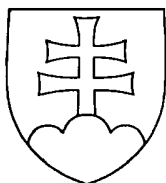


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19)

SK



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

**ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA
VYNÁLEZU**

- (22) Dátum podania: 27.03.97
(31) Číslo prioritnej prihlášky: 08/623 016
(32) Dátum priority: 28.03.96
(33) Krajina priority: US
(40) Dátum zverejnenia: 02.12.98
(86) Číslo PCT:

(21) Číslo dokumentu:

416-97

(13) Druh dokumentu: A3

(51) Int. Cl.⁶ :

G 01N 25/00

(71) Prihlasovateľ: Union Carbide Chemicals & Plastics Technology Corporation, Danbury, CT, US;

(72) Pôvodca vynálezu: Jacobsen Lance Lyle, Ing., Scott Depont, WV, US;
Lee Kiu Hee, Ing., Suoth Charleston, WV, US;
Parrish John Roberts, Ing., Cross Lanes, WV, US;

(54) Názov prihlášky vynálezu: **Spôsob riadenia polymerizácie v plynnej fáze v polymerizačnom reaktore s fluidným lôžkom**

(57) Anotácia:
Riadenie polymerizačného reaktora s plynou fázou sa realizuje pomocou riadeného nastavovania hodnôt indexu toku taveniny, reakčnej teploty a parciálneho tlaku reaktantu limitujúceho rýchlosť reakcie žiadaného produktu.

SPÔSOB RIADENIA POLYMERIZÁCIE V PLYNNEJ FÁZE V POLYMERIZAČNOM REAKTORE S FLUIDNÝM LÔŽKOM.

Oblasť techniky

Vynález sa týka spôsobu riadenia polymerizácie v polymerizačnom reaktore s fluidným lôžkom za účelom skrátenia doby a zníženia množstva prechodových operácií pri prechode z jedného typu produktu do iného alebo pri kontrolovaní výkyvov v ustálenom stave výroby.

Doterajší stav techniky

Technológia fluidného lôžka v polymerizačných reaktoroch v súčasnosti používaných môže byť prispôbená na produkciu širokej škály produktov. To platí obzvlášť pre výrobu polyetylénu. Nie je neobvyklé požadovať, aby jeden systém produkoval živice, ktoré môžu byť používané pri tvarovaní produktov vstrekaním, vyfukovaním alebo rotáciou, povliekaní drôtov, výrobe trubiek, hadíc a filmov. Technológia fluidného lôžka môže byť použitá pri výrobe širokej škály polyolefínových produktov, napríklad homopolymérov a kopolymérov polyetylénu, polypropylénu, alfa olefinov, obsahujúcich 4 až 12 atómov uhlíka, monoméru etylén-propylén-dién (EPDM), polybutadiénu, polyizoprénu a iných pryží. Všeobecne polymérne produkty vyrobené daným reaktorovým systémom využívajú rovnaké reaktanty, ale v rozdielnych pomeroch a pri odlišných teplotách. Každý z týchto vyrobených polymérnych produktov môže byť rôzneho druhu s radom rôznych vlastností. Každý druh polymérneho produktu má úzky rozsah vlastností, napríklad hustotu a index toku taveniny.

Doba, po ktorú je reaktor používaný na výrobu určitého typu polyméru, závisí na požiadavkách trhu na tento produkt. Niektoré produkty môžu byť vyrábané radu týždňov bez zmien. Iné produkty sa vyrábajú omnoho kratšiu dobu. Priemyslové reaktory však bohužiaľ potrebujú určitú dobu na nastavenie nových podmienok (napríklad teploty, reakčných tlakov a pomeru reaktantov), pri ktorej je vyrábaný produkt, ktorého vlastnosti sa stále menia, ale nemá požadované vlastnosti (napríklad index toku taveniny a hustotu) ani

predchádzajúceho, ani nového produktu. Nový produkt nemôže byť vyrábaný okamžite a vyžaduje určitú prechodnú dobu, než sa nastaví na nové, žiadané podmienky. Podobne reaktory pracujúce za fixných podmienok, to je v „ustálenom stave“, môžu ukazovať výchyľky, ktoré vedú k produkcii „neštandardných“ látok. Tieto neštandardné látky predstavujú ekonomické straty a je žiadúce ich tvorbu minimalizovať.

Všeobecne sú priemyslové riadiace systémy pre polymerizačné reaktory s fluidným lôžkom s plynovou fázou navrhované tak, aby umožňovali obsluhu riadiť reaktor tým, že umožňujú obsluhu výber požadovanej hodnoty indexu toku taveniny a hustoty. Korelácia medzi týmito faktormi je bežne známa obsluhu a odborníkom v odbore pre konkrétny typ reaktora a použitý katalyzátor.

V stave techniky je popísané množstvo metód, ako znížiť množstvá prechodného, neštandardného materiálu. Tieto metódy obvykle predstavujú nejakú kombináciu nastavenia automatických riadiacich prvkov prietoku/pomeru na nové hodnoty, buď na úroveň alebo nad konečné požadované hodnoty („nastavenie zmeny“ a „nadsadenie“, úplného odstránenia reaktorového plynu („vyfúknutia zásoby plynu“) zníženie úrovne katalyzátora („nízke lôžko“) a pridanie nereaktívneho plynu („prídavok dusíka“).

Patentový spis DE 4 241 530 popisuje použitie ukončovacieho plynu pre zastavenie polymerizačnej reakcie, odstránenie zásoby plynu pre túto reakciu z reaktora a opätovné vytvorenie zásoby plynu pre nový produkt. Táto metóda znižuje množstvo prechodného materiálu. Náklady spojené s odstránením starej zásoby plynu a vytvorením novej zásoby sú príliš vysoké pre komerčné prechody medzi veľmi podobnými druhmi. Preto sa väčšina prechodov medzi rôznymi druhmi rovnakého materiálu vykonáva nastavením reakčných podmienok.

McAuley a kolektív („Optimal Grade Transitions in a Gas Phase Polyethylene Reactor“ AIChE J., zväzok 38, číslo 10: 1992, strany 1564-1576) popisuje tri manuálne, na prácu náročné prechodové stratégie pre reaktory na

výrobu polyetylénu v plynnej fáze. Prvé je nastavenie riadiacich prvkov tak, že sa nadsadia hodnoty indexu toku taveniny a hustoty. Prívod vodíka a komonoméru je zvýšený, aby boli dosiahnuté stanovené vlastností. Skutočne požadované hodnoty nastavenia sú zadané, keď snímač indikuje, že je produkován žiadaný produkt. Druhá predstavuje zvýšenie teploty a manipuláciu s odvodušňovacím ventilom tak, aby došlo k posunutiu indexu toku taveniny vyrábaného produktu. Tretia je pokles úrovne katalyzátora nižšieho lôžka, zatiaľ čo doba zádrže živice sa udržiava konštantná, aby sa znížila produkcia neštandardných produktov.

Debling a kol. "Dynamic Modeling of Product Grade Transitions for Olefin Polymerization Processes", AIChE J., zväzok 40, číslo 3: 1994, strany 506-520) porovnáva vykonávanie prechodu rôznych typov polyetylénových reaktorov. Článok pojednáva o siedmich oddelených manuálnych prechodových pracovne náročných stratégiách: (1) nastavenie konečnej cieľovej zmeny; (2) vyfúknutie zásoby plynu a jednoduché nastavenie zmeny; (3) nízke lôžko a jednoduché nastavenie zmeny; (4) vyfúknutie zásoby plynu a nadsadenie zmenených hodnôt indexu toku taveniny a hustoty; (5) nízke lôžko, vyfúknutie zásoby plynu a nadsadenie zmenených hodnôt; (6) nízke lôžko a nadsadenie zmenených hodnôt ; a (7) vyfúknutie zásoby plynu, nadsadenie a prídavok dusíka.

I napriek týmto širokým možnostiam dosiahnuteľných postupov zostáva potreba a požiadavka redukovať množstvo neštandardných látok produkováných počas prechodu k novému druhu produktu alebo počas výroby za ustáleného stavu.

Podstata vynálezu

Úlohou vynálezu je poskytnúť metódu redukcie množstva neštandardných látok produkováných počas prechodu medzi druhmi alebo počas výroby za ustáleného stavu.

Ďalšou úlohou vynálezu je poskytnúť metódu redukcie doby prechodu a objemu materiálov tvorených pri prechode od jedného polymérneho produktu k druhému produktu podobného chemického zloženia ale odlišných vlastností.

V súlade s týmito a inými úlohami vynálezu, ktoré sú ďalej ozrejmene, je spôsob podľa vynálezu možný použiť v reaktore s nastaviteľnými hodnotami indexu toku taveniny, reakčnej teploty, parciálnych tlakov reaktantov a úrovne katalyzátora v reaktore produkujúcom polymérny produkt vo fluidnom lôžku katalyzátora pri prechode od prvého produktu vyrábaného pri prvej teplote a prvom súbore podmienok k druhému produktu vyrábanému pri druhej teplote a súbore podmienok, či už pri prechode medzi produktami alebo počas výroby špecifického produktu za ustáleného stavu vykazujúceho „štandardné“ výchyľky, a zahrňuje tieto kroky:

a) porovnanie prvej a druhej reakčnej teploty, zmenu nastavenia reakčnej teploty produktu na reakčnú teplotu druhého produktu, pokiaľ je reakčná teplota druhého produktu nižšia ako reakčná teplota prvého produktu,

b) nastavenie zvoleného indexu toku taveniny, ktorý je buď o 0 až 150% vyšší, alebo o 0 až 70% nižší, než požadovaná hodnota indexu toku taveniny druhého produktu,

c) nastavenie zvolenej reakčnej teploty, ktorá je 1 až 15 °C nad žiadanou reakčnou teplotou druhého produktu, pokiaľ je hodnota indexu toku taveniny druhého produktu vyššia než hodnota indexu toku taveniny prvého produktu, alebo 1 až 15 °C pod skutočnou reakčnou teplotou druhého produktu, pokiaľ je index toku taveniny druhého produktu nižší, než index toku taveniny prvého produktu,

d) nastavenie parciálneho tlaku reaktantu limitujúceho rýchlosť reakcie, ktorý je: o 1 až 25 psig (6,9 až 172,4kPa) buď pod parciálnym tlakom reaktantu limitujúceho rýchlosť tvorby prvého produktu, ak je hodnota indexu toku taveniny druhého produktu vyššia než hodnota indexu toku taveniny prvého produktu, alebo nad parciálnym tlakom reaktantu limitujúceho rýchlosť tvorby

prvého produktu, ak je hodnota indexu toku taveniny druhého produktu nižšia ako hodnota indexu toku taveniny prvého produktu;

e) udržovanie takto nastavených hodnôt indexu toku taveniny, teploty a parciálneho tlaku reaktantu limitujúceho rýchlosť reakcie, pokiaľ uvedený polymerizačný produkt nevykazuje priemerný index toku taveniny a priemernú hodnotu hustoty produktu v prijateľnom rozmedzí požadovaných hodnôt indexu toku taveniny druhého produktu a hustoty druhého produktu;

f) zmenu uvedeného nastavenia indexu toku taveniny na požadovanú hodnotu indexu taveniny druhého produktu;

g) zmenu nastavenia uvedenej reakčnej teploty produktu na hodnotu, ktorá je:

(i) o 0 až 15 °C nad uvedenou požadovanou hodnotou reakčnej teploty druhého produktu, ak je hodnota indexu toku taveniny druhého produktu vyššia ako hodnota indexu toku taveniny prvého produktu, alebo

(ii) o 0 až 15°C pod uvedenou požadovanou hodnotou reakčnej teploty druhého produktu, ak je hodnota indexu toku taveniny druhého produktu nižšia ako hodnota indexu toku taveniny prvého produktu;

(h) zmenu uvedeného nastavenia parciálneho tlaku limitujúceho reakčnú rýchlosť na hodnotu, ktorá je:

(i) o 0 až 25 psig (0 až 172,4 kPa) buď pod parciálnym tlakom limitujúcim rýchlosť reakcie druhého produktu, ak je hodnota druhého indexu toku taveniny vyššia než hodnota prvého indexu toku taveniny, alebo

(ii) o 0 až 25 psig (o až 172,4 kPa) nad parciálnym tlakom limitujúcim rýchlosť reakcie druhého produktu, ak je hodnota druhého indexu toku taveniny nižšia ako hodnota prvého indexu toku taveniny; a

(i) zmenu nastavenia hodnôt reakčnej teploty a parciálneho tlaku reaktantu limitujúceho rýchlosť reakcie na žiadanú hodnotu reakčnej teploty

druhého produktu a hodnotu parciálneho tlaku druhého reaktantu limitujúceho rýchlosť reakcie, ak reakčný produkt vykazuje priemernú hodnotu indexu toku taveniny v prijateľnom rozmedzí hodnôt indexu toku taveniny druhého produktu.

Spôsobom podľa vynálezu sa doba prechodu skráti a množstvá neštandardného materiálu produkovaného počas prechodového obdobia sa znížia pomocou riadeného nastavenia reakčnej teploty a nastavenia tlaku monoméru limitujúceho rýchlosť reakcie. Riadiaci systém môže ďalej redukovať dobu prechodu vykonaním opatrení pre odstránenie vodíka v reakčnom plyne. Spôsob riadenia podľa vynálezu je vhodný pre automatické riadenie reakcie v polymerizačnom reakčnom systéme, ktorý používa počítačové monitorovanie vlastností produktu a úpravy nastavených hodnôt.

Vynález rieši spôsob zníženia objemu neštandardného materiálu v reaktore určenom na polymerizáciu olefinov, ktorý využíva plyný olefin limitujúci rýchlosť reakcie. Konkrétne je objem neštandardného materiálu produkovaného pri prechode z prvého typu produktu na druhý typ produktu alebo pri výkyvoch v rámci výroby za ustáleného stavu určitého typu produktu redukovaný nastavením zvolenej teploty rovnako ako nastavením parciálneho tlaku reaktantu limitujúceho rýchlosť reakcie. Kombinácia týchto dvoch riadiacich prvkov zvyšuje rýchlosť, s ktorou reaktor prechádza na výrobu požadovaného produktu. Objem neštandardného materiálu je samozrejme v priamom vzťahu k dobe, ktorá je u reaktora potrebná pre prechod od prvého súboru podmienok (teplota, parciálny tlak, pomer monomérov atď) do druhého súboru požadovaných podmienok. Parciálny tlak reaktantu limitujúceho rýchlosť je jednou z indícií.

K skráteniu doby prechodu je možné takisto použiť koncentráciu vodíka v zásobe plynu v reaktore. Pretože vodík ukončuje polymerizačnú reakciu, môže mať i malé množstvo vodíka v reaktore výrazný vplyv na hodnotu priemerného indexu toku taveniny. Koncentrácia vodíka môže byť prispôbená vypustením relatívne malého množstva, napríklad 1 až 8 hmotnostných percent, s výhodou okolo 3 až 6 hmotnostných percent, zo zásoby plynu alebo

vedením časti celkovej zásoby plynu cez hydrogenačný katalyzátor v paralelnom systéme s fixným alebo fluidným lôžkom. Hydrogenácia prevedie určité množstvo olefinu na inertný alkán, ktorý potom vytvára zriedenie.

Uvedný riadený proces môže byť vykonaný pomocou rady rôznych reaktorových zariadení vhodných na vykonávanie katalytických polymerizácií v plynnej fáze vo fluidnom lôžku. Je možné použiť jeden alebo viac reaktorov v sériovom alebo paralelnom usporiadaní. Obvykle sú takéto reaktory konštruované pre komerčné využitie a majú vhodné riadiace systémy dovoľujúce nastavenie zvolených hodnôt indexu toku taveniny, reakčnej teploty produktu, pomeru reaktantov, pomeru prívodu, parciálneho tlaku reaktantov a úrovne katalyzátora v reaktore. Najvýhodnejší reaktor je dodávaný pod značkou UNOPOL formou Union Carbide Corporation, Danbury, Connecticut. Pozri sa takisto na patentový spis US 4 302 565 a US 4 482 687, na ktoré sa týmto odkazuje.

Riadiacim postupom podľa vynálezu možno riadiť akýkoľvek polymerizačný katalyzátor, ktorý môže byť použitý v reaktore. Medzi vhodné katalyzátory patria katalyzátory Ziegler-Nattove, katalyzátory, obsahujúce prechodné kovy, metalocény a zlúčeniny prvkov vzácnych zemín. Katalyzátor môže byť rozpustný, nerozpustný, na nosiči i bez nosiča.

Polyméry, ktoré môžu byť produkované spôsobom podľa vynálezu, sú všeobecne olefinické polyméry. Medzi takéto produkty patria napríklad homopolyméry etylénu; kopolyméry propylénu; kopolyméry etylénu a aspoň jedného alfa olefinu obsahujúceho 3 až 12 uhlíkových atómov; terpolyméry etylénu a aspoň jedného alfa olefinu obsahujúceho 3 až 12 atómov uhlíka a diénu. Ako príklady konkrétnych polymérnych produktov, ktoré môžu byť pripravené, možno uviesť kopolymér etylén-propylén, kopolymér etylén-butén, kopolymér etylén-hexán, a etylénpropylén-diénové živice, kopolyméry propylénu a aspoň jedného alfa olefinu obsahujúceho 4 až 12 uhlíkových atómov (ako je kopolymér propylén-butén a propylhexánový kopolymér), polybutadién a polyizoprén.

Reakčné podmienky a katalyzátory použité v riadenom procese sú bežne používané pre výrobu týchto produktov. Vo všeobecnosti sa zásoba plynu v reaktore kompletne vymení až asi 5 krát za hodinu (< 5 GHSV), s výhodou je GHSV asi 0,5 až 3. Zásoba katalyzátora vo fluidnom lôžku sa obmieňa každé 2 až 4 hodiny (0,25-0,5 CSV).

Riadený proces podľa vynálezu využíva nastavenie parciálneho tlaku reaktanta limitujúceho rýchlosť reakcie k urýchleniu prechodu na požadovaný produkt. Pre každý určitý produkt je reaktant limitujúci rýchlosť reakcie odborníkovi v odbore známy. Všeobecne je však etylén reaktant limitujúci rýchlosť reakcie pri polymerizácii s buténom, hexénom, okténom alebo kombináciou buténu a hexénu; propylén je reaktantom limitujúcim rýchlosť reakcie pri polymerizácii s buténom, hexénom, okténom alebo kombináciou buténu a hexénu; etylén je reaktantom limitujúcim rýchlosť reakcie pri polymerizácii s propylénom pri výrobe etylénpropylénových živíc (EPR). Pre homopolyméry je faktorom limitujúcim rýchlosti reakcie koncentrácia monomérov. Vynález je tu ďalej popísaný vo vzťahu ku kopolymérom etylénu a hexénu, u ktorých je reaktantom limitujúcim rýchlosť reakcie etylén.

Prechod všeobecne vychádza z pôvodných pracovných podmienok, pri ktorých je vyrábaný prvý produkt, vykazujúci prvú hodnotu indexu toku taveniny (alebo iné vyjadrenie zmeny molekulovej hmotnosti, napríklad index toku, tokové pomery a príbuzné štandardné metódy) pri nastavení prvej reakčnej teploty a nastavenia prvej koncentrácie reaktantu limitujúceho rýchlosť reakcie. Požadovaný druhý produkt bude mať odlišné hodnoty indexu toku taveniny a pomeru prívodu reaktantov, ktoré sú alebo menšie alebo väčšie. Zmeny hodnôt teploty a parciálneho tlaku reaktantu limitujúceho rýchlosť reakcie sa používajú na skrátenie doby potrebnej k tomu, aby katalyzátorové lôžko začalo produkovať nový produkt. Dôležité je, že prechod môže nastať medzi ustáleným stavom pracovných podmienok alebo pri zvolenom súbore podmienok v rámci prijateľnej hornej a dolnej hranice daného ustáleného stavu výrobného procesu.

Určité zmeny nastavených hodnôt sú použiteľné na vyvolanie a riadenie prechodu od jedného produktu k druhému. V závislosti na špecifickom systéme a na rozsahu dostupného počítačového riadenia procesu je obsluha schopná meniť nastavené hodnoty indexu toku taveniny, reakčnej teploty, rýchlosti prívodu vodíka, rýchlosti prívodu a/alebo parciálneho tlaku reaktantu limitujúceho rýchlosť reakcie, rýchlosti prívodu a/alebo parciálneho tlaku komonoméru a úrovne katalyzátora v reaktore.

Všeobecne závisia zmeny v požadovanom indexe toku taveniny od rýchlosti, ktorou je do systému zavádzaný vodík, a sú priamo úmerné zmenám nastavených hodnôt reakčnej teploty. Naopak parciálny tlak reaktantu limitujúceho rýchlosť reakcie a rýchlosť odvádzania vodíka sú nepriamo úmerné zmenám indexu toku taveniny. Inak povedané, zvýšenie hodnoty indexu toku taveniny je sprevádzané zvýšením teploty, ale znížením parciálneho tlaku reaktantu limitujúceho rýchlosť reakcie a rýchlosti odvádzania vodíka.

Pre riadiaci proces podľa vynálezu môže byť nastavenie teploty zmenené pred alebo súčasne so zmenou nastavenia parciálneho tlaku etylénu a rýchlosti prívodu vodíka, aby došlo k zmene priemernej hodnoty indexu toku taveniny reakčného produktu v katalyzátorovom lôžku. Zmena nastavenia indexu toku taveniny, nezávisle na tom, či je nastavený priamo alebo výpočtom, by mala byť o 0 až 150 % vyššia ako cieľové nastavenie pre nový produkt, ak je index toku taveniny druhého produktu vyšší ako index toku taveniny prvého produktu. Zmeny indexu toku taveniny budú sprevádzané zmenami koncentrácie vodíka.

Priemerná hodnota indexu toku taveniny môže byť stanovená pomocou odobratých vzoriek alebo „in - line“ pomocou automatických analyzátorov. Konkrétny odber vzoriek môže byť vykonávaný každé 2 až 4 hodiny. „In line“ analyzátory vykonávajú takéto testy 3 až 4 krát za hodinu.

Riadenie pomocou nastavenia teploty a parametrov u reaktantu limitujúceho rýchlosť reakcie sa môže použiť na urýchlenie rýchlosti prechodu k novému produktu bez narušenia požadovaných vyvážených reakčných

pomerov vo vnútri katalyzátorového lôžka. Potom, čo je nastavená nová hodnota indexu toku taveniny, nastavená hodnota teploty sa zmení na hodnotu v rozsahu od 1 do 15 °C od cieľového nastavenia pre výrobu nového produktu v ustálenom stave (nad starú hodnotu nastavenia, ak index toku taveniny rastie, alebo pod starou hodnotou nastavenia, ak index toku taveniny klesá) a hodnota nastavenia parciálneho tlaku etylénu sa zmení na hodnotu v rámci asi 1 až 25 psig (6,9 až 172,4 kPa) od cieľového nastavenia (pod starú hodnotu nastavenia, ak index toku taveniny rastie, alebo nad starú hodnotu nastavenia, ak index toku taveniny klesá). Konkrétne vykonanie týchto zmien bude závisieť na existujúcom zariadení (hardware), pričom zmeny sa môžu vykonávať pomocou rady diskretných krokov alebo spojte.

Ak sa dosiahnu nastavené hodnoty teploty a personálneho tlaku etylénu, reaktor sa udržiava v rozsahu $\pm 10\%$, s výhodou $\pm 5\%$, od nastavených hodnôt, pokiaľ produkt v katalyzátorovom lôžku nezačne dosahovať cieľovú hodnotu indexu toku taveniny nového produktu. Celkový tlak v reaktore sa môže tiež nechať pohybovať v stanovenom rozmedzí hornej a dolnej hranice, všeobecne asi v rozmedzí $\pm 20\%$ a výhodne asi $\pm 10\%$. Ďalšie zoradenie nastavenia cieľovej reakčnej teploty a parciálneho tlaku reaktantu limitujúceho rýchlosť reakcie zvyšuje rýchlosť prechodu a skracuje dobu potrebnú pre začiatok výroby produktu v prijateľnom rozmedzí vlastností (to je index toku taveniny a hustota).

Je potrebné mať na pamäti, že zloženie zásoby plynu v polymerizačnom reaktore môže byť zmenené na nové omnoho skôr, ako začne katalytické lôžko produkovať nový produkt. Zloženie plynu môže byť napríklad nastavené počas asi 15 minút, ale tento reaktor nezačne všeobecne produkovať nový produkt skôr než za 2 až 6 hodín, dokonca ani pri použití spôsobu podľa tohto vynálezu. Túto zotrvačnosť lôžka možno kvantitatívne popísať príslušnými známymi diferenciálnymi rovnicami, popisujúcimi prechod hmoty, ktoré sa používajú na tvorbu počítačových modelov reakčných systémov. Zmeny teploty a parciálneho tlaku reaktantu limitujúceho rýchlosť reakcie teda fungujú ako faktory spôsobujúce zmeny v reakčnom systéme.

Keď index toku taveniny zistený na základe analýzy vzorky dosiahne hodnotu, kedy zotrvačnosť lôžka naznačuje zmenu, alebo leží vovnútri prijateľného rozmedzia pre žiadaný produkt, nastavené hodnoty sú zmenené na hodnoty zodpovedajúce cieľovým hodnotám nového produktu za ustáleného stavu, takže reaktor môže začať pracovať ustálene a produkovať zhodný typ polyméru. Stav techniky popisuje toto zníženie rýchlosti zmien ako „spätnú“ fázu prechodu, to znamená návrat k ustálenému stavu.

Počas „spätnej“ fázy sú nastavené teplota a parciálny tlak reaktantu limitujúceho rýchlosť reakcie na hodnoty zodpovedajúce cieľovým hodnotám, čím sa zníži intenzita zmien v lôžku a dosiahne sa ustálený stav. Hodnota reakčnej teploty sa prestaví na hodnotu, ktorá je o 0 až 15 °C buď pod cieľovou hodnotou, ak index toku taveniny smerom k svojej novej cieľovej hodnote rastie, alebo nad cieľovú hodnotu, ak index toku taveniny k svojej novej cieľovej hodnote klesá. Podobne parciálny tlak etylénu je nastavený o 0 až 25 psig (0 až 172,4 kPa) pod cieľovú hodnotu, ak index toku taveniny smerom k svojej novej cieľovej hodnote rastie alebo o 0 až 25 psig (0 až 172,4 kPa) nad cieľovou hodnotu, ak index toku taveniny k svojej novej cieľovej hodnote klesá. Pretože rýchlosť zmien indexu toku taveniny produktu sa spomaľuje a dosahuje hodnôt v rámci prijateľného rozmedzia okolo hodnoty cieľového indexu toku taveniny, je potrebné časté a dôkladné sledovanie indexu toku taveniny. Ak index toku taveniny produktu začne spadať do prijateľného rozmedzia medzi hornú a dolnú hranicu, nastaví sa hodnoty teploty a parciálneho tlaku etylénu na svoje cieľové hodnoty. Reaktor je potom riadený tak, aby sa udržiaval v ustálenom stave.

V niektorých prípadoch môže byť použitá na určenie doby zmeny nastavených hodnôt skúsenosť obsluhy alebo počítačových modelov, ale s rizikom, že zmena nastavenia hodnôt, ktorá prišla príliš skoro alebo príliš neskoro, predĺži „spätnú“ fázu prechodu, predĺži dobu prechodu a zvýši množstvo vyprodukovaného neštandardného materiálu.

Riadenie prechodu pomocou počítačových modelov

Ďalšie zníženie objemu prechodového neštandardného materiálu a zníženie pracovnej náročnosti riadenia pri výrobe za ustáleného stavu môže byť dosiahnuté riadením nastavenia teploty, parciálneho tlaku reaktantu limitujúceho rýchlosť reakcie a odvodu vodíka pomocou existujúcich počítačových modelov reaktora. Takýto model môže byť použitý ako expertná databáza, ktorá bude riadiť stratégiu prechodu a určovať kritické body vstupov. Takýto systém bude všeobecne zahrňovať sériu rozhodovacích blokov „ak-potom“ a vetvenia hľadajúce detailnú odpoveď v databáze vopred určených odpovedí v závislosti na použitom špecifickom systéme. Detaily vytvárania počítačového modelu reaktorového prechodu a pracovných podmienok za ustáleného stavu patria k stávajúcej úrovni praktických znalostí odborníka v odbore, takže nie je potrebné poskytovať vyčerpávajúce informácie o potrebných technikách a matematických vzťahoch. Pozri publikáciu Ignizio, *Introduction to Expert Systems: The Development and Implementation of Rule-Based Expert Systems*, McGraw-Hill (1991), na ktorú sa týmto odvoláva.

Expertný riadiaci systém je obzvlášť vhodný pre automatické riadenie hodnôt teploty, reaktantu limitujúceho rýchlosť reakcie, odvodu vodíka a načasovanie akýchkoľvek zmien. Pre jednoduchosť je expertný systém popísaný s odkazom na prechod k produktu s vyšším indexom toku taveniny, ktorý vyžaduje zníženie nastavenia hodnoty teploty („podsadenia“) a zvýšenie („nadsadenia“) nastavenia hodnôt pre reaktant limitujúci rýchlosť reakcie a odvod vodíka. V skutočnosti je rýchlosť odvodu vodíka všeobecne nastavená na „0“, aby sa všetok prebytočný vodík zadržal. Rovnaké zásady a vzťahy možno aplikovať v opačnom prípade, to znamená v prípade prechodu k nižšiemu indexu toku taveniny, ktorý vyžaduje zníženie nastavenia hodnoty teploty a zvýšenie nastavenia hodnôt parciálneho tlaku reaktanta limitujúceho rýchlosť reakcie a odvodu vodíka na začiatku prechodu.

Rovnaké princípy riadenia a kontroly ako pre prechod medzi druhmi polymérov sú použité tiež pre riadenie výroby za ustáleného stavu pomocou sledovania vlastností produktu úpravou podmienok, pokiaľ sa javí, že sa vlastnosti produktu začínajú posúvať od strednej hodnoty k extrémom

prijateľných hraníc. Automatické porovnávanie vyrábaného produktu so zadaným súborom prijateľných horných a dolných hraníc rovnako ako so strednou hodnotou požadovaných vlastností (napríklad oblasť na grafe objem-vlastnosti, kam spadá aspoň 50 % objemu produktu) dovoľuje počítaču vykonávať korekcie pred tým, než je produkován neštandardný materiál.

Systém bude monitorovať vlastnosti produktu a, pokiaľ to bude nevyhnutné, meniť nastavenie pôvodných hodnôt na nové hodnoty, ako spôsob dosiahnutia výroby „štandardného“ materiálu ustálenej kvality v reaktore.

Použitie počítača má oproti manuálnemu riadeniu rad výhod. Automatické riadenie prinajmenšom znižuje požiadavky na obsluhu a zjednodušuje proces riadenia. Dôležité je, že počítačové riadenie dovoľuje obsluhu priamo zadávať nové cieľové hodnoty indexu toku taveniny a hustoty. S náležitými databázami vzťahujúcimi tieto hodnoty na konkrétny reaktor, katalyzátor, prívodné pomery atď. bude počítač interpretovať potrebné nadsadenie/podsadenie nastavených hodnôt teploty, parciálnych tlakov reaktantov, pomerov reaktantov, rovnako ako rýchlosti odvodu vodíka.

Ako bolo uvedené vyššie, udržiavanie nadsadených hodnôt príliš dlhú alebo príliš krátku dobu predlžuje dobu prechodu a zvyšuje objem produkováného neštandardného materiálu. Pomocou riadiaceho systému naviazaného na presný počítačový model reaktora vhodnou sériou rozhodovacích blokov „ak-potom“ môže byť automaticky riadené načasovanie a doba trvania akýchkoľvek nadsadených alebo podsadených nastavených hodnôt. Zvlášť vhodné je mať model pracujúci na rovnakom počítači ako riadiaci systém, takže dáta môžu byť zapisované viac-menej kontinuálne do spoločného dátového súboru, ktorý je načítaný riadiacim systémom pre vykonávanie zmien pre nastavenie a aktualizáciu informácií o dobe trvania. Takýto model riadeného prechodu je schopný zoradiť nastavenie hodnôt na základe informácií modelu reakčného produktu častejšie, ako je to možné pri manuálnom nastavení, i keď je založené na meraní vlastností „in-line“. Doba prechodu a množstvo neštandardného materiálu sa tak znižuje na minimum.

Popis obrázkov na výkresoch

Obrázky 1 a 2 sú vývojové diagramy ilustrujúce kroky používané v stave techniky k vykonaniu manuálneho prechodu od prvého produktu k druhému produktu.

Obrázky 3 až 5 sú vývojové diagramy porovnávajúce manuálne riadenie a automatický spôsob prechodu využívajúci väzby na existujúci dynamický model reaktorového systému.

Vynález môže byť takisto popísaný s odkazom na pripojené obrázky. Obrázky 1 a 2 popisujú typickú schému manuálneho riadenia, ktorá tvorí stav techniky, pri prechode od prvého produktu k druhému produktu, ktorý má vyšší index toku taveniny a hustotu.

Reaktor na počiatku pracuje za ustáleného stavu a vyrába prvý produkt. Potom sa urobí rozhodnutie prejsť na produkt 2 s novou „receptúrou“, to znamená novým pomerom reaktantov, reakčnou teplotou, pomerom vodík/monomér atď. Operátor potom zníži úroveň katalytického lôžka na nízku, prechodovú úroveň. Ďalej sú vykonané viac či menej súčasne 4 operácie.

Za prvé, katalytické lôžko je udržiavané na nízkej, prechodovej úrovni po dobu 2 hodín a potom sa zvyšuje postupne na svoju normálnu, výrobnú úroveň. Za druhé, na riadiacom paneli teploty je zadané nové nastavenie teploty pre výrobu druhého produktu a ponecháva sa prebehnúť zmena na novú nastavenú hodnotu a ďalej sa udržiava konštantnou. Za tretie a za štvrté, operátor vyberá nové pomery vodíka k etylénu, „vodíkový pomer“, a pre komonomery „nadsadenie“ požadovanej hodnoty, to znamená, že nastavená hodnota je nad hodnotu v ustálenom stave - cieľovú hodnotu - nového produktu. Výber miery „nadsadenia“ sa vykonáva na základe skúsenosti a udržiava sa potom asi 2 hodiny. Pomery sú potom znovu nastavené na cieľové hodnoty pre nový produkt a sú na tejto úrovni udržiavané, pokiaľ reakčný produkt nevykazuje požadovanú hodnotu indexu toku taveniny a hustoty. Doba prechodu je asi 12 hodín.

Na obrázkoch 3 až 5 je uvedený diagram spôsobu riadenia podľa vynálezu. Úvodné kroky sú rovnaké: reaktor na začiatku pracuje v ustálenom stave, úroveň lôžka je znížená na prechodovú úroveň a udržiavaná tu po dobu 2 hodín.

Na rozdiel od predchádzajúceho spôsobu, kde sa priamo nastavuje teplota príslušiaci novému produktu, u tohto postupu sa posudzuje, či nová teplota je nad alebo pod teplotou prvého reakčného produktu. Ak je druhá teplota nižšia, nastavené hodnoty vlastností sa nezmenia a teplota reaktora „schádza“ v postupných krokoch alebo miernym gradientom. Ak je druhá teplota vyššia ako prvá, nastavené hodnoty vlastností sa zmenia súčasne s nastavením novej teploty. Táto analýza je zvlášť užitočná pri reaktorových operáciach. Pretože sú živice vyrábané blízko teplôt, pri ktorých sa lepia, manipulácia pri prechode v reaktore za nemenných teplôt pomáha zabráňovať nalepovaniu.

Pri expertnom spôsobe 2 je použitý počítačový model na nastavenie posadených alebo nadsadených hodnôt teploty, parciálneho tlaku reaktanta limitujúceho rýchlosť reakcie (napríklad parciálneho tlaku etylénu alebo „C2PP“) a rýchlosti odvodu vodíka (napríklad odvzdušňovacieho ventila) a doby ich trvania podľa hodnôt indexu toku taveniny a hustoty zadaných do počítačového modelu vo vzťahu k pôvodným podmienkam za ustáleného stavu. Zmeny reakčného produktu a reakčných podmienok sú monitorované a upravované tak, aby bola dosiahnutá optimálna cesta prechodu podľa reaktorového modelu. Nastavené hodnoty sú menené tak, ako je nevyhnutné pre minimalizáciu doby prechodu.

Počítačom riadený systém môže byť tiež použitý ako systém kontroly kvality pri monitorovaní vyrábaného produktu a vedenie prechodu späť k požadovanému ustálenému operačnému rozmedziu, to je prvý produkt (produkt menený) a druhý produkt (cieľový produkt) sú v prijateľných hraniciach určitého rovnakého požadovaného typu produktu. Takéto systémy môžu byť riadené na základe zásad, ktoré sú tu popísané, za účelom zmeny použitých

nastavení a dosiahnutia toho, aby systém vyrábal produkty v prijateľnom rozmedzí požadovaných vlastností.

Vynález môže byť vysvetlený vo vzťahu k nasledujúcim príkladom realizácie.

Príklady realizácie vynálezu

Príklad1

Riadiaca metóda podľa vynálezu bola aplikovaná na polymerizačnú reakciu v plynnej fáze medzi etylénom a hexénom v reaktore s fluidným lôžkom. Prechod od prvého typu produktu ku druhému typu produktu vyžadoval nasledovné zmeny: zvýšenie indexu toku taveniny o 56%, nárast hustoty o $0,023 \text{ g/cm}^3$ a zníženie teploty o $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Došlo k zmene katalyzátora z kvapaliny na báze titánu na suchý katalyzátor na báze titámu, zatiaľ čo úroveň lôžka bola udržiavaná konštantnou.

Prechod bol zahájený zmenou rady riadiacich nastavených hodnôt. Index toku taveniny bol nastavený na hodnotu o 25% vyššiu, ako je cieľová hodnota požadovaného produktu. Hustota bola nastavená na hodnotu o $0,003 \text{ g/cm}^3$ pod cieľovú hodnotu nového produktu. Teplota bola nastavená tak, aby prekračovala o $2 \text{ }^\circ\text{C}$ cieľovú teplotu pre výrobu nového produktu za ustáleného stavu. Parciálny tlak etylénu bol znížený o 46 psig (317,2 kPa). Molárne pomery vodíka k etylénu (H_2/C_2) a hexénu k etylénu (C_6/C_2) boli súčasne vypočítané z týchto nových nastavených hodnôt. Do reaktora bolo pridané značné množstvo vodíka a hexénu.

Po 5 hodinách dosiahol priemerný index toku taveniny v lôžku cieľový stupeň. V tomto bode bola nastavená hodnota indexu toku taveniny zmenená na konečnú cieľovú hodnotu produktu. Nastavená hodnota teploty bola znížená o presahujúcu $2 \text{ }^\circ\text{C}$ na konečnú hodnotu reakčnej teploty cieľového produktu. Parciálny tlak etylénu bol zvýšený o 3 psig (20,7 kPa). Odvzdušňovací ventil bol

otvorený na dobu 45 minút, aby sa umožnil odchod prebytku vodíka z reaktorovej zásoby.

Po 6 hodinách bola priemerná hustota v lôžku v prijateľnom rozmedzí cieľovej hustoty. Nastavenie hustoty bolo potom zmenené na cieľovú hodnotu pre konečný produkt. Index toku taveniny zostal na svojej cieľovej hodnote, a tak bol u všetkých riadiacich veličín dosiahnutý ustálený stav.

Príklad 2

Pri reakcii v plynnej fáze podľa príkladu 1 bol vykonaný prechod manuálnou metódou popísanou v stave techniky. Katalyzátorom ako pre pôvodný, tak i pre konečný produkt, bol suchý katalyzátor na báze titánu.

Prechod bol započatý zvýšením rýchlosti vodíka privádzaného do reaktora až do okamihu dosiahnutia okamžitého indexu toku taveniny o 25 % nad konečnú cieľovú hodnotu. Prívod hexénu bol manuálne otvorený, pokiaľ nebola dosiahnutá cieľová hodnota hustoty. Nastavenie teploty bolo znížené na konečnú cieľovú hodnotu. Celkový tlak v reaktore bol udržiavaný v zásade konštantný. Bolo pridané značné množstvo hexénu a vodíka.

Potom, čo došlo k prekročeniu hodnoty indexu toku taveniny, pomer H_2/C_2 bol udržiavaný. Podobne po dosiahnutí hodnoty hustoty v prijateľnom rozmedzí od cieľovej hodnoty udržiavaný pomer C_6/C_2 .

Po 5 hodinách bolo nastavenie zmenené na odhad konečnej hodnoty potrebnej k tomu, aby index toku taveniny spadal do požadovaného rozmedzia. Neboli vykonávané žiadne zmeny ani úpravy ani teploty ani odvzdušňovacieho ventilu. Parciálny tlak etylénu bol upravovaný tak, aby sa približne udržiaval konštantný celkový tlak.

Po 12 hodinách bola priemerná hodnota hustoty v lôžku v požadovanom cieľovom rozmedzí. Pomery H_2/C_2 a C_6/C_2 boli nastavené do ustáleného stavu.

Tento starý spôsob riadenia poskytoval približne dvojnásobné množstvo neštandardného materiálu v porovnaní so spôsobom podľa nároku 1.

Príklad 3

Riadenie prechodu podľa vynálezu bolo použité na fluidné lôžko s nasledujúcimi zmenami produktu: a) zmena indexu toku taveniny: -71%; zmena hustoty - $0,011 \text{ g/cm}^3$; a c) zníženie teploty o $2 \text{ }^\circ\text{C}$. Pre výrobu nového typu produktu nebolo nutné zmeniť typ katalyzátora a úroveň lôžka. Prechod bol vykonaný pomocou nasledovných zmien:

- a) nastavenie indexu toku taveniny o 23% pod hodnotu cieľového produktu;
 - b) nastavenie hodnoty hustoty o $0,002 \text{ g/cm}^3$ nad hustotu cieľového produktu;
 - c) udržiavanie nastavenia teploty na rovnakej hodnote, ako vyžadoval pôvodný produkt;
 - d) zvýšenie parciálneho tlaku etylénu o 6 psig (41,4 kPa) za súčasného výpočtu nastavenia pomerov H_2/C_2 a C_6/C_2 na základe nastavených hodnôt indexu toku taveniny a hustoty;
- a
- e) otvorenie odvzdušňovacieho ventilu tak, aby sa odpúšťalo 8% zo zásoby plynu reaktora za hodinu.

Po 2,5 hodinách dosiahli index toku taveniny a hustota svoje nastavené hodnoty. Odvzdušňovací ventil bol potom uzavrený. Boli udržiavané nastavené hodnoty indexu toku taveniny a hustoty. Boli udržiavané tiež pomery H_2/C_2 a C_6/C_2 .

Hodnota indexu toku taveniny bola potom nastavená na hodnotu zodpovedajúcu novému produktu. Teplota bola potom znížená o $2 \text{ }^\circ\text{C}$ na cieľovú reakčnú teplotu. Parciálny tlak etylénu bol zvýšený o 3 psig (20,7 kPa).

Odvzdušňovací ventil bol otvorený na 45 minút, aby sa odpustilo 8% zásoby reaktoru.

Po 6 hodinách bola priemerná hustota produktu vyrábaného vo fluidnom lôžku v prijateľnom rozmedzí cieľových hodnôt. Hodnota hustoty bola nastavená na hodnotu nového produktu. Všetky riadiace parametre boli nastavené na ustálený stav.

Príklad 4

Spôsob riadenia podľa vynálezu bol aplikovaný na reaktor pracujúci v ustálenom stave. Produkt vyrábaný za ustáleného stavu mal nastavený cieľový index toku taveniny 104 dg/min a prípustnú odchýlku indexu toku taveniny ± 10 dg/min od nastavenej hodnoty. Požadované rozloženie vlastností produktu je také, aby 50% produktu malo index toku taveniny v rozsahu 99 až 109 dg/min.

V jednej fáze výroby bol na zariadení meracím „in line“ index toku taveniny zaznamenaný vzrast hodnoty indexu toku taveniny nad 109 dg/min. Automatický riadiaci systém zmenil nastavenie indexu toku taveniny na 99 dg/min. a kalkuloval, že reaktor obsahuje prebytok vodíka. Odvzdušňovací ventil bol otvorený tak, aby odpúšťal 8% zásoby plynu v reaktore za hodinu.

Po 45 minútach bol odvzdušňovací ventil uzavretý. Index toku taveniny, ako bol meraný „in line“ snímačom, sa vrátil do okruhu 50% oblasti strednej hodnoty. Nastavenie hodnoty indexu toku taveniny sa vrátilo na 104 dg/min. Počas doby regulácie nebola produkovaná žiadna neštandardná živica.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Spôsob riadenia polymerizačnej reakcie v plynnej fáze v reaktore pri prechode od prvého produktu vyrábaného pri prvom súbore podmienok k druhému produktu vyrábanému pri druhom súbore podmienok, **v y z n a č u - j ú c i s a t ý m**, že pozostáva z týchto krokov:

a) porovnanie reakčnej teploty prvého produktu a reakčnej teploty druhého produktu, zmenu nastavenia reakčnej teploty produktu na reakčnú teplotu druhého produktu, pokiaľ je uvedená reakčná teplota druhého produktu nižšia ako uvedená reakčná teplota prvého produktu,

b) nastavenie zvoleného indexu toku taveniny, ktorý je buď o 0 až 150% vyšší, alebo o 0 až 70% nižší ako požadovaná hodnota indexu toku taveniny druhého produktu,

c) nastavenie zvolenej reakčnej teploty, ktorá je 1 až 15 °C nad žiadanou reakčnou teplotou druhého produktu, pokiaľ je hodnota indexu toku taveniny druhého produktu vyššia než hodnota indexu toku taveniny prvého produktu, alebo 1 až 15 °C pod skutočnou reakčnou teplotou druhého produktu, pokiaľ je index toku taveniny druhého produktu nižší ako index toku taveniny prvého produktu,

d) nastavenie parciálneho tlaku reaktantu limitujúceho rýchlosť reakcie, ktorý je: o 1 až 25 psig (6,9 až 172,4 kPa) buď pod parciálnym tlakom reaktantu limitujúceho rýchlosť tvorby prvého produktu, ak je hodnota indexu toku taveniny druhého produktu vyššia než hodnota indexu toku taveniny druhého produktu, alebo nad parciálnym tlakom reaktantu limitujúceho rýchlosť tvorby prvého produktu, ak je hodnota indexu toku taveniny druhého produktu nižšia ako hodnota indexu toku taveniny prvého produktu;

e) udržiavanie takto nastavených hodnôt indexu toku taveniny, teploty a parciálneho tlaku reaktantu limitujúceho rýchlosť reakcie, pokiaľ uvedený polymerizačný produkt nevykazuje priemerný index toku taveniny s priemernou hodnotou hustoty produktu v prijateľnom rozmedzí požadovaných hodnôt indexu toku taveniny druhého produktu a hustoty druhého produktu;

f) zmenu uvedeného nastavenia indexu toku taveniny na požadovanú hodnotu indexu toku taveniny druhého produktu;

g) zmenu nastavenia uvedenej reakčnej teploty produktu na hodnotu, ktorá je :

(i) o 0 až 15 °C nad uvedenou požadovanou hodnotou reakčnej teploty druhého produktu, ak je hodnota indexu toku taveniny druhého produktu vyššia ako hodnota indexu toku taveniny prvého produktu, alebo

(ii) o 0 až 15°C pod uvedenou požadovanou hodnotou reakčnej teploty druhého produktu, ak je hodnota indexu toku taveniny druhého produktu nižšia ako hodnota indexu toku taveniny prvého produktu;

(h) zmenu uvedeného nastavenia parciálneho tlaku limitujúceho reakčnú rýchlosť na hodnotu, ktorá je:

(i) o 0 až 25 psig (0 až 172,4 kPa) buď pod parciálnym tlakom limitujúcim rýchlosť reakcie druhého produktu, ak je hodnota druhého indexu toku taveniny vyššia než hodnota prvého indexu toku taveniny, alebo

(ii) o 0 až 25 psig (0 až 172,4 kPa) nad parciálnym tlakom limitujúcim rýchlosť reakcie druhého produktu, ak je hodnota druhého indexu toku taveniny nižšia ako hodnota prvého indexu toku taveniny; a

(i) zmenu nastavenia hodnôt reakčnej teploty a parciálneho tlaku reaktantu limitujúceho rýchlosť reakcie na žiadanú hodnotu reakčnej teploty druhého produktu a hodnotu parciálneho tlaku druhého reaktantu limitujúceho

rýchlosť reakcie, ak reakčný produkt vykazuje priemernú hodnotu indexu toku taveniny v prijateľnom rozmedzí hodnôt indexu toku taveniny druhého produktu.

2. Spôsob podľa nároku 1, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že** index toku taveniny prvého produktu je vyšší ako index toku taveniny druhého produktu a uvedený proces ďalej zahŕňa:

odstránenie vodíka zo zásoby plynu vo vnútri zmieneného reaktora.

3. Spôsob podľa nároku 2 **v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že** vodík je odstránený pomocou:

odpustenia 1 až 8% hmotnostných za hodinu zo zmienenej zásoby plynu.

4. Spôsob podľa nároku 2, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že** vodík je odstránený pomocou:

vedenia aspoň časti zmienenej zásoby plynu cez hydrogenačný katalyzátor.

5. Spôsob podľa nároku 1, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že** reaktant limitujúci rýchlosť reakcie je etylén.

6. Spôsob podľa nároku 1, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že** uvedený prvý produkt a uvedený druhý produkt sú v prijateľných medziach týchto požadovaných produktov a polymerizačná reakcia je v ustálenom stave výroby.

7. Spôsob podľa nároku 6, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že** uvedený prvý produkt je vybratý zo skupiny pozostávajúcej z homopolymérov etylénu; homopolymérov propylénu; kopolymérov etylénu a aspoň z jedného alfa olefinu obsahujúceho 3 až 12 uhlíkových atómov; terpolymérov etylénu a aspoň jedného alfa olefinu obsahujúceho 3 až 12 atómov uhlíka a diénu.

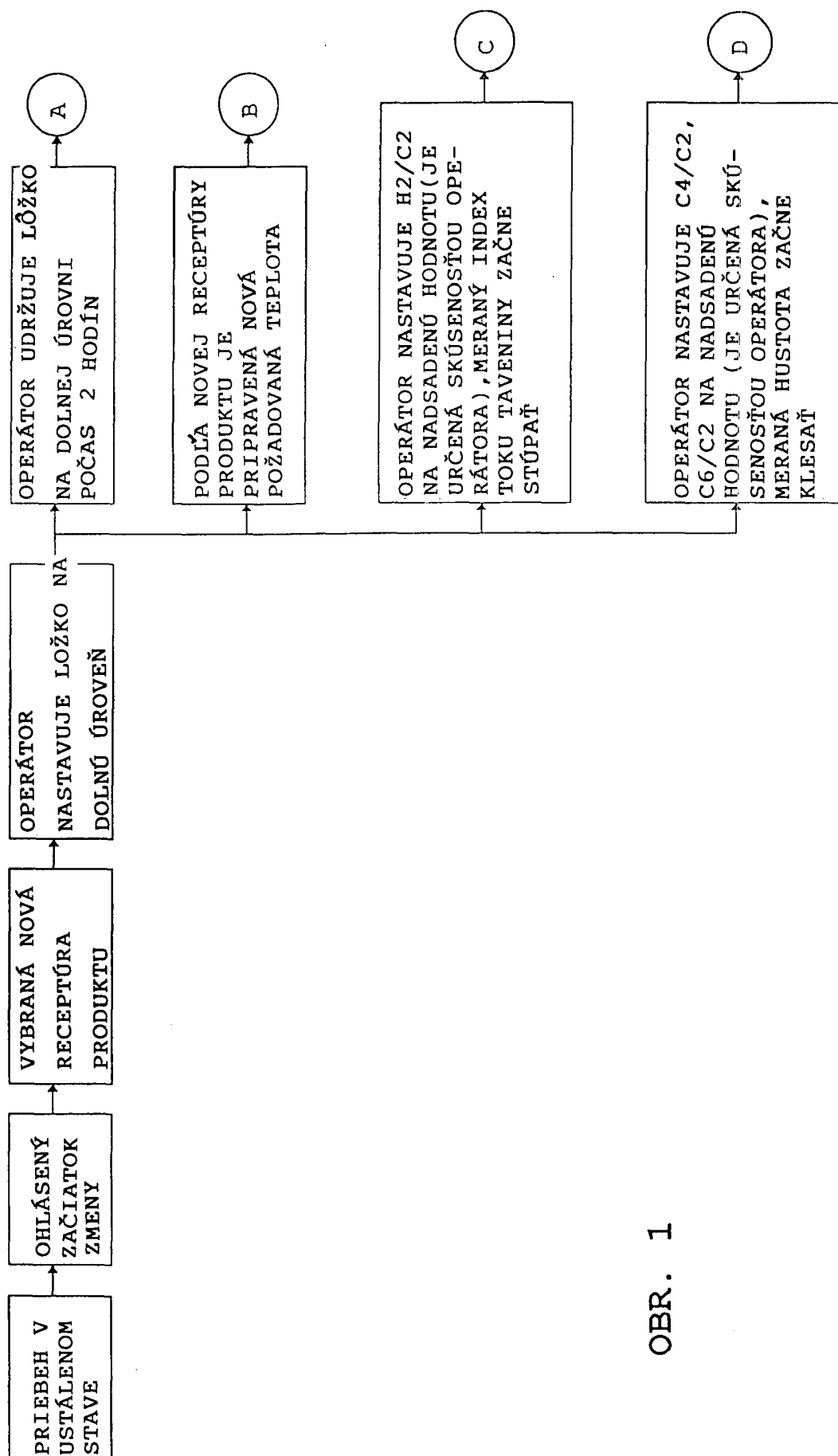
8. Spôsob podľa nároku 7, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že** uvedený prvý produkt je vybratý zo skupiny pozostávajúcej z kopolymérov etylén-propylén, kopolymérov etylén-butén, kopolymérov etylén-hexán a etylénpropylén-diénových živíc, kopolymérov propylénu a aspoň jedného alfa

olefinu obsahujúceho 4 až 12 uhlíkových atómov, propylénhexánových kopolymérov, polybutadiénu a polyizoprénu.

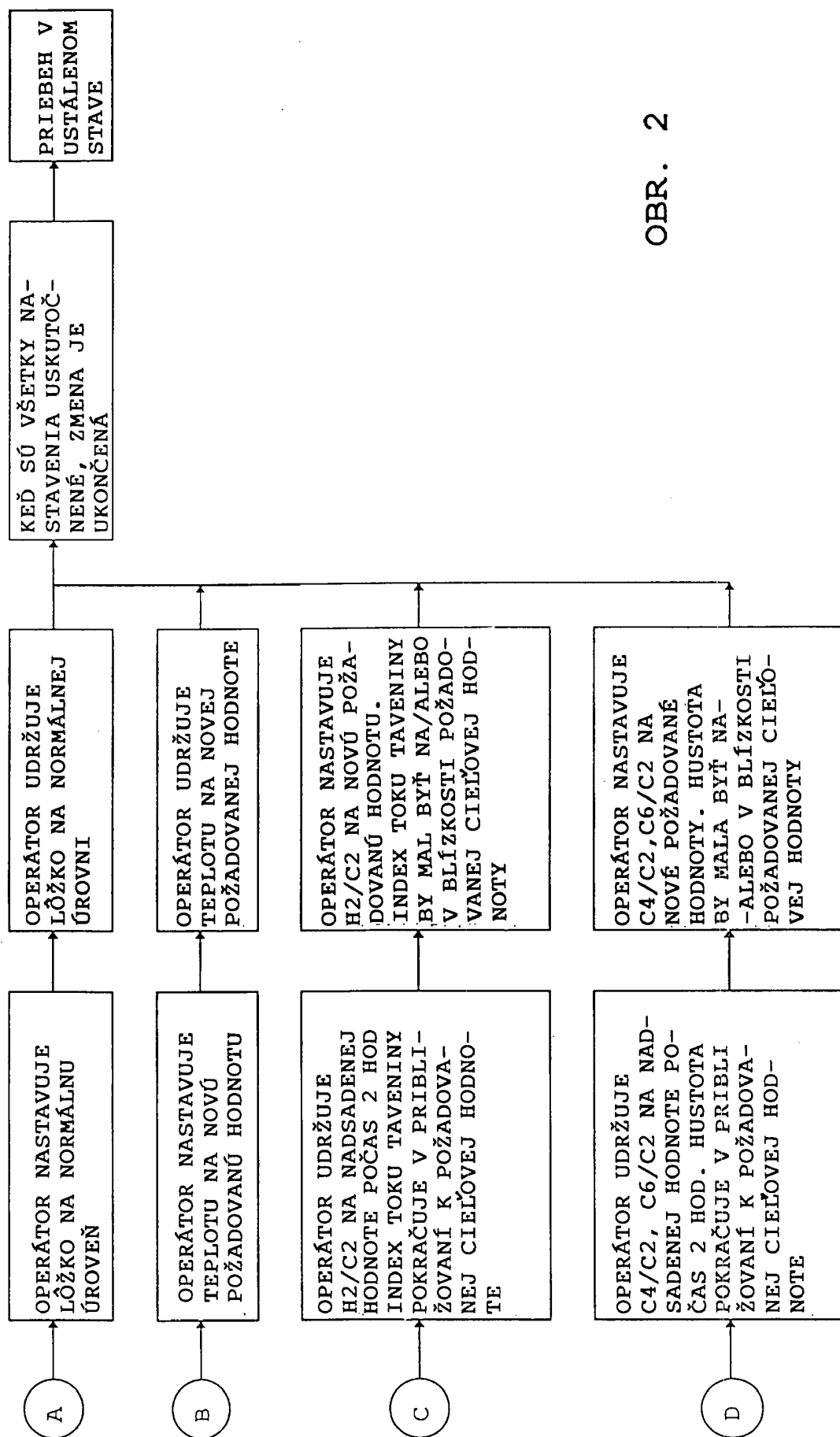
9. Spôsob podľa nároku 1, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že uvedený prvý produkt a uvedený druhý produkt patria k rozdielnym typom produktov a polymerizačné reakcie menia podmienky, za ktorých sa vyrába prvý produkt, na podmienky, za ktorých sa vyrába druhý produkt.

10. Spôsob podľa nároku 1, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že uvedený prvý produkt je vybratý zo skupiny pozostávajúcej z homopolymérov etylénu; homopolymérov homopolymérov propylénu; kopolymérov etylénu a aspoň jedného alfa olefinu obsahujúceho 3 až 12 uhlíkových atómov; terpolymérov etylénu a aspoň jedného alfa olefinu obsahujúceho 3 až 12 atómov uhlíka a diénu.

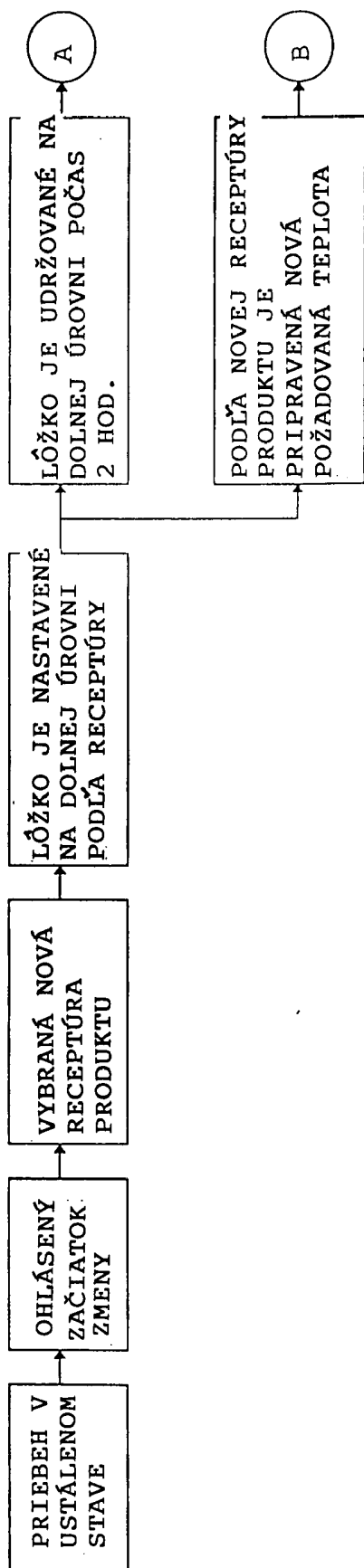
11. Spôsob podľa nároku 10, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že uvedený prvý produkt je vybratý zo skupiny pozostávajúcej z kopolymérov etylén-propylén, kopolymérov etylén-butén, kopolymérov etylén-hexán a etylénpropylén-diénových pryží, kopolymérov propylénu a aspoň jedného alfa olefinu obsahujúceho 4 až 12 uhlíkových atómov, polybutadiénu a polyizopropylénu.



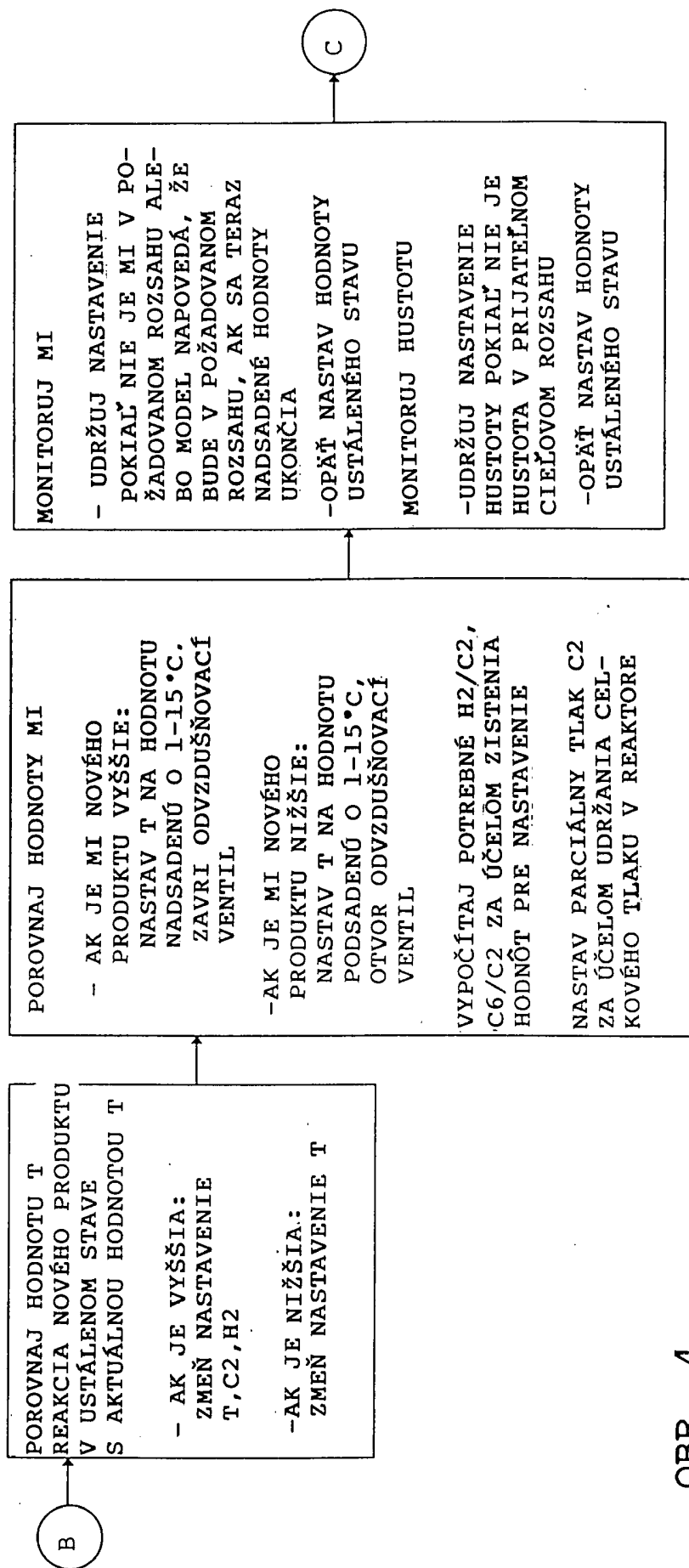
OBR. 1

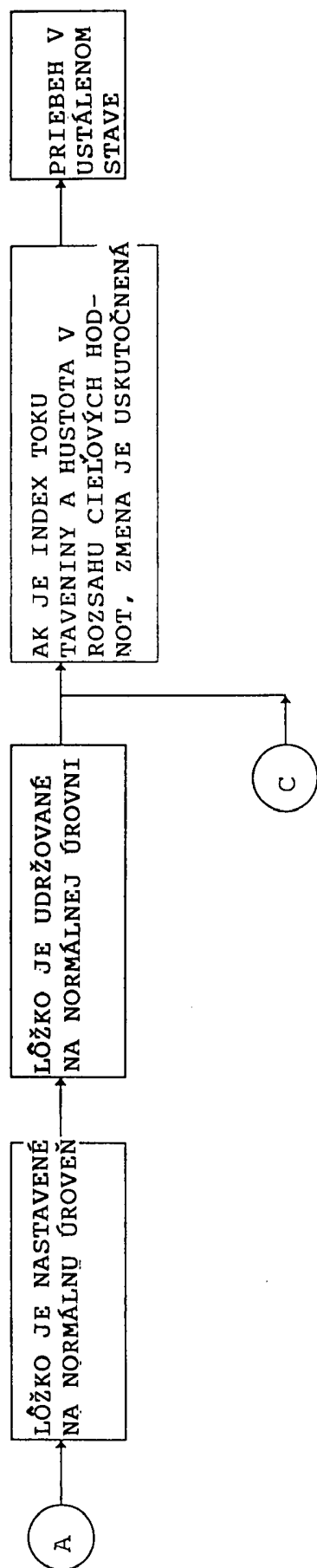


OBR. 2



OBR. 3





OBR. 5