газопромивні колони, наприклад, скрубери Вентурі. Спеціалістам у даній галузі техніки досить добре відомі всі сепаратори такого типу.

Найбільш прийнятними для використання в запропонованому у даному винаході способі є газорідніні сепаратори типу тумановловлювачів.

До сепарації в такому сепараторі потік циркулюючого газу більш прийнятно пропустити через циклонний сепаратор. У циклонному сепараторі від потоку циркулюючого газу, що виходить з реактора, відокремлюється велика частина дрібних часток каталізатора і полімеру, що містяться в ньому, полегшуючи цим процес наступної сепарації газу в тумановловлювачі і підвищуючи, за рахунок зниження можливості його засмічення, ефективність роботи всієї установки.

Ще однією перевагою застосування газорідного сепаратора типу тумановловлювача є можливість зниження порівняно із сепараторами інших типів перепаду тиску в сепараторі і підвищення за рахунок цього ефективності всього технологічного процесу.

Як такий сепаратор для здійснення запропонованого в даному винаході способу можна використовувати вертикальний газовий сепаратор марки "Peerless" (наприклад, типу DPV P8X), що випускається нині. У цьому сепараторі процес відділення рідини від газу відбувається за рахунок коалесценції крапель рідини на наявних у сепараторі перегородках. У нижній частині сепаратора є досить великий за розмірами резервуар, в якому збирається рідина. Наявність такого резервуара дозволяє регулювати витрату рідини, що відбирається із сепаратора. Сепаратори подібного типу мають дуже високу ефективність і забезпечують 100%-ну сепарацію конденсованої рідини, що міститься в потоці газу.

При необхідності у розташованому в нижній частині сепаратора резервуарі можна встановити спінчастий фільтр або інший відповідний пристрій, що дозволяє відфільтровувати відсепаровану рідину від усіх дрібних часток, що залишилися в ній. В іншому варіанті усі дрібні частки можна не вилучати з рідини, а залишити їх у ній у суспендованому стані, для цього можна, наприклад, або перемішувати рідину, що збирається в резервуарі (за допомогою механічної мішалки), або пропускати крізь неї потік газу, або постійно перекачувати за зовнішнім контуром, безперервно відбираючи рідину із сепаратора та повертаючи її до нього. Більш прийнятне частину рідини, що збирається в сепараторі, безперервно перекачувати через нього за замкнутою схемою за допомогою відповідного насоса. Доцільно забезпечити безперервну роботу насоса, для чого необхідно, щоб у замкнутій системі циркуляції постійно перебувала певна кількість рідини. Частину циркулюючої рідини можна подавати безпосередньо у псевдозріджений шар через спеціальний клапан, який у відкритому положенні з'єднує замкнутий контур циркуляції з тру-

бопроводом, що йде до розпилювальної форсунки (форсункам). Роботою клапана більш прийнятно управляти від датчика рівня, що дозволяє регулювати і підтримувати у певних межах рівень перебуваючої у сепараторі рідини.

Відділена в сепараторі від газу рідина подається у псевдозріджений шар через розпилювальну(і) форсунку(и), розташовану(и) над верхньою межею перепаду температур, що утворюється в реакторі, між тим місцем, у якому в реактор надходить зріджувальний газ, і рештою шару. Форсунки можна розташовувати в декількох точках у цій зоні псевдозрідженого шару в різних за висотою площинах. Форсунки розташовують таким чином, щоб концентрація рідини в окремих місцях шару не чинила негативної дії на зрідження шару або на якість одержуваного полімеру і одночасно забезпечувала б у місці встановлення форсунок швидке диспергування та випаровування рідини у масі шару з відбором тепла, що виділяється в ньому в процесі екзотермічної реакції полімеризації. При цьому кількість рідини, що подається в шар, можна постійно підтримувати на максимально необхідному для охолодження та допустимому щодо зрідження шару рівні, забезпечивши тим самим певне підвищення продуктивності реактора.

При необхідності розпилювальні форсунки, через які у псевдозріджений шар подається рідина, можна розташувати у шарі на різній висоті. Таке розташування форсунок дозволяє більш ефективно контролювати процес включення до складу полімеру співмономер. Регульована подача рідини у псевдозріджений шар через розпилювальні форсунки дозволяє додатково регулювати температурне поле шару й у тому випадку, коли в цій рідині міститься співмономер, забезпечує можливість для регулювання процесу включення цього співмономеру до складу одержуваного співполімеру.

Для досягнення максимального ефекту від охолодження шару відділеною в сепараторі від газу рідиною дуже важливо, щоб розпилювальні форсунки були розташовані вище зони створюваного в шарі перепаду температур, тобто у тій частині шару, температура якої по суті досягає температури потоку циркулюючого газу, що виходить з реактора.

Звичайно відстань від форсунок до несучої псевдозріджений шар сітки складає за висотою реактора від 20 до 200 см, більш прийнятне від 50 до 70 см.

На практиці спочатку до встановлення форсунок під час полімеризації за допомогою встановлених у або на стінках реактора термопар визначають профіль розподілу температури у псевдозрідженому шарі. Після цього в реакторі встановлюють розпилювальні форсунки, які повинні забезпечити подачу рідини у ту зону шару, в якій температура потоку циркулюючого газу, що повертається в реактор, по суті досягла температури потоку газу, що виходить з реактора.

Температура у псевдозрідженому шарі повинна підтримуватися на рівні нижче температури спікання поліолефіну, який міститься в шарі.

Циркулюючий газ в системі із сепаратора подається в шар звичайно через днище реактора.

При наявності в реакторі несучої псевдозріджений шар сітки газ звичайно подається під сітку, яка сприяє більш рівномірному розподілу газу в зріджуваному шарі. Використання реакторів з несучою псевдозріджений шар сіткою є більш прийнятним.

При проведенні полімеризації запропонованим у даному винаході способом швидкість газу у псевдозрідженому шарі повинна бути більшою за швидкість, при якій відбувається барботажа шару, або дорівнюючою їй. Мінімальна швидкість газу в реакторах з псевдозрідженим шаром звичайно складає від 6 до 12 см/сек, однак для полімеризації олефінів запропонованим у винаході способом швидкість газу повинна бути підвищена до 30-100 см/сек, або, що більш прийнятне, до 50-70 см/сек.

При необхідності через розпилювальні форсунки разом з відділеною від циркулюючого газу у сепараторі рідиною у псевдозріджений шар можна подавати різні рідкі або розчинні в рідині добавки, наприклад, прискорювачі реакції, співкаталізатори та інші добавки.

При одержанні запропонованим у даному винаході способом гомо- або співполімерів етилену свіжий етилен, який повинен поповнити витрату етилену, що вступив у реакцію полімеризації, доцільно подавати у потік циркулюючого газу, що пройшов через сепаратор, перед тим, як він знову потрапить у псевдозріджений шар (наприклад, у зону реактора, розташовану нижче несучої псевдозріджений шар сітки, якщо вона використовується).

Відділену в сепараторі від газу рідину до її подачі через форсунку(и) у псевдозріджений шар можна додатково охолодити (використовуючи, наприклад, для цього відповідне холодильне устаткування). Позитивний ефект, який досягається при такому попередньому охолодженні рідини перед її подачею через форсунку(и) у псевдозріджений шар, полягає в тому, що при цьому, незважаючи на наявність у потоці рідини каталізатора або форполімеру, процес полімеризації не розпочинається доти, доки рідина не потрапить у псевдозріджений шар.

До подачі рідини процес газофазової полімеризації у псевдозрідженому шарі запропонованим у даному винаході способом розпочинається із завантаження та формування в реакторі шару з часток здрібненого полімеру і наступного пропускання через цей шар потоку газу.

У даному винаході пропонується також спосіб інжекції рідини у псевдозріджений шар, який включає наступні стадії:

а) підвищення тиску рідини,

б) подачу рідини, що має надлишковий тиск, на вхід у розпилювальну форсунку і

в) подачу рідини у псевдозріджений шар через вихідний отвір розпилювальної форсунки, у якій за допомогою розташованого у вихідному отворі механічного пристрою відбувається тонке розпилення рідини з наступним утворенням струменя тонко розпиленої рідини, що формується в зоні формування струменя вихідного отвору форсунки.

У даному винаході пропонується також розпилювальна форсунка, призначена для інжекції рідини у псевдозріджений шар, яка містить

а) отвір для входу до неї рідини, перебуваючої під надлишковим тиском, і

б) отвір для виходу рідини,

і в якій є розташований у вихідному отворі механічний пристрій для тонкого розпилення рідини, а в її вихідному отворі є зона формування струменя розпиленої рідини

Особливості конструктивного виконання вихідного отвору форсунки, механічного пристрою і зони формування струменя описані вище

Конструкції різних варіантів виконання запропонованої у даному винаході розпилювальної форсунки також показані на фіг. 1-3 і 5-9

На фіг. 1 показана розпилювальна форсунка 1 з чотирма вихідними отворами 2, розташованими на однакових один від одного відстанях за окружністю головки 3. Вхідний отвір форсунки (не показано), через який до неї подається рідина, перебуваюча під надлишковим тиском, сполучається центральним каналом 4 з головкою 3 і виконаними в ній вихідними отворами 2 та зонами 5 формування струменя, пройшовши через які рідина потрапляє у псевдозріджений шар. У кожному вихідному отворі розташований механічний пристрій 6, призначений для тонкого розпилювання рідини

На фіг. 2 показана розпилювальна форсунка 1 з двома групами вихідних отворів 2 і

7, які зміщені один щодо одного і розташовані в різних за висотою форсунки площинах. Рідина подається у форсунку з магістралі 8 під надлишковим тиском, створюваним насосом 9. Рідина під надлишковим тиском подається до кожної групи вихідних отворів окремими магістралями 10 і 11. Подача рідини в кожну групу вихідних отворів форсунки контролюється клапанами 12 і 13. У кожному вихідному отворі є механічний пристрій 6 і зона 5 формування струменя

На фіг. 3 показана форсунка для розпилення газованої рідини. Ця форсунка 1 має вихідні отвори 2. Вхідний отвір (не показаний) для подачі у форсунку рідини, перебуваючої під надлишковим тиском, сполучається з центральним каналом 4. Газ, що подається в канал 14, проходить через отвори 15 у центральний канал і змішується з протікаючою через нього і перебуваючою під надлишковим тиском рідиною. У кожному вихідному отворі форсунки є механічний пристрій 6 і зона 5 формування струменя

На фіг. 4 показана технологічна схема запропонованого в даному винаході процесу полімеризації

На фіг. 4 показаний корпус 16 реактора для газофазової полімеризації у псевдозрідженому шарі, що виконаний у вигляді вертикального циліндра з розташованою у нижній частині несучою псевдозріджений шар сіткою 17. У корпусі 16 реактора формується псевдозріджений шар 18, над яким розташована зона 19 зниження швидкості з більшим, ніж у зоні розташування псевдозрідженого шару, поперечним перетином

Газоподібна реакційна суміш, що виходить з верхньої частини реактора із псевдозрідженим шаром, являє собою потік циркулюючого газу, який магістраллю 20 потрапляє у циклон 21, в якому від нього відокремлюється більша частина дрібних часток, що містяться в ньому. Відділені дрібні час-

тки можуть бути повернені у псевдозріджений шар. Потік циркулюючого газу, що пройшов через циклон, проходить перший теплообмінник 22 і потрапляє в компресор 23. Після стиснення у компресорі 23 газ надходить у другий теплообмінник 24, в якому відбувається його охолодження

Теплообмінник або теплообмінники можуть бути встановлені як до, так і після компресора 23

Після стиснення і охолодження до температури утворення конденсату суміш газу і рідини, що утворилася, проходить через сепаратор 25, в якому відбувається відділення рідини від газу

Газ, що не містить рідини, із сепаратора магістраллю 26 надходить у нижню зону реактора 16. Газ проходить через несучу псевдозріджений шар сітку 17, яка є в реакторі, і забезпечує утворення на ній псевдозрідженого шару

Відділена в сепараторі 25 від газу рідина подається магістраллю 27 до реактора 16 і потрапляє усередину реактора через запропоновану в даному винаході розпилювальну форсунку. При необхідності в магістралі 27 можна встановити насос 28

Каталізатор або форполімер подається в систему магістраллю 29 і потрапляє в реактор разом з потоком відділеної в сепараторі від газу рідини

Частки отриманого в реакторі полімеру виводяться з нього магістраллю 30

Найбільш простий шлях створення установки, схема якої показана на фіг. 4, полягає в модернізації існуючих реакторів для газофазової полімеризації у псевдозрідженому шарі

На фіг. 5, 6, 7, 8 і 9 показано декілька запропонованих у даному винаході розпилювальних форсунок (або їхніх окремих елементів), що мають різні характеристики

На фіг. 5 показано вертикальний поперечний перетин форсунки 40 у площині осі маючого круглий поперечний перетин каналу 41, у який під надлишковим тиском подається розпилювана рідина. Зона 42 формування струменя розпиленої рідини розташована усередині циліндричного корпусу 43. Кінець 44 каналу, по якому рідина потрапляє в зону формування струменя, виконаний у вигляді дифузора і має, якщо дивитися на нього з торця, еліптичну форму. Завдяки надлишковому тиску рідини, що надходить у форсунку, маючий відповідну геометрію вихідний кінець 44 каналу є по суті механічним пристроєм, утворюючим на виході з каналу струмінь рідини. Корпус 43, усередині якого розташована зона формування струменя рідини, служить екраном і створює умови для формування відповідного профілю струменя рідини, що рухається в горизонтальному напрямку, до її попадання через вихідний отвір 45 у псевдозріджений шар (не показаний)

На фіг. 6 показаний вертикальний поперечний перетин розпилювальної форсунки 46 у площині осі маючого круглий поперечний перетин каналу 47, в який під надлишковим тиском подається розпилювана рідина, із зоною 48 формування струменя розпиленої рідини, яка відділена від псевдозрідженого шару (не показаний) розташованим горизонтально плоским екраном 49. Кінець 50 каналу, по якому рідина потрапляє в зону формування струменя, виконаний у вигляді дифузора і

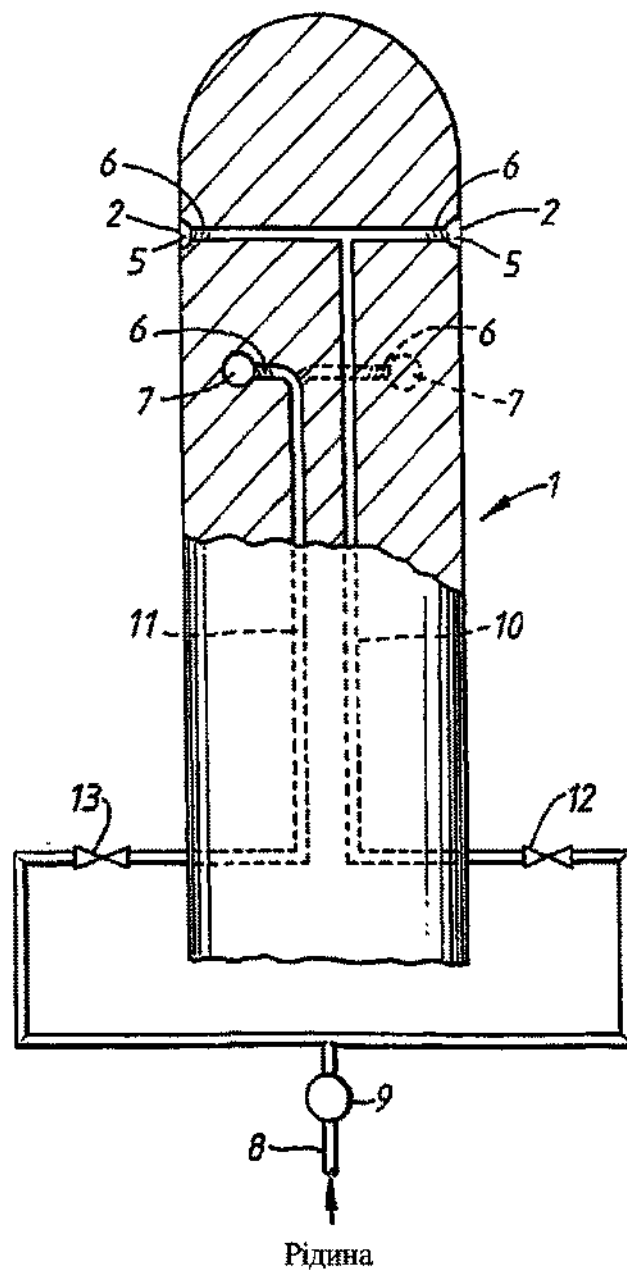
має, якщо дивитися на нього з торця, еліптичну форму. Завдяки надлишковому тиску рідини, що надходить у форсунку, маючий відповідну геометрію вихідний кінець 50 каналу є по суті механічним пристроєм, що утворює на виході з каналу струмінь рідини. Плоский екран 49, який відокремлює зону 48 формування струменя від псевдозрідженого шару, створює умови для формування відповідного профілю струменя рідини, що рухається в горизонтальному напрямку, до її попадання через вихідний отвір 51 у псевдозріджений шар.

На фіг 7 показано вертикальний поперечний перетин розпилювальної форсунки 52 у площині осі маючого круглий поперечний перетин каналу 53, в який під надлишковим тиском подається розпилювана рідина, із зоною 54 формування струменя розпиленої рідини, яка відділена від псевдозрідженого шару (не показаний) виконаним за одне ціле з корпусом форсунки штуцером 55 з маючим форму усіченого конуса внутрішнім отвором. Форсунка має систему перегородок 56, які формують турбулентний потік рідини. Утворення струменя рідини відбувається в отворі 57, що має відносно невеличкий діаметр, який з'єднує канал 53 із зоною 54 формування струменя розпиленої рідини. При надлишковому тиску рідини на вході у форсунку отвір 57, що має невеличкий діаметр, і система перегородок 56 є по суті механічним пристроєм, який створює струмінь рідини. Штуцер 55 служить екраном, який відокремлює зону 54 формування струменя від псевдозрідженого шару, і створює умови для формування відповідного профілю струменя рідини, що рухається в горизонтальному напрямку, до її попадання через вихідний отвір 58 у псевдозріджений шар.

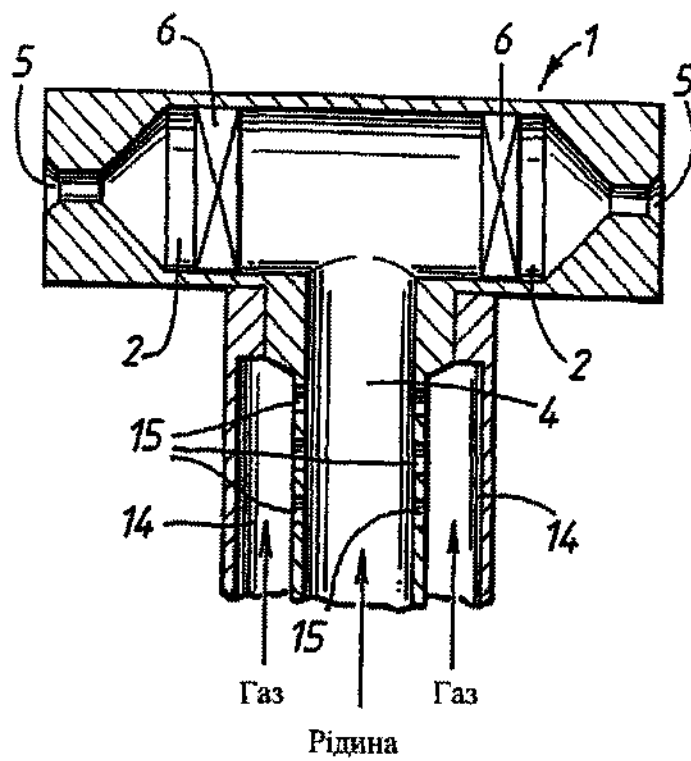
На фіг 8 показано вертикальний поперечний перетин розпилювальної форсунки 59 у площині

осі маючого круглий поперечний перетин каналу 60, в який під надлишковим тиском подається розпилювана рідина, із зоною 61 формування струменя розпиленої рідини, яка відділена від псевдозрідженого шару (не показаний) плоским горизонтальним екраном 62 та маючим закруглену стінку 64 елементом, виконаним за одне ціле з корпусом форсунки. Вертикальний струмінь рідини (не показаний) виходить з верхнього кінця 63 каналу 60 і розпиляється, вдаряючись об закруглену поверхню 64. Розпилений струмінь рідини потрапляє у відділену від псевдозрідженого шару екраном зону 61 формування відповідного профілю струменя розпиленої рідини, який остаточно формується до попадання струменя рідини, що рухається по суті у горизонтальному напрямку, у псевдозріджений шар.

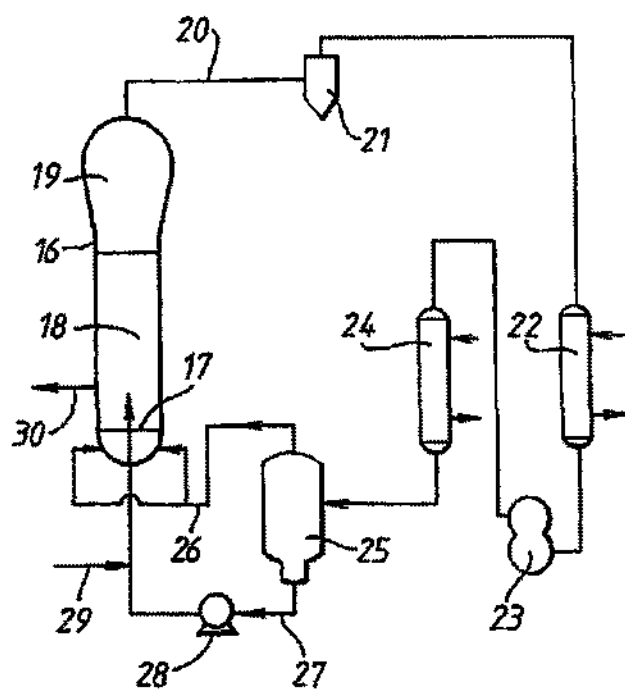
На фіг 9 показано вертикальний поперечний перетин розпилювальної форсунки 65 у площині осі маючого круглий поперечний перетин каналу 66, в який під надлишковим тиском подається розпилювана рідина, із зоною 67 формування струменя розпиленої рідини, яка відділена від псевдозрідженого шару (не показаний) розташованим горизонтально плоским екраном 68 і гвинтовим виступом 70 корпуса форсунки. Вертикальний струмінь рідини (не показаний) виходить з верхнього кінця 69 каналу 66 і розпиляється, вдаряючись частково об гвинтовий виступ 70 і частково об екран, формуючи струмінь рідини. Остаточно формування відповідного профілю струменя розпиленої рідини відбувається у відокремленій від псевдозрідженого шару екраном зоні 67 формування струменя, після проходження через яку струмінь розпиленої рідини рухається по суті в горизонтальному напрямку навколо гвинтового виступу 70 і потрапляє у псевдозріджений шар.



Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4

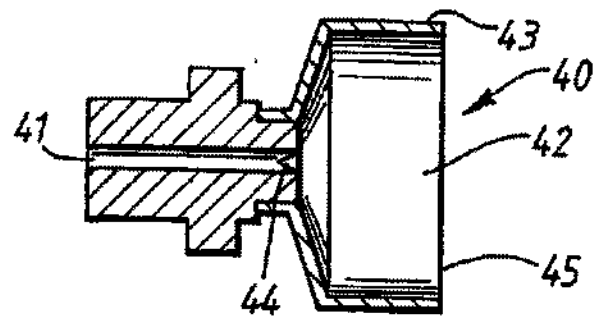


Fig. 5

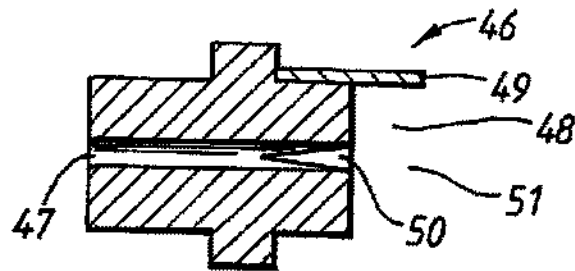


Fig. 6

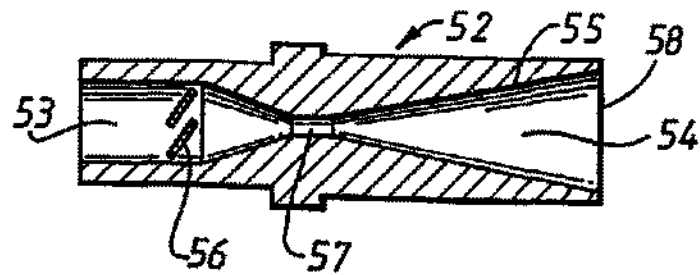


Fig. 7

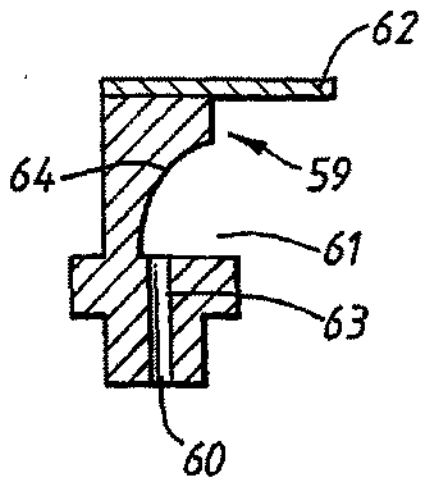


Fig. 8

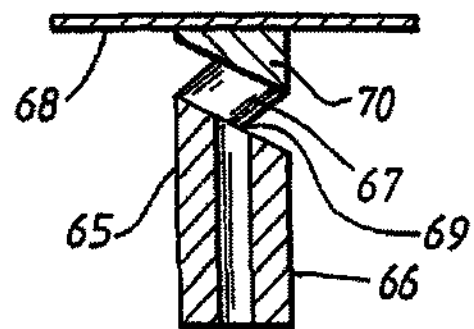


Fig. 9

ДП «Український інститут промислової власності» (Укрпатент)
вул. Сим'ї Хохлових, 15, м. Київ, 04119, Україна
(044) 456 – 20 – 90

ТОВ «Міжнародний науковий комітет»
вул. Артема, 77, м. Київ, 04050, Україна
(044) 216 – 32 – 71