



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 15.01.76 (P. 186556)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 15.08.77

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1979

Int. Cl.² C08F 2/34

Twórcy wynalazku: John Wilberton Shepard, James Louis Jezl, Edwin Francis Peters, Robert Dean Hall, Michael Jeffrey Spangler, Glenn Odell Michaels

Uprawniony z patentu: Standard Oil Company, Chicago (Stany Zjednoczone Ameryki)

Sposób prowadzenia polimeryzacji w fazie gazowej oraz reaktor do prowadzenia polimeryzacji w fazie gazowej

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób prowadzenia ciągłej polimeryzacji w fazie gazowej co najmniej jednego monomeru ulegającego polimeryzacji oraz reaktor do polimeryzacji co najmniej jednego monomeru w stanie oparów, w zasadniczo izobarycznym procesie, przy zastosowaniu wysoko-wydajnego katalizatora i ewentualnie kokatalizatora, stanowiący poziomy, chłodzony wyparanie reaktor o złożu mieszanym, w którym zasadniczo cały gaz odlotowy zawracany jest do obiegu.

Jedną z niekorzystnych cech procesu polimeryzacji monomerów w fazie ciekłej z roztworu lub zawiesiny stanowią koszty inwestycyjne. Prowadzenie procesu polimeryzacji monomeru w fazie gazowej może być znacznie bardziej korzystne pod względem ekonomicznym, pod warunkiem rozwiązania pewnych trudności charakterystycznych dla tego typu procesu. Należą do nich zagadnienia prowadzenia polimeryzacji w sposób dający możliwość regulacji temperatury tak, aby uniknąć występowania gorących punktów, trudności z utrzymaniem właściwego rozkładu wielkości cząstek produktu oraz, w przypadku stosowania katalizatorów o bardzo wysokiej wydajności lecz równocześnie wrażliwych na zatrucie, kwestie zmniejszenia do minimum ilości uzupełniającego materiału stykającego się z katalizatorem, odniesionej do ilości wytworzonego produktu.

Sposoby i urządzenia do prowadzenia polimery-

2

zacji w fazie gazowej ze względu na swoje znaczenie doczekały się wielu opracowań.

W opisie patentowym Stanów Zjedn. Am. nr 2502953 opisano wyposażony w przelewowe prze-
5 grody nachylany ku dołowi reaktor do kontaktowania fluidyzowanych cząstek stałych z gazowymi płynami w celu usuwania lub odpędzania substancji lotnych z substancji stałych.

Według opisu patentowego Stanów Zjedn. Am.
10 nr 2936303 proces polimeryzacji w fazie gazowej etylenu, propylenu lub ich mieszanin prowadzi się w układzie przeciwpładowym ze złożem fluidalnym, w obecności obojętnego gazu rozcieńczającego. W
15 opisanym procesie katalizator przepuszczany jest przez reaktor od góry ku dołowi i np. etylen zmieszany z gazem rozcieńczającym przepuszcza się w przeciwpłądzie przez szereg pionowych stref reakcyjnych ze złożem fluidalnym. W procesie tym
20 można niezależnie regulować przebieg reakcji w różnych strefach reakcyjnych, przez odbieranie gazu odlotowego z ostatniej strefy reakcyjnej, schładzanie i zawracanie części tych gazów odlotowych do każdej ze stref reakcyjnych. Z uwagi jednak na
25 stosowanie gazu rozcieńczającego i złoża fluidalnego konieczne jest przepuszczanie przez reaktor wielkich ilości gazu, w przeliczeniu na jednostkę wytworzonego polimeru.

Według opisu patentowego Stanów Zjedn. Am.
nr 3023203 proces polimeryzacji olefin z zawiesiny
30 w fazie gazowej prowadzi się przy zastosowaniu

reaktora posiadającego trzy współśrodkowo nałożone na siebie przedziały pionowe, do którego dodaje się zawieszoną rozdrobnionego katalizatora w gazie wlotowym, przy regulacji temperatury drogą ochładzania gazu. Sposób ten obejmuje usuwanie polimeru bez obniżania ciśnienia.

W opisie patentowym Stanów Zjedn. Am. nr 3254070 opisany jest sposób polimeryzacji etylenu w fazie gazowej, z zastosowaniem znanego procesu schładzania, polegający na tym, że mieszanie produktów reakcji i stałych lub ciekłych katalizatorów poddaje się ciągłemu mechanicznemu rozdrabnianiu. W opisie tym podano, że materiał reakcyjny może być mieszany i przemieszczany poprzez szereg stopni, spośród których w każdym panują różne warunki polimeryzacji. Dodatkowo opisany ten sposób polega na tym, że pierwsze kilka etapów polimeryzacji przeprowadzać można w fazie ciekłej, a etapy końcowe — w fazie gazowej. Różne temperatury polimeryzacji można stosować w oddzielnych reaktorach.

W opisie patentowym Stanów Zjedn. Am. nr 3256263 opisano sposób usuwania ciepła i zapewniania intensywnego przemieszczania się polimerycznego produktu wytwarzanego w czasie polimeryzacji olefin w fazie gazowej w wyposażonym w mieszadło, pionowym reaktorze fluidalnym, polegający na tym, że stosując mechaniczne mieszanie wprowadza się polimeryzowany monomer bezpośrednio po rozprężnym ochładzaniu, w postaci ruchomych strumieni gazu lub cieczy.

Według opisu patentowego Stanów Zjedn. Am. nr 3300457, proces polimeryzacji monoolefin, zwłaszcza etylenu i propylenu, prowadzi się w złożu fluidalnym, przy zastosowaniu pionowego reaktora wyposażonego w elementy do mieszania. Katalizatory i polimer w reaktorze przemieszczane są w kierunku przepływu monoolefin przez mieszanie, a ciepło odprowadzane jest przez chłodzenie ścian naczyń, drogą przewodzenia przy zastosowaniu strumienia gazu lub przez wprowadzenie skropionej monoolefiny.

W opisie patentowym Stanów Zjedn. Am. nr 3469948 opisano poziomy reaktor do prowadzenia polimeryzacji w fazie gazowej typu łopatkowego z pulsacyjnym usuwaniem gazów łącznie z ulegającą polimeryzacji olefiną. Opis dotyczy zastosowania wzdłużnie łopatek odpowiednio ukształtowanych nadających ruch postępowy stałemu polimerowi utrzymanemu z polimeryzacji w fazie gazowej.

W opisie patentowym Stanów Zjedn. Am. nr 3652527 opisano sposób polimeryzacji w fazie gazowej propylenu w pionowym reaktorze o złożu mieszanym, z wykorzystaniem usuwania ciepła reakcji przez chłodzenie wyparne. Opis ten podaje, że jeden ze składników mieszanki katalizatorów musi być umieszczony bezpośrednio na złożu stałego polimeru wytworzonego w procesie polimeryzacji, a drugi składnik katalizatora musi być wprowadzony do fazy gazowej ponad złożem.

Wreszcie w brytyjskim opisie patentowym nr 1354020 opisano sposób polimeryzacji olefin w fazie gazowej, polegający na tym, że ciepło generowane w procesie polimeryzacji usuwane jest przez wprowadzanie monomeru i gazowych lub ciekłych

czynników wymiany ciepła do strefy polimeryzacyjnej. Jednakowoż nie mówi się tam o stosowaniu zróżnicowanych wartości temperatury w pionowym, wyposażonym w środek do mieszania reaktorze o złożu fluidalnym i trudno jest wyobrazić sobie możliwość rozwiązania zagadnienia takiej indywidualnej regulacji temperatury w opisanym tam urządzeniu.

Sposób według wynalazku umożliwia prowadzenie procesu polimeryzacji w fazie gazowej co najmniej jednego monomeru w regulowanych warunkach temperatury zapewniając znaczną oszczędność energii i zużycia surowców, w odpowiednio zmodyfikowanym reaktorze.

Sposobem według wynalazku ciągłą polimeryzację w fazie gazowej co najmniej jednego ulegającego polimeryzacji monomeru przeprowadza się przez wprowadzenie monomeru w postaci oparów do co najmniej jednej poziomej strefy polimeryzacji zawierającej poziome, o dającej się regulować temperaturze, mieszane złożo podfluidalne stałego rozdrobnionego polimeru, polimeryzowanie tego monomeru w obecności katalizatora w strefie polimeryzacji ewentualnie złożonej z dwóch lub więcej liczby stref polimeryzacji połączonych ze sobą w serię z przesyłaniem między nimi stałego rozdrobnionego polimeru, odbieranie ze strefy polimeryzacji strumienia gazów poreakcyjnych zawierających opary monomeru i usuwanie stałego rozdrobnionego polimeru ze strefy polimeryzacji lub z ostatniej z połączonych w serię stref polimeryzacji dla odebrania produktu, przy czym wynalazek polega na tym, że monomer w postaci oparów, ewentualnie z wodorem wprowadza się w strefie polimeryzacji pod powierzchnię złoża stałego rozdrobnionego polimeru, powierzchnię złoża spryskuje się w strefie polimeryzacji łatwo odparowalną cieczą chłodzącą w celu regulacji temperatury złoża przez chłodzenie wyparne, ze strefy polimeryzacji odbiera się strumień odlotowy zawierający opary monomeru oraz opary cieczy chłodzącej i skrapla się go izobarycznie tworząc oddzielne strumienie zawracanej cieczy chłodzącej oraz zawracanego gazu zawierającego monomer, następnie do strefy polimeryzacji zawraca się oddzielnie strumień cieczy chłodzącej ewentualnie z co najmniej jednym katalizatorem i uzupełnieniem cieczą chłodzącą oraz strumień gazu z uzupełnieniem oparami monomeru.

Do realizacji powyższego sposobu nie mógł być zastosowany żaden ze znanych reaktorów bez istotnych zmian konstrukcyjnych, które by umożliwiły strefową kontrolę temperatury, odpowiednie mieszanie i doprowadzanie strumieni surowców oraz cieczy chłodzącej.

Według wynalazku poziomy cylindryczny reaktor do prowadzenia polimeryzacji w fazie gazowej co najmniej jednego ulegającego polimeryzacji monomeru sposobem według wynalazku ma co najmniej jedną strefę polimeryzacji z centralnie umieszczonym wałem obrotowym, wzdłuż całego reaktora, do którego przymocowanych jest wiele przyległe umieszczonych i przesuniętych kołowo elementów mieszających wystających poprzecznie na niewielką odległość od wewnętrznej powierzchni reaktora, elementy napędowe do obracania wału, otwory

włotowe do wprowadzania strumienia gazu zawierającego opary monomeru zasilającego strefę polimeryzacji w reaktorze, otwory wylotowe do odprowadzania ze strefy polimeryzacji strumienia gazu poreakcyjnego zawierającego opary monomeru oraz otwór wylotowy do odbierania z reaktora stałego rozdrobnionego polimeru, z tym że posiada odmiennie, niż w znanych reaktorach do polimeryzacji w fazie gazowej, ukształtowane elementy do mieszania, wykonane w postaci płaskich prostokątnych wirników oraz posiada jeden lub większą ilość otworów wlotowych rozmieszczonych wzdłuż dolnej części reaktora do wprowadzania strumienia gazu zasilającego strefę polimeryzacji, jeden lub większą ilość otworów wlotowych rozmieszczonych wzdłuż reaktora do wprowadzania katalizatora do strefy polimeryzacji, jeden lub większą ilość otworów wlotowych rozmieszczonych wzdłuż górnej części reaktora do wprowadzania do strefy polimeryzacji cieczy chłodzącej przez odparowanie, jeden lub większą ilość otworów wylotowych rozmieszczonych wzdłuż górnej części reaktora do usuwania ze strefy polimeryzacji strumienia gazu odlotowego zawierającego opary monomeru oraz cieczy chłodzącej.

Reaktor według wynalazku umożliwia prowadzenie korzystnie pod względem ekonomicznym i z dobrą wydajnością procesu przetwarzania w fazie gazowej monomeru posiadającego zdolność polimeryzacji lub ich mieszaniny w substancje polimeryczne. Reaktor ten jest poziomym reaktorem o chłodzeniu wyparnym za pomocą cieczy, z mieszanym złożem i jest przystosowany do zwracania do obiegu w zasadzie całkowitej ilości gazów odlotowych, a także umożliwia prowadzenie procesu w zróżnicowanych temperaturach. Charakterystyczną cechą reaktora według wynalazku stanowi mieszający ruch zawartego w nim podfluidalnego złoża powodowany działaniem poprzecznie zorientowanych wirników przymocowanych do wzdłużnie zorientowanego wału napędowego umieszczonego zazwyczaj w centralnej części reaktora, a także podział reaktora na jedną lub większą liczbę sekcji polimeryzacyjnych oddzielonych od siebie za pomocą odpowiednich przegród, takich jak przegrody przelewowe i umożliwiających indywidualną regulację prędkości i temperatury procesu polimeryzacji. W każdej spośród dwóch lub większej liczby stref polimeryzacji możliwe jest utrzymanie różnego ciśnienia cząstkowego wodoru i temperatury polimeryzacji oraz prędkości wytwarzania polimeru, co pozwala na regulację wartości ciężaru cząsteczkowego, rozkładu ciężaru cząsteczkowego i rozkładu wielkości ziarn polimeru wytwarzanego w reaktorze.

Przykład wykonania reaktora przedstawiono na załączonych rysunkach, na których fig. 1 przedstawia rzut podłużny przykładowej wersji reaktora według wynalazku, fig. 2 — przekrój poprzeczny przez reaktor wzdłuż linii 2—2 na fig. 1, fig. 3 — drugi przekrój poprzeczny reaktora przedstawionego na fig. 1, wzdłuż linii 3—3 na fig. 1, a fig. 4 — wersję zastosowania reaktora według wynalazku w zasadniczo izobarycznym procesie, z zwracaniem do obiegu zasadniczo całkowitej ilości reaktorowych gazów odlotowych.

Przy zastosowaniu takiego reaktora możliwe jest prowadzenie zasadniczo izobarycznego procesu polimeryzacji w fazie gazowej monomerów posiadających zdolność polimeryzacji, z zastosowaniem zwracania do obiegu zasadniczo całej ilości gazów odlotowych z reaktora, przy zastosowaniu reżimu pracy z chłodzeniem wyparnym i złoża mieszanego. Reaktor ten jest przystosowany zwłaszcza do pracy za zastosowaniem katalizatorów polimeryzacyjnych o wydajności polimeryzacji dostatecznie wysokiej na to, aby pozostałości katalizatora nie musiały być usuwane z produktu w czasie procesu wykończania polimeru. W reaktorze wykorzystuje się zwykle regulację wprowadzania składników katalizatora i cieczy chłodzącej do jednej lub większej liczby jego stref polimeryzacyjnych na wierzchu i do wewnątrz ustawicznie mieszanego podfluidalnego złoża wytwarzanego polimeru oraz procesu polimeryzacji monomeru z fazy gazowej wewnątrz i ponad tym złożem. Stały polimer jest w sposób ciągły usuwany przez przepuszczanie poprzez przegrodę odbiorczą umieszczoną zazwyczaj w jednym końcu reaktora, do zbiornika odbiorczego. Reaktor umożliwia wprowadzanie znacznej części lub całości monomeru lub mieszaniny i ewentualnie wodoru do strefy pod złożem polimeru, a cieczy chłodzącej — na powierzchnię złoża. Reaktor ma na ogół jedną lub większą liczbę stref polimeryzacyjnych i szereg sekcji pooddzielanych jest od siebie za pomocą przegród przelewowych w celu zapobieżenia mieszanemu wstęcznemu między poszczególnymi sekcjami. Temperatura i prędkość polimeryzacji w każdej sekcji może być indywidualnie regulowana, dzięki czemu istnieje możliwość łatwiejszego wytwarzania polimericznego produktu o regulowanym rozkładzie ciężaru cząsteczkowego i wymiaru ziaren.

Gazy odlotowe usuwane są wzdłuż górnej części reaktora po możliwie jak najdokładniejszym usunięciu z nich porwanych drobnych cząstek polimeru. Reaktorowe gazy odlotowe są następnie wprowadzane do strefy rozdzielczej, gdzie ciecz chłodząca wraz z ewentualnymi dalszymi drobnymi cząstkami polimeru i pewnymi składnikami katalizatora zostaje przynajmniej w części oddzielona od gazowego monomeru i wodoru — gdy ten jest stosowany — przy czym monomer i wodor następnie zwraca się do obiegu poprzez wloty rozmieszczone głównie lub wyłącznie pod powierzchnią złoża polimeru. Ciecz chłodzącą zawierającą dalsze ilości drobnych cząstek polimeru odbiera się ze strefy rozdzielania i w przeważającej części zwraca do wlotów rozmieszczonych we wierzchniej części reaktora. Mniejszą część tej cieczy chłodzącej, oczyszczonej od drobnych cząstek polimeru i składników katalizatora można doprowadzić do strefy przygotowywania katalizatora w charakterze rozcieńczalnika katalizatora, dzięki czemu nie ma potrzeby wprowadzania w tym celu świeżej cieczy chłodzącej. Reaktor wielosekcyjny może być wyposażony w środek umożliwiający wprowadzanie składników katalizatora i cieczy chłodzącej z różnymi prędkościami do różnych sekcji strefy polimeryzacji, w celu ułatwienia indywidualnej regulacji temperatur polimeryzacji oraz prędkości wytwarzania poli-

meru w różnych sekcjach. Składniki katalizatorowe mogą być dodawane do wewnątrz lub na powierzchni mieszanej złoża.

Reaktor i proces przystosowane są zwłaszcza do wykorzystywania katalizatorów polimeryzacyjnych o dostatecznie wysokiej wydajności polimeryzacji, aby można było wyeliminować potrzebę usuwania pozostałości katalizatora z polimerycznego produktu w czasie procesu wykończania polimeru. W procesie stosuje się zwykle regulację wprowadzania katalizatorów i cieczy chłodzącej do jednej lub większej liczby sekcji polimeryzacji zawartych w każdej strefie, wprost do wewnątrz i na wierzchu podfluidalnego złoża z powstającej stałej substancji polimerycznej oraz polimeryzacji monomeru z fazy gazowej wewnątrz i ponad takim złożem. Stała substancja polimeryczna usuwana jest nieprzerwanie przez przepuszczanie poprzez przegrodę odbiorczą umieszczoną zwykle w jednym końcu reaktora do naczynia odbiorczego.

Sposób umożliwia wprowadzanie monomeru lub ich mieszaniny i ewentualnie wodoru, częściowo lub wyłącznie pod powierzchnię złoża polimeru, a cieczy chłodzącej na powierzchnię złoża. Każda strefa polimeryzacji posiada osobny przewód do usuwania gazów odlotowych, osobną strefę oddzielania cieczy chłodzącej i osobne urządzenie do zawracania obiegu pary. Każda strefa reaktora może mieć jedną lub większą liczbę sekcji polimeryzacyjnych przedzielonych za pomocą przesłon przelewowych, w celu zapobieżenia intensywniejszemu mieszanemu wstępnemu między sekcjami. Temperatura i prędkość wytwarzania polimeru w każdej sekcji mogą być regulowane indywidualnie.

Reaktor może być podzielony na dwie lub większą liczbę stref polimeryzacyjnych oddzielonych przegrodą rozdzielczą w poprzek reaktora, skonstruowaną tak, że możliwe jest zapobieganie mieszanemu się pary między strefami, lecz przy równocześnie istniejącej swobodzie przemieszczania się cząstek polimeru z jednej strefy do drugiej, zasadniczo w kierunku odbioru produktu. Umożliwia to łatwiejsze wytwarzanie polimerycznego produktu o kontrolowanym rozrzucie ciężaru cząsteczkowego rozkładzie ciężaru cząsteczkowego i rozkładzie wielkości ziarn.

Reaktorowe gazy odlotowe z każdej sekcji usuwane są wzdłuż górnej części reaktora, po możliwie jak najdokładniejszym oddzieleniu drobnych cząstek polimeru ze strumienia gazu odlotowego. Takie reaktorowe gazy odlotowe doprowadzane są do strefy rozdzielania, dzięki czemu co najmniej część cieczy chłodzącej jest oddzielana razem z dalszymi drobnymi cząstkami polimeru i pewną ilością składników katalitycznych od polimeryzacyjnego monomeru oraz wodoru, w przypadku, gdy jest on stosowany, przy czym monomer i wódór są następnie zawracane do obiegu przez wloty rozmieszczone wzdłuż różnych sekcji stref polimeryzacyjnych, zwykle poniżej powierzchni złoża polimeru. Część cieczy chłodzącej zawierającej dalsze drobne cząstki polimeru odbierana jest w strefie rozdzielniczej i w przeważającej części zawracana do obiegu przez wloty rozmieszczone wzdłuż górnej części strefy polimeryzacji.

Drugą małą część oddzielonej cieczy chłodzącej, wolnej od drobnych cząstek polimeru i składników katalitycznych doprowadza się do strefy przygotowywania katalizatora w charakterze rozcieńczalnika, dzięki czemu nie ma potrzeby doprowadzania w tym celu świeżej cieczy chłodzącej. Reaktor może być wyposażony w środek umożliwiający wprowadzenie składników katalitycznych i cieczy chłodzącej z różnymi prędkościami do jednej lub większej liczby sekcji polimeryzacyjnych każdej ze stref polimeryzacji, w celu ułatwienia regulacji temperatury polimeryzacji i szybkości wytwarzania polimeru. Składniki katalityczne mogą być dodawane na powierzchnię lub pod powierzchnię złoża.

Pod pojęciem reaktora lub sposobu prowadzenia procesu polimeryzacji w fazie gazowej należy rozumieć reaktor lub sposób prowadzenia procesu polimeryzacji monomeru lub mieszaniny monomerów stanowiących gazy lub pary w warunkach panujących w reaktorze.

Układ recyrkulacyjny oraz reaktor korzystnie skonstruowane są tak, że pracują zasadniczo w warunkach izobarycznych. Oznacza to, że wahania nie przekraczają normalnych zakresów roboczych. Korzystnym jest, aby wahania ciśnienia w reaktorze i układzie zawracania do obiegu nie przewyższały $\pm 1,76$ atn, a korzystnie $\pm 0,70$ atn.

Jak wynika z analizy fig. 4, którą można z grubsza podzielić na dwa obszary, to znaczy obszar reaktora i obszar obróbki (oddzielania) gazu odlotowego oraz obszar uzupełniania katalizatora, strefa polimeryzacji poziomego reaktora polimeryzacyjnego 401 dzielona jest na szereg burzliwie mieszanych sekcji 467, 469, 471 i 473, dla zapewnienia możliwości stosowania w różnych sekcjach stref polimeryzacji różnych temperatur roboczych i/lub różnych prędkości wytwarzania polimerów. Polimeryzacja zachodzi w każdej z powyżej wspomnianych sekcji, prowadząc do uformowania złoża polimeru rozdzielonego w strefie polimeryzacji. Temperaturę polimeryzacji w każdej z sekcji można indywidualnie regulować różnymi sposobami, takimi, jak mechaniczne mieszanie, regulowane różnicowo wprowadzanie gazowego strumienia zasilającego zawierającego pary monomeru do każdej sekcji poprzez wloty 475, 477, 479 i 481 rozmieszczone wzdłuż dolnej części reaktora oraz wprowadzanie do każdej sekcji obojętnej cieczy chłodzącej i składników katalitycznych z różnymi prędkościami przez wloty cieczy chłodzącej 453, 455, 457 i 459 oraz wloty dla katalizatora 423, 425, 427 i 429 rozmieszczone wzdłuż wierzchu reaktora.

Reaktorowe gazy odlotowe odprowadzane są przez wyloty 483, 485, 487 i 489. Ze względu na to, że w reaktorze powstawać może pewna, działająca niekorzystnie ilość drobnych cząstek polimeru, korzystnie jest usuwać je zasadniczo przed wprowadzeniem reaktorowych gazów odlotowych do strefy obróbki gazów odlotowych i strefy przygotowywania katalizatora, za pomocą łapaczy, filtrów, osadników, cyklonów lub skrubików, albo ich kombinacji.

Stała substancja polimeryczna wytwarzana jest w każdej z burzliwie mieszanych sekcji 467 do 473 i — dzięki ciągłemu wytwarzaniu takiego polime-

ru — określona ilość produktu przechodzi stale przez przegrodę odbiorczą i z reaktora do naczynia zbiorczego 403.

Katalizator rozpuszczony lub zawieszony w obiegu cieczy chłodzącej korzystnie jest wprowadzać na powierzchnię złoża w przynajmniej jednej z różnych polimeryzacyjnej sekcji reakcyjnych poprzez wloty 423, 425, 427 i 429. Podobnie rozmieszczone wloty 453, 455, 457 i 459 stosuje się do wprowadzania obiegu cieczy chłodzącej, mogącej zawierać kokatalizator, na złoża w indywidualnych sekcjach reakcyjnych. Jednakowoż w zależności od rodzaju katalizatora, kokatalizatora i monomeru poddawanej polimeryzacji, katalizator i/lub kokatalizator może być wtryskiwany lub wprowadzany innym sposobem do oleju reaktorowego lub w innych nie ulegających polimeryzacji substancjach nośnych. Dla pewnych monomerów można katalizator i kokatalizator dodawać alternatywnie do strefy przygotowywania 445 i razem wprowadzać do reaktora 401.

W jednej wersji sposobu stwierdzono, że korzystnie jest wykonywać koncentryczne wloty katalizatora i cieczy chłodzącej, dzięki czemu katalizator i ciecz chłodzącą wtryskuje się do reaktora i na powierzchnię złoża polimeru w sposób zapewniający bardziej równomierny rozdział katalizatorów na powierzchni złoża. Możliwe jest jednak wykonanie osobnych wlotów katalizatora i cieczy chłodzącej, co umożliwia osobne wprowadzanie katalizatorów i cieczy chłodzącej na złoża.

Reaktorowe gazy odlotowe prowadzone są przewodem 431 do płuczki wieżowej 433 gdzie oddzielona zostaje co najmniej część cieczy chłodzącej zawartej w gazach odlotowych oraz drobne cząstki polimeru i pewna ilość składników katalitycznych, od oparów posiadającego zdolność polimeryzacji monomeru i ewentualnie wodoru. Posiadający zdolność polimeryzacji monomer i wodór, razem z pewną ilością pary cieczy chłodzącej, zawracane są do reaktora 401 od szczytu płuczki wieżowej 433, korzystnie po przepuszczeniu przez wymiennik ciepła 460 i separator 461, w celu wykroplenia dodatkowej cieczy chłodzącej, przez dmuchawę 444 i przewód recyrkulacyjny pary 456, razem z dodatkowym wodorem i uzupełnieniem gazowym, które doprowadza się za pośrednictwem przewodów 463 i 466. Alternatywnie, monomer i wodór mogą być zawracane do obiegu z płuczki wieżowej 433 do reaktora 401, z ominięciem wymiennika ciepła 460 i separatora 461. Ilość pary wprowadzonej do indywidualnych sekcji reaktora za pośrednictwem wlotów 475, 477, 479 i 481 może być indywidualnie regulowana za pomocą zaworów 491, 493, 495 i 497 i przez co złoża utrzymywane jest w subfluidalnym stanie. Ciecz chłodząca z rozdzielacza 461 jest zasadniczo wolna od drobnych cząstek polimeru i składników katalitycznych i nadaje się do stosowania w strefie przygotowywania katalizatora 445.

Ciecz chłodzącą, oddzieloną od reaktorowych gazów odlotowych schładza się za pomocą wymiennika ciepła 454 i zawraca w większej części do szczytu płuczki wieżowej 433, za pośrednictwem przewodu 438. Mniejszą część cieczy chłodzącej zawraca się przez przewód 437, wymiennik ciepła 443, pom-

pę 439 i przewód recyrkulacji cieczy chłodzącej 451 do wlotów cieczy chłodzącej 453, 455, 457 i 459. Ciecz ta niesie ze sobą pewną ilość monomeru, wodoru, kokatalizatora i drobnych cząstek polimeru doprowadzanych z gazami odlotowymi do płuczki wieżowej 433. Uzupełniającą ilość cieczy chłodzącej dodawać można przewodem 440. W korzystnej wersji wynalazku, w której stosowany jest kokatalizator, można dodawać uzupełniający kokatalizator do strefy przygotowywania katalizatora 445, wtryskując go wprost do strumienia obiegu cieczy chłodzącej przewodem 447, albo dodawać bezpośrednio w nie ulegającej polimeryzacji cieczy nośnej, do reaktora 401. Małą część cieczy chłodzącej, zasadniczo wolnej od drobnych cząstek polimeru i składników katalitycznych odbiera się z rozdzielacza 461 i przepuszcza się za pośrednictwem przewodu 434 i pompy 436 do strefy przygotowywania katalizatora 445, w celu uzupełnienia katalizatora.

Polimeryzacja w strefie uzupełniania katalizatora 445 lub w połączonym z nim przewodzie 449 i wlotach 423 — 429 może powodować poważne trudności wskutek zatykania się przewodów i można jej uniknąć przez utrzymywanie stężenia kokatalizatorów w strefie uzupełniania katalizatora 445 poniżej pewnej określonej wartości, zależnej od rodzaju użytego katalizatora i kokatalizatora oraz monomeru poddawanej polimeryzacji. W przypadku gdy kokatalizator dodawany jest do strefy uzupełniania katalizatora 445, koniecznym może być podejmowanie kroków mających na celu zapobieganie polimeryzacji w przewodach pomocniczych, takich np. jak oziębianie strefy przygotowywania, skręcanie czasu przebywania w niej składników katalitycznych itd. Dla zapobiegania polimeryzacji w strefie uzupełniania katalizatora 445 można do uzupełniania stosować ciecz chłodzącą z przewodu 440, zamiast obiegu cieczy chłodzącej.

W celu ułatwienia zmian stężenia katalizatora w przygotowywanym katalizatorze wprowadzanym do reaktora, przewód obejściowy strefy uzupełniania katalizatora wyposażony jest w zawór 499. Stwierdzono, że wielkość ziarn polimeru wytwarzanego w reaktorze 401 można korzystnie zmieniać przez dokonywanie zmian stężenia katalizatora wprowadzanego przez wloty 423, 425, 427 i 429. Stwierdzono ponadto, że korzystnie jest zmieniać stężenie katalizatora bądź to zmieniając jego stężenie w strefie uzupełniania 445 lub, dodatkowo albo alternatywnie dokonując zmian stężenia w strefie uzupełniania 445 lub, dodatkowo alternatywnie dokonując zmian stężenia przez wprowadzanie cieczy chłodzącej do przewodu katalizatorowego 449 za pomocą zaworu 499, bezpośrednio przed punktem, w którym katalizator wchodzi do otworów wlotowych katalizatora 423, 425, 427 i 429. Uzupełniony katalizator dodawany jest za pośrednictwem przewodu 442.

Stały rozdrobniony polimer gromadzący się w wyposażonym w mieszkadło reaktorze 401 przemieszcza się wzdłuż reaktora głównie na skutek nagromadzenia się polimeru w złożu reaktorowym, a nie wskutek mieszania. Warunek ten spełniany jest dzięki konstrukcji użytego wirnika, zapewniającego poruszanie, bez przemieszczania złoża do tyłu lub

do przodu. Czastki polimeru w złożu przylegającym do przegrody odbiorczej są wymiatane wskutek mieszania, przez otwór w przegrodzie odbiorczej, przy czym wielkość i położenie tego otworu mogą być zmieniane za pomocą szeregu urządzeń, w celu utrzymywania różnych poziomów stałego polimeru w reaktorze.

Przegrody przelewowe, w przypadku ich stosowania mogą być przymocowywane do wału napędowego 404 za pomocą pierścieni ślizgowych, albo zamocowywania do ścianek reaktora, korzystnie jest przy tym kierunkować je w taki sposób, aby szczyt przegrody przelewowej był ustawiony zgrubsza w linii z kierunkiem ustawienia złoża w czasie mieszania. Zapewnia to przelewanie się wzdłuż całej długości szczytu przegrody przelewowej. Jeżeli jednak jest to pożądane, to przegrody przelewowe mogą być zorientowane poziomo. Zamiast przegród przelewowych można, co zapobieganie intensywnemu mieszanemu wstecznemu między dwiema lub większą liczbą sekcji reaktora, stosować inne rodzaje przegród. Dla specjalistów oczywistym jest np., że stosować można cienkie, umocowane do wału napędowego 404 przegrody ścienne, wypełniające przekrój poprzeczny reaktora, w których wycięty jest jeden lub większa liczba otworów.

Czastki polimeru przechodzące przez taki otwór w przegrodzie odbiorczej wpadają do naczynia zbiorczego reaktora 403. Zebrany polimer stały może być łączony z dodatkami i wytłaczany w roztopionym stanie znanymi sposobami, bądź też może być zbierany bez znaczącego obniżenia ciśnienia w taki sposób, że substancję stałą roztopia się w naczyniu 403, a powstający roztopiony polimer traktuje substancją dezaktywującą katalizator i innymi dodatkami i uwalnia od lotnych substancji jeszcze w stanie roztopionym, a następnie poddaje znanymi sposobami obróbce wykańczającej na produkt handlowy.

Figura 1 przedstawia szczegóły reaktora 401 według fig. 4 oznaczonego na tej figurze 101. Widać, że wewnątrz reaktora 101 składa się z czterech umożliwiających indywidualną regulację sekcji polimerizacyjnych 167 — 173, oddzielonych od siebie przegrodami przelewowymi 110 — 114, sięgającymi w kierunku pionowym nieco ponad środek reaktora i zorientowanymi tak, że ich powierzchnie górne są ustawione w przybliżeniu w linii z powierzchnią złoża polimerycznego w czasie mieszania. W korzystnej wersji wynalazku przegrody przelewowe 110, 112 i 114 mają tak dobraną wysokość, że złoże polimeryczne zajmuje około połowę objętości reaktora. Po podniesieniu się poziomu złoża polimeru ponad wysokość przelewu, wpada ono do sąsiedniej sekcji, poruszając się w kierunku odbioru.

Jeżeli pożądanym jest prowadzenie procesu przy zastosowaniu dwóch lub większej liczby mieszanin gazowych (o różnych stężeniach wodoru), jak również różnych wartości temperatury w sekcjach, to w opisany sposób skonstruowane są wszystkie sekcyjne przegrody przelewowe, za wyjątkiem jednej lub większej liczby przegród rozdzielczych, które dzielą reaktor na strefy polimerizacji o różnym składzie mieszanin gazowych. Cienkościenne przegrody rozdzielcze wypełniają przekrój poprzeczny

reaktora i wyposażone są w otwór znajdujący się poniżej poziomu złoża polimeru, umożliwiającą przemieszczanie się stałej substancji polimerycznej. Rozwiązanie takie pozwala na kontrolowanie procesu mieszania się gazu między strefami. Przy pracy w takim reżimie o zmiennym stężeniu gazu poszczególne strefy winny mieć osobne urządzenia do obróbki i recyrkulacji reaktorowego gazu odlotowego i mogą posiadać oddzielne urządzenia do uzupełniania strat wodoru i monomeru.

Przegrody rozdzielcze są zwykle przystosowane do zapobiegania nadmiernemu wymieszaniu się par między indywidualnymi pomieszczeniami, jednakowoż w jednej wersji sposobu według wynalazku przewidującej stosowanie wielu różnych stężeń wodoru, pary rozmyślnie miesza się, przez doprowadzanie par ze strefy o niskim stężeniu wodoru do strefy o wysokim stężeniu wodoru i dodawanie uzupełniającej ilości monomeru bezpośrednio do strefy o niskim stężeniu wodoru oraz uzupełniającej ilości wodoru bezpośrednio do strefy o wysokim stężeniu wodoru.

Wnętrze reaktora wyposażone jest w obrotowy wał napędowy wirników 104, rozciągający się wzdłużnie poprzez reaktor 101, do którego umocowane są poprzeczne wirniki sięgające do wewnętrznej ściany reaktora 101 z pozostawieniem minimalnej szczeliny w celu zapewnienia odpowiedniego mieszania złoża przy ścianie reaktora. Korzystnym jest nadawanie wirnikom płaskiej konfiguracji, w celu zwiększenia do maksymalnej wartości efektu wymieszania złoża przy danej prędkości obrotowej. Szerokość wirników dobiera się w taki sposób, aby w sekcji reaktorowej o długości około 1 metra mieściło się od około czterech do około dwunastu wirników. Sąsiadujące ze sobą wirniki zorientowane są w taki sposób, że kąt pomiędzy nimi wynosi około dziewięćdziesiąt stopni.

Konstrukcja wirników rozwiązana jest tak, by zmniejszyć do minimum efekty przemieszczania się złoża w czasie mieszania zarówno do tyłu, jak i do przodu. Wirniki napędzane są za pomocą silnika 102 z taką prędkością, jak niezbędna jest dla zapewnienia powolnego i regularnego przemieszczania się całego złoża polimeru zawartego w reaktorze. Szybkość obrotów wirnika winna być dostatecznie duża dla zapewnienia żądanej wymiany ciepła i masy między substancjami ciekłymi, stałymi i gazowymi, lecz nie na tyle duża, by mniejsze porcje złoża polimeru odrzucane były w wielkich ilościach do przestrzeni ponad złożem. Oznacza to, że typowa prędkość mieszania wynosi 5—30 obrotów na minutę, dzięki czemu integralność złoża pozostaje nienaruszona.

Przestrzeń sąsiadująca z przegrodą odbiorczą oraz znajdującą się ponad naczyniem odbiorczym wyposażona jest również w jeden lub większą liczbę podobnych wirników 120, których liczba zależy od wielkości odbieralnika. Oczywistym jest jednak, że stosować można urządzenia zastępujące przegrodę odbiorczą, takie jak końcowe lub boczne otwory odbiorcze.

W reaktorze 101 stosować można dużą liczbę wlotów katalizatora i cieczy chłodzącej, przy czym każda sekcja reaktora 167—173 może być wyposażona

w jedną lub większą liczbę par wlotów katalizatora i cieczy chłodzącej. Wloty katalizatora i cieczy chłodzącej rozwiązywane są zwykle w taki sposób, że katalizator i ciecz chłodząca nanoszone są w przybliżeniu w samym miejscu na wierzchu złoża znajdującego się w ruchu. Taki sposób wprowadzania katalizatora i cieczy chłodzącej oraz powolne mieszanie zapewniają, jak stwierdzono, bardziej równomierny przebieg polimeryzacji i zapobiegają miejscowemu stapieniu się polimerycznego złoża, prowadząc w rezultacie do zmniejszenia liczby czopów powstających z roztopionego polimeru i do bardziej niezawodnej pracy reaktora. W jednej z wersji sposobu prowadzenia procesu polimeryzacji według wynalazku korzystnie jest zapewnić w strefie polimeryzacji możliwość osobnej regulacji procesu dodawania składników katalitycznych i cieczy chłodzącej, np. za pomocą zaworów. Taka osobna regulacja ilości substancji wprowadzanych do reaktorowych sekcji 167—173 ułatwia oddzielną regulację wartości temperatury polimeryzacji i prędkości wytwarzania polimeru w sekcjach i może być stosowana do zmieniania i regulacji ciężaru cząsteczkowego i rozkładu wielkości ziarn polimeru.

Opary, zawierające świeży i zawracany gazowy ulegający polimeryzacji monomer lub monomery oraz ewentualnie wodór, doprowadzana jest przewodem par zasilającego monomeru 156 do wlotów pary 175—181, z prędkością dobraną tak, aby uniknąć fluidyzacji złoża. Prędkość doprowadzania gazów do indywidualnych sekcji 167—173 może być regulowana za pomocą zaworów 191—197 i regulację taką można stosować w celu łatwiejszego dokonywania w sekcjach zmian wartości temperatury polimeryzacji i prędkości wytwarzania polimeru, o ile to jest żądane.

Ważna wersja sposobu prowadzenia procesu przy zastosowaniu opisanego reaktora według wynalazku polega na tym, że temperaturę polimeryzacji w jednej lub większej liczbie sekcji utrzymuje się na poziomie różnym od wartości w innej sekcji lub sekcjach (dwu- lub wielotemperaturowy reżim roboczy), przy czym korzystnie jest zmieniać stężenia jednego lub wszystkich składników katalitycznych wprowadzanych do różnych sekcji. Tą drogą oddziałuje się korzystnie na rozkład wielkości ziarn i rozkład ciężarów cząsteczkowych. Można to przeprowadzać przez osobne zasilanie otworów wlotowych katalizatora różnych sekcji. Nawet w procesie jednotemperaturowym korzystnym może być zasilanie jednej lub większej liczby sekcji składnikami katalitycznymi o stężeniach różnych od stężeń składników katalitycznych wprowadzanych do innej lub innych sekcji.

Całkowity zakres temperatury polimeryzacji w reaktorze zależy od rodzaju monomeru aktualnie poddawanego polimeryzacji i rodzajużądanego produktu handlowego, jaki ma być z niego wytworzony i odpowiada znanym wartościom. Zakres stosowanych wartości temperatury waha się zazwyczaj od 40°C do wartości zbliżonej do temperatury mięknięcia złoża. Na całkowitą wartość ciśnienia w czasie polimeryzacji składa się ciśnienie cząstkowe polimeryzującego monomeru, ciśnienie cieczy

chłodzącej przeprowadzonej w stan pary oraz ewentualnie ciśnienie wodoru. Indywidualne ciśnienia cząstkowe składników sumujące się na ciśnienie całkowite determinują prędkość, z jaką przebiega proces polimeryzacji, wartość ciężaru cząsteczkowego oraz rozkład ciężaru cząsteczkowego wytwarzanego polimeru. Temperaturę polimeryzacji reguluje się znanym sposobem.

Skrajne płyty podtrzymujące konstrukcję wewnątrz reaktora 101 oznaczone są oznacznikami 124 i 126.

Figura 2 przedstawia rzut reaktora 101 przedstawionego na fig. 1, wzdłuż linii 2—2. Rysunek pokazuje orientację sąsiednich wirników o 90°, nastawny otwór przegrody odbiorczej 218 i przegrodę odbiorczą 216. Rysunek przedstawia ponadto orientację przegrody przelewowej 214 względem złoża polimerycznego 201 i kierunek ruchu łopatk w odniesieniu do orientacji złoża.

Figura 3 przedstawia rzut reaktora 101 pokazanego na fig. 1, wzdłuż linii 3—3. Pokazane są również: przegroda odbiorcza 316, otwór 318 w tej przegrodzie oraz kierunek ruchu wirników w stosunku do otworu przegrody odbiorczej 318 i orientacja złoża polimeru.

Urządzenie i sposób według wynalazku mogą być stosowane do polimeryzacji monomerów posiadających zdolność polimeryzacji w temperaturze niższej od temperatury mięknięcia ich form polimerycznych, a między innymi etenu, propenu, 4-metylo-pentenu-1, butenu-1, chlorku winylu, butadienu, styrenu, i mieszaniny takich monomerów. Urządzenie i sposób według wynalazku nadają się zwłaszcza do polimeryzacji etylenu i propylenu.

Ciecz chłodząca stosowana do regulacji temperatury stanowi łatwo lotną ciecz, która może być natryskiwana na powierzchnię złoża polimeru w celu odprowadzenia przez odparowanie ciepła ze złoża. Jako ciecz chłodzącą przez odparowanie można stosować monomer w postaci ciekłej, lub inną ciecz obojętną w stosunku do polimeryzującego monomeru, składników katalitycznych stosowanych w procesie polimeryzacji; musi ona charakteryzować się przy tym tak wysokim ciepłem parowania, jak tylko to jest możliwe do pogodzenia z warunkiem łatwego odparowywania w temperaturze polimeryzacji w reaktorze. Stosować w tym celu można zwykle alkany, takie jak propan, butan, pentan lub heksan lub ich mieszaniny o zbliżonych temperaturach wrzenia. Korzystną cieczą chłodzącą dla etylenu jest izobutan lub izopentan. Jest oczywiste, że w przypadku gdy poddawany polimeryzacji monomer ma zdolność łatwego wykraplania, jak np. propylen, to w charakterze cieczy chłodzącej stosować można skroplony monomer lub mieszaninę skroplonego monomeru i dodatkowej cieczy chłodzącej.

Prędkość dodawania cieczy chłodzącej winna być dostatecznie niska dla utrzymywania złoża polimeru w stanie suchym, to znaczy dla utrzymania ciśnienia cząstkowego pary cieczy chłodzącej na poziomie niższym od wartości odpowiadającej punktowi rosy, lecz jeszcze dostatecznie wysokim dla uzyskania maksymalnego efektu chłodzącego przez odparowanie cieczy chłodzącej. Ciecz chłodząca od-

prowadza zwykle co najmniej 50% ciepła polimeryzacji. W procesie polimeryzacji propylenu pożądanym jest aby ciecz chłodząca odprowadzała przeszło 90% ciepła polimeryzacji. Przy polimeryzacji etylenu w temperaturze 93,3°C korzystnie jest doprowadzać przeszło 70% ciepła polimeryzacji przy użyciu izobutanu, a przeszło 50% ciepła — przy użyciu izopentanu.

Najbardziej przydatnymi katalizatorami, które stosuje się w procesie prowadzonym sposobem według wynalazku są takie, które charakteryzuje bardzo wysoką aktywność i które zapewniają wysoką wydajność. Do tej grupy należą katalizatory złożone ze związków metaloorganicznych grup IA, IIA i IIIA układu okresowego pierwiastków, a także katalizatory na bazie związków metali przejściowych. Szczególnie korzystnymi są kokatalizatory na bazie związków glinoalkanowych, takie jak katalizator trójalkiloglinowy lub halogenek alkiloglinowy, np. chlorek dwualkiloglinowy. Przykładem katalizatora na bazie metalu przejściowego może być związek metalu należącego do grupy IV lub V, związek metalu należącego do grupy VI, np. tlenek chromowy lub molibdenowy, albo jeden z wyżej określonych katalizatorów naniesiony na nośnik z tlenku magnezu lub na taki nośnik, jak tlenek glinu, krzemionka, albo mieszanina tlenku glinu i krzemionki.

Jak wspomniano powyżej, korzystnymi katalizatorami i kokatalizatorami są takie, które charakteryzują się wysoką wydajnością. Pod określeniem katalizatorów i kokatalizatorów o wysokiej wydajności rozumiane są takie katalizatory i kokatalizatory, których pozostałości nie potrzeba usuwać z wytwarzanych produktów.

Korzystnymi katalizatorami i kokatalizatorami przy polimeryzacji etylenu są: kokatalizator trójalkiloglinowy z katalizatorem stanowiącym związek tytanu naniesiony na nośnik na bazie tlenku magnezu, albo tlenek chromowy na nośniku tlenku glinu, krzemionki lub ich mieszaninach. Do polimeryzacji propylenu korzystnie jest stosować kokatalizator w postaci chlorku dwualkiloglinowego i katalizator stanowiący aktywny trójklorek tytanu. Sposób i urządzenie według wynalazku nie ograniczają się jednakowoż do wyliczonych tu katalizatorów i kokatalizatorów, lecz urządzenie i sposób według wynalazku prowadzą do najlepszych rezultatów przy stosowaniu katalizatorów o wysokiej wydajności.

Wynalazek zilustrowany jest poniższymi, nie ograniczającymi zakresu jego stosowalności przykładami. Próby prowadzono w reaktorze typu przedstawionego na fig.1.

Przykład I. Z katalizatora chlorku tytanowego na nośniku, sporządzono zawieszinę w izopentanu o stężeniu 30 mg/litr i pompowano w sposób ciągły do reaktora, w ilości 300 ml/godzinę. Trójetylek glinu rozcieńczony izopentanem do 1000 mg/litr pompowano w sposób ciągły z prędkością niezbędną dla utrzymania stosunku wagowego trójetyleglinu/katalizator w granicach od 3:1—15:1. Etylen wprowadzano nieprzerwanie z prędkością polimeryzacji w celu utrzymania ciśnienia 21,1 atn. Z reaktora odprowadzano ciągły strumień 8,5 dm³ gazu/godzinę do analizy metodą chromatografii gazo-

wej, utrzymując stężenie wodoru w reaktorze na poziomie 34% molowych, przez nieprzerwane dodawanie wodoru, w celu regulacji ciężaru cząsteczkowego polimeru. Temperaturę złoża polimeru w reaktorze utrzymywano na poziomie 71°C, wtryskując nieprzerwanie izopentan z odpowiednią szybkością na złożo, które mieszano z prędkością 30 obrotów/minutę. Parujący izopentan ulegał wkropleniu i był zawracany do obiegu. Nie wykroplony gaz (4,4 — 10°C) zawracano nieprzerwanie do obiegu dolną częścią mieszanego złoża polimeru. Poziom złoża polimeru utrzymywano na poziomie odpowiadającym położeniu otworu w przelewowej przegrodzie oporowej. Nadmiar polimeru przelewano do kotła do topnienia o temperaturze utrzymywanej między 177 a 204°C, wykorzystując łącznie ciepło polimeryzacji i zewnętrzne ogrzewanie energią elektryczną. Roztopiony polimer ściekał na spód, skąd przetłaczany był przez poziomy odcinek rury o średnicy 19,1 mm i długości 122 cm w temperaturze 204—260°C, działaniem ciśnienia panującego w reaktorze.

Tablica 1

Własności polimeru

1	2
Warunki w czasie polimeryzacji:	
Temperatura, °C	71,3
Ciśnienie, atn	21,1
Obecność wodoru, % molowe	34
Wagowy stosunek trójetyleglinu do katalizatora:	
w szarży A	13 : 1—15 : 1
w szarży B	2,6 : 1—3,75 : 1

1	2	3
A. Właściwości ogólne polimeru:	szarża A	szarża B
Gęstość w stanie nieodprężonym g/cm ³	0,961	0,959
Gęstość w stanie odprężonym g/cm ³	0,977	0,977
Lepkość właściwa, dl/g	1,87	2,29
Liczba stopowa, MF ₁ , g/10 minut	0,92	0,44
Liczba stopowa, MF ₁₀ , g/10 minut	38	24
Współczynnik przepływu, MF ₁₀ /MF ₁	41,4	54,5
Ilość substancji ekstrahowalnych heksanem, % wagowe	0,47	0,41
Zawartość substancji lotnych, % wagowe	0,20	0,28
Sztywność, kg/cm ²	11600	11250

ciąg dalszy tablicy 1

1	2	3
B. Parametry ciężaru cząsteczkowego	Szarża A	Szarża B
Rozkład ciężaru cząsteczkowego, $\overline{M}_w/\overline{M}_n$	7,6	10,5
C. Właściwości wytrzymałościowe przy rozciąganiu z szybkością 50 mm/minutę		
Wytrzymałość na rozciąganie przy odkształcaniu plastycznym kg/cm^2	319,2	323,4
Krańcowa wytrzymałość na rozciąganie, kg/cm^2	239,8	197,6
Wydłużenie przy odkształcaniu plastycznym, %	10	11
Wydłużenie krańcowe, %	1200	689
D. Właściwości udarnościowe		
Udarność przy rozciąganiu, kg-m/cm^2	1,39	1,89
Udarność Izoda, kg-m/cm	0,50	0,53
E. Właściwości cieplne		
Temperatura mięknięcia, metodą Vicata, $^{\circ}\text{C}$	130	127,8
Temperatura kruchości, $^{\circ}\text{C}$	—	—

Do roztopionego złoza polimeru pomiędzy kotłem do topnienia i deaktywatorem katalizatora wtryskiwano nieprzerwanie wodę w ilości $10 \text{ l/cm}^2/\text{godzinę}$. Roztopiony polimer wyciskano z deaktywatora katalizatora przez otwór o średnicy 9,5 mm i przeciągano przez kąpiel wodną oraz cięto na kawałki. Prędkość wytwarzania polimeru wynosiła 0,45–1,36 kg/godzinę , przy poziomie wydajności 100000 g polimeru/g katalizatora. Fizyczne właściwości polimeru odbieranego z kotła do topnienia zestawiono w tablicy 1, a niektóre parametry proszku polimericznego zestawiono w tablicy 2.

Przykład II. W reaktorze ze stali węglowej o średnicy 61 cm i długości 91,4 cm prowadzono proces polimeryzacji mieszaniny etylenu i propylenu metodą ciągłą. Temperatura w jednym końcu reaktora wynosiła $82,8^{\circ}\text{C}$, $77,2^{\circ}\text{C}$ w środku reaktora i $82,8^{\circ}\text{C}$ w pobliżu przegrody odbiorczej, a całkowite ciśnienie w reaktorze wynosiło 28,1 atn. Do reaktora doprowadzano 9,33 kg etylenu na godzinę i 0,13 kg propylenu na godzinę. Natężenie przepływu gazu obiegowego wynosiło $64,9 \text{ dm}^3/\text{minutę}$, a obiegowej cieczy chłodzącej, to jest izopentanu $1,10 \text{ dm}^3/\text{minutę}$. Katalizator tytanowy na nośniku dodawano w ilości około 0,3 g na godzinę, w postaci rozcieńczonej zawiesiny w izopentanie. Ilość dodawanej zawiesiny wynosiła około $11,35 \text{ dm}^3/\text{godzinę}$. Kokatalizator trójetyloglinowy dodawano w ilości 35 ml na godzinę, w postaci roztworu w izopentanie o stężeniu 0,025 g/ml.

Nieprzerwanie przeprowadzano analizę składu reaktorowych gazów obiegowych, przy czym typowe wartości były następujące: wodór 37% molowych; etan 0,3% molowych; propan 1,1% molowych; izopentan 1% molowych; oraz etan 60,6% molowych. Wartość liczby stopowej produktu wynosiła około 0,58 g/10 min.

Przykład III. Polimeryzacji poddawano etylen sposobem identycznym do opisanego w przykładzie I. W charakterze katalizatora stosowano 2%

Tablica 2

Parametry stałego rozdrobnionego polimeru otrzymanego w warunkach prowadzenia procesu polimeryzacji podanych w tablicy 1

Numer frakcji	Szarża A			Szarża B
	5R	8R	10R	
Całkowita ilość wyprodukowanego polimeru, g	3628	5509	6637	1952
Proces według wynalazku (ilość doświadczeń)	3,0	4,6	5,5	1,6
% pozostałej substancji wyjściowej				
Gęstość, g/cm^3	0,36	0,37	0,37	0,41
Mf_{10}	28,7	38,7	48,2	
MF_1	0,89	1,0	1,3	
MF_{10}/MF_1	32,3	38,7	37,1	

wagowych trójtlenku chromu na nośniku SiO_2 , produkcji W.R. Grace, Nr 952. Katalizator wyprażano w ciągu 12 godzin w temperaturze 649°C w obecności tlenu nie zawierającego śladów wilgoci. Do reaktora wprowadzano nieprzerwanie katalizator,

i trójizobutyloglin, oraz etylen w temperaturze 99°C pod ciśnieniem 21,1 atn. Wodór doprowadzano w ilości nieodzownej dla utrzymania stężenia 35% molowych H₂ w reaktorze. Wartość stosunku molowego $\text{Al}(\text{i-Bu})_3 : \text{CrO}_3$ wynosiła 3. Wydajność

polimeru w przeliczeniu na ilość katalizatora wynosiła 4600 g/g. Polimer odprowadzano nieprzerwa-

nie w postaci roztopionej. Parametry fizyczne wytworzonego polimeru były następujące:

Tablica 3

Frakcja	Wskaźnik topnienia	MF ₁₀	MF ₁₀ /MF ₁	Wagowy % substancji ekstraktujących się	Wagowy % substancji lotnych	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$
5	0,20	22,2	111	1,5	0,65	14,7
6	0,12	16,6	138	1,6	0,87	17,0
7	0,12	20,2	168	1,8	0,88	15,4

Przykład IV. Propylen poddawano metodą ciągłą polimeryzacji w fazie gazowej w obecności czynnego katalizatora w postaci chlorku tytanu razem z kokatalizatorem w postaci chlorku dwuetyloglinowego, w warunkach podanych w tablicy 4. Propylen spełniał rolę sam siebie chłodzącej cieczy dla odprowadzania ciepła. Polimer odbierano nieprzerwanie w postaci rozdrobnionej substancji poprzez komorę o podwójnym zamknięciu zaworami kulowymi, umocowaną na końcu reaktora po stronie odbiorczej.

Tablica 4a

Polimeryzacja propylenu

Katalizator: Trójtłorek tytanu

Kokatalizator: Chlorek dwuetyloglinowy

Warunki: Temperatura 71°C, ciśnienie 21,1 atn.

1% molowy wodoru

Czas włączenia strumienia, minuty	270	153
Sposób dodawania katalizatora:	okresowo	okresowo
Stosunek Et ₂ (AlCl) ₂ TiCl ₄	2,8	2,8
Prędkość dodawania TiCl ₄ , mg/godzinę	48 ^{1/}	24—48 ^{2/}

ciąg dalszy tablicy 4a

	165	486
Całkowita ilość wyprodukowanego polimeru, g		
Wydajność polimeru, g/g		
20	(0—145 minut) 1970	(0—270 minut) 3120 (0—60 minut) 1225
25	(0—60 minut) 640	(60—120 minut) 3800
30	(60—145 minut) 4600	(120—180 minut) 5300 (180—240 minut) 4700 (240—270 minut) 3000
35		

^{1/} 12 miligramową porcję katalizatora dodawano co 15 minut przez okres do 90 minut. Po upływie 90 minut nie dodawano więcej katalizatora.

^{2/} 12 miligramową porcję katalizatora dodawano co 15 minut przez okres do 90 minut. Potem w okresie od 90 do 270 minut dodawano 12 mg katalizatora co 30 minut.

Tablica 4b

Czas włączenia strumienia, minuty	153	225	162
Sposób dodawania katalizatora:	ciągle	okresowo	ciągle
Stosunek Et ₂ (AlCl) ₂ TiCl ₄	3,0	2,8	2,9
Prędkość dodawania TiCl ₄ , mg/godzinę	45	24—48 ^{2/}	46
Całkowita ilość wyprodukowanego polimeru, g	296	358	300
Wydajność polimeru, g/g	(0—153 minut) 2600	(0—225 minut) 2980 (—90 minut) 172 (90—225 minut) 7200	(0—162 minut) 2040

^{2/} — patrz tablica 4a.

Przykład V. Do kopolimeryzacji propylenu o stężeniu 3% molowych w gazie reaktorowym z etylenem stosowano katalizator w postaci chlorku tytanu na nośniku oraz kokatalizator trójtetylogli-

nowy przy postępowaniu identycznym jak w przykładzie I. Ciekły propylen dodawano nieprzerwanie w ilości 30 ml/godzinę, przez co podtrzymywano jego stężenie w gazie reaktorowym na poziomie 3%.

molowych. Kopolimer w postaci rozdrobnionej substancji usuwano poprzez komorę o podwójnym zamknięciu zaworami kulowymi, zamocowaną na końcu reaktora po stronie odbiorczej. Katalizator i kokatalizator dezaktywowano przez traktowanie kopolimeru parą o temperaturze 121°C. Dodawano

porcję inhibitora kopolimeryzacji i produkt wytłaczano ze stopu znanymi sposobami, uzyskując produkt w postaci tabletek. Warunki dla dwóch serii doświadczeń przeprowadzonych zilustrowanym tu sposobem zestawiono poniżej w tablicy 5.

Tablica 5a

Przebieg	1	2	3	4	5A	5B
Czas włączenia strumienia, godziny, minuty	5,12	3	5,20	4,22	3,8	3,8
Temperatura, °C	82	81	82	80,6	81	81
Ciśnienie całkowite, atn	21,1	21,1	21,1	21,1	21,1	21,1
Średnia prędkość doprowadzania katalizatora, mg/godzinę	37,0	29,1	30,9	33,3	40,2	40,2
Skład gazu obiegowego % molowych:						
Wodór	38	35	36	31	40	40
Etylen	52	44	52	61	48	48
Etan	6,6	20,5	7,8	4,2	8,6	8,6
Propylen	2,3	3,2	3,2	3,2	2,6	2,6
Izopentan	1	1	1	1	1	1
Prędkość przepływu przez reaktor, dm ³ /godzinę	24,6	24,4	16,7	17,3	19,5	19,5
Ilość wyprodukowanego polimeru, g	500	690	822	1357	0	165
Wydajność katalizatora, g/g	2600	8000	4980	9320	0	620
Liczba stopowa, g/10 minut	0,17	0,2	0,2	0,17—1,0	—	—

Tablica 5b

Przebieg	6	7	8	9	10	11
Czas włączenia strumienia, godziny, minuty	6,37	7,10	6,55	4,22	3,15	2,45
Temperatura, °C	82,2	83,3	86	85	97	97
Ciśnienie całkowite, atn	21,1	21,1	21,1	21,1	21,1	21,1
Średnia prędkość doprowadzania katalizatora, mg/godzinę	42	37	33,8	37,9	39,2	41,0
Skład gazu obiegowego % molowych						
Wodór	42	41	39	36	36	36
Etylen	41	46	50	55	52	52
Etan	12,6	8,8	7,0	5,1	8,3	8,3
Propylen	3,1	2,9	3,4	2,9	3,2	3,2
Izopentan	1	1	1	1	1	1
Prędkość przepływu przez reaktor, dm ³ /godzinę	17,8	18,1	17,8	17,6	16,7	16,7
Ilość wyprodukowanego polimeru, g	339	1416	1015	1764	754	348
Wydajność katalizatora, g/g	1150	5345	4410	10660	5915	3130
Liczba stopowa, g/10 minut	—	6—7	6—7	6—7	6—7	6—7

Przykład VI. Katalizator w postaci chlorku tytanu na nośniku oraz kokatalizator trójetyloglinowy stosowano do polimeryzacji etylenu w taki sposób jak w przykładzie I. Polimer usuwano w postaci rozdrobnionej substancji poprzez komorę o podwójnym zamknięciu zaworami kulowymi. Katalizator dezaktywowano za pomocą pary o tem-

peraturze 121°C. Do polimeru dodano porcję inhibitora polimeryzacji i otrzymany produkt wytłaczano zwykłym sposobem ze stopu, otrzymując produkt w postaci tabletek. Warunki procesu polimeryzacji oraz właściwości kilku frakcji produktu wytwarzanego zilustrowanym sposobem zestawiono poniżej w tablicy 6 i 7.

Tablica 5c

ciąg dalszy tablicy 5c

1	2	3		1	2	3
Przebieg	1	2	5	Wodór	44	42
Czas włączenia strumienia, godziny, min.	4,53	5,15		Etylen	45	46
Temperatura, °C	89	93		Etan	7,0	8,0
Ciśnienie całkowite, atn	21,1	21,1	10	Propylen	2,9	2,95
Średnia prędkość doprowadzania katalizatora, mg/godzinę	40	28		Izopentan	1	1
Stosunek wagowy trójetyloglinu do użytego katalizatora	7,5	7,5	15	Prędkość przepływu przez reaktor, dm ³ /godzinę	17,6	19,0
Skład gazu obiegowego, % molowych				Ilość wyprodukowanego polimeru, g	1055	1539
				Wydajność katalizatora, g/g	5375	8800
				Liczba stopowa, g/10 minut	12—20	17—19

Tablica 6a

Warunki polimeryzacji					
Temperatura, sekcja 1, °C	82	71—96	71—96	71—96	71—96
sekcja 2, °C	79	71—96	71—96	71—96	71—96
wylot, °C	74	77	77	77	77
zbiornik cieczy	58	66	66	63	66
Ciśnienie, atn	21,1	21,1	21,1	21,1	21,1
Skład gazu reakcyjnego, % molowe					
Wodór	25	22	22	20	25
Etylen	74	77	77	79	73
Etan	0,2	0,3	0,3	0,2	0,4
Izopentan	1	1	1	1	
Prędkość przepływu przez reaktor, dn ³ /godzinę	1919	19	19	54,4	29,7
Katalizator					
Stężenie w strumieniu zasilającym, mg/litr	125	125	62,5	62,5	62,5
Prędkość zasilania, mg/godzinę	31,9	25,2	10,6	9,7	11,9
Kokatalizator					
Stężenie AlEt ₃ w zasilającym str., mg/litr	1250	1250	625	625	625
Prędkość zasilania AlEt ₃ , mg/godzinę	319	252	106	87	119
Stosunek wagowy AlEt ₃ /katalizator	10	10	10	10	10
Wyniki polimeryzacji					
Całkowity czas przebiegu	9,8	14,8	1,8	6,2	7,5
Całk. ilość wypr. polimeru, g	663	2107	781	619	1146
Wydajn. polimeru na godz./GRAM katalizatora	2000	5660	41700	11600	12800

Tablica 6b

1	2	3	4	5	6	7	8
Warunki polimeryzacji							
Temp., sekcja							
1, °C	96	88	90	90	85	88	88
sekcja							
2, °C	96	87	89	88	83	86	88
wylot, °C	77	78	79	78	77	79	77
zbiornik cieczy	66	72	72	72	72	69	60

ciąg dalszy tablicy 6b

1	2	3	4	5	6	7	8
Ciśnienie, atn	21,1	21,1	21,1	21,1	21,1	21,1	21,1
Skład gazu reakcyjnego, % molowe							
Wodór	25	60	35	42	40	44	55
Etylen	72	39	64	56	59	55	41
Etan	0,9	0,3	0,6	0,6	0,4	3,0	0,4
Izopentan							
Prędkość przepływu przez reaktor, dn ³ /godzinę	5,7	18,4	20,4	21,8	21,2	22,7	20,4
Katalizator							
Stężenie w strumieniu zasilającym, mg/litr	62,5	62,5	125	80	62,5	31,2	40
Prędkość zasila- nia mg/godzinę	4,85	21,8	17,2	9,1	2,9	11,6	11,0
Kokatalizator							
Stężenie AlEt ₃ w zasilającym str., mg/litr	625	625	1250	800	625	313	200
Prędkość zasila- nia AlEt ₃ , mg/godz.	485	218	172	91	29	116	55
Stosunek wagi- wy AlEt ₃ /katali- zator	10	10	10	10	10	7,5	5
Wyniki polimery- zacji							
Całk. czas przebiegu	7,8	20,9	7,5	2,5	5,8	6,5	22,9
Całk. ilość wypr. polimeru, g	749	52	366	429	3335	2,05	3077
Wydajność poli- meru na godz./ GRAM kataliza- tora	19700	—	2830	19240	204000	2715	12200

Przykład VII. Propylen poddano polimeryzacji sposobem zasadniczo identycznym do opisanego w przykładzie I. Rolę gazu obiegowego i cieczy chłodzącej spełniał propylen. Temperatura w kotłach do topnienia wynosiła 177°C, natomiast w sekcji dezaktywacji katalizatora panowała temperatura 204°C. Do reaktora wprowadzano co 30 minut 33 mg chlorku tytanu jako katalizatora oraz 77 mg kokatalizatora w postaci chlorku dwuetyloglinowego, z zachowaniem stosunku molowego Al/Ti = 3. Wodór dodawano w ilości niezbędnej dla utrzymania stężenia 2,0% molowych w fazie gazowej reaktora. Temperaturę w reaktorze utrzymywano na poziomie 71°C, a ciśnienie ma wartości 21,1 atn, przez regulację temperatury w chłodnicy obiegowej na poziomie około 49°C. Osiągana wydajność polimeru wynosiła w przeliczeniu na katalizator 10000 g/g. Polimer usuwano z reaktora w postaci roztopionej. Natężenie przepływu ze stopu wynosiło dla polimeru 18,4 g/10 minut w tem-

peraturze 110°C pod obciążeniem 2060 g. Zawartość substancji dających ekstrahować się za pomocą n-heksanu w temperaturze 68°C wynosiła 4,0% wagowych.

Przykład VIII. Poddano etylen polimeryzacji sposobem identycznym do opisanego w przykładzie I, z tą różnicą, że temperatura w dwóch sekcjach reaktora utrzymywana była na różnym poziomie. W pierwszej sekcji reaktora panowała temperatura 71°C, a w drugiej 99–110°C. Uzyskano to przez zmianę ilości izopentanu dodawanego w charakterze cieczy chłodzącej do każdej sekcji. Jako katalizator dodawano związek tytanu na nośniku, a ponadto dodawano jako kokatalizator trójetiloglin, z zachowaniem wartości stosunku ilości kokatalizatora do katalizatora równej 3:1. Ciśnienie w reaktorze utrzymywano na poziomie 21,1 atn, a stężenie wodoru — 40% molowych. Uzyskiwana wydajność polimeru wynosiła 62000 g/g katalizatora. Zmierzona wartość liczby stopowej polimeru

Tablica 7

	Frakcja 13—22	Frakcja 23—29
Właściwości ogólne		
Gęstość w stanie odprężonym, g/cm ³	0,9734	0,9787
Lepkość właściwa, dl/g	1,99	1,28
Liczba stopowa, MF ₁ , g/10 minut	1,1	7,3
Liczba stopowa, MF ₁₀ , g/10 minut	35	234
Współczynnik przepływu MF ₁₀ /MF ₁	32	32
Ilość substancji ekstrahowanych heksanem, % wagowe	0,30	0,70
Zawartość substancji lotnych, % wagowe	0,04	0,33
Sztywność, kg/cm ²	9632	12585
Właściwości wytrzymałościowe		
Wytrzymałość na rozciąganie przy odkształceniu plastycznym, kg/cm ² przy 5,1 cm/minutę	318	—
Krańcowa wytrzymałość na rozciąganie, kg/cm ² przy 5,1 cm/minutę	207	341
Wydłużenie przy odkształceniu plastycznym, % przy 5,1 cm/minutę	11	—
Wydłużenie krańcowe, % przy 5,1 cm/minutę	1100	9,9
Właściwości uderzeniowe		
Uderność przy rozciąganiu, kg-m/cm ²	1,76	0,47
Uderność Izoda, kg-m/cm ²	0,21	0,01
Właściwości cieplne		
Temperatura mięknięcia, metodą Vicata, °C	128	128

wynosiła 5,5 przy wartości MF₁₀/MF₁ równej około 40, a płynięcie spiralne 457 mm. Polimer w tej samej wartości liczby stopowej wytworzony w warunkach jednej temperatury wykazuje wartość stosunku MF₁₀/MF₁ około 34 i płynięcie spiralne około 407 mm.

Płynięcie spiralne stanowi empiryczne kryterium oceny przydatności polimeru do obróbki przez pomiar długości płynięcia w specjalnej formie w określonych warunkach temperatury i ciśnienia. Im wyższa wartość płynięcia spiralnego, tym łatwiejsza jest obróbka polimeru.

Następujące przykłady ilustrują wynalazek, obejmujący stosowanie reaktora podzielonego na dwa pomieszczenia.

Przykłady IX—XI. Do polimeryzacji etylenu stosowano reaktor ze stali węglowej o średnicy 61 cm i długości 91,4 cm podzielony na dwie strefy polimeryzacji. W charakterze cieczy chłodzącej stosowano izopentan. Do katalizatora w postaci związku tytanu na nośniku stanowiącym związek magnezu dodawano kokatalizator trójetyloglinowy, w stosunku wagowym kokatalizator/katalizator około 0,2/godzinę. Prędkość wytwarzania produktu wynosiła około 5,4 kg na godzinę. Katalizator i kokatalizator dodawano osobno do pierwszej strefy polimeryzacji, a produkt usuwano ze strefy drugiej reaktora, przy czym strefy rozdzielone były opisaną powyżej przegrodą rozdzielczą. Sposób pomiaru liczb stopowych i lepkości właściwej określony jest normami amerykańskimi (ASTM D 1238—72/Cond. E) oraz 2857, odpowiednio. Stosunek średniej ważonej ciężaru cząsteczkowego do średniej wartości liczbowej ciężaru cząsteczkowego Mw/Mn określano metodą chromatografii permeacyjnej w żelach.

Przykłady IX, X i XI jak przedstawiono w tablicy 8 ilustrują wpływ pracy przy różnych stężeniach wodoru w dwóch strefach polimeryzacji na ciężar cząsteczkowy, na tle wyników osiągniętych w czasie pracy reaktora przy jednakowym stężeniu wodoru. W przykładzie IX scharakteryzowano produkt wytworzony w procesie prowadzonym pod jednolitym ciśnieniem wodoru, równym 28,1 atm w temperaturze 99°C, przy 25% molowych zawartości wodoru w gazie obiegowym. Produkt wykazał lepkość właściwą (η) 2,0 dl/g, liczbę stopową 0,97 g/10 minutę oraz stosunkowo wąski rozkład ciężaru cząsteczkowego Mw/Mn — 6. Podobnie, gdy temperatura pracy w reaktorze wynosiła 99°C, a stężenie wodoru 57% molowych, to właściwości produktu były następujące: (η) — 1,02 dl/g, liczba stopowa — 28,6 i Mw/Mn — 6. Jeżeli temperatura w czasie pracy reaktora wynosi 99°C przy stężeniu wodoru równym 5% molowych, to produkt wykazał (η) — 4,5 dl/g. Przy wysokiej wartości ciężaru cząsteczkowego w ostatnim przypadku przeprowadzenie dokładnego pomiaru wartości liczby stopowej jest trudne i zazwyczaj pomiaru nie wykonuje się.

W przykładzie X zamieszczonym w tablicy 8 wyniki odnoszą się do procesu polimeryzacji, w czasie którego temperatura w pierwszej strefie polimeryzacji reaktora utrzymywana była na poziomie około 99°C, przy stężeniu wodoru 26% molowych, gdy w drugiej strefie polimeryzacji temperatura wynosiła 99°C przy stężeniu wodoru 12% molowych. Stosunek wagowy ilości polimeru wytworzonych w pierwszej i drugiej strefie wynosił 42/58. Lepkość właściwa produktu opuszczającego reaktor wynosiła 2,1 dl/g, a liczba stopowa 0,68. Jednakowoż zmierzona dla produktu wartość stosunku Mw/Mn ulegała zwiększeniu do około 9, co świadczy o polepszeniu właściwości reologicznych.

W tablicy 8 przykładu XI przedstawiono wyniki polimeryzacji w czasie której temperatura pracy w pierwszej strefie polimeryzacji wynosiła 99°C przy 57% molowych wodoru, a w drugiej strefie — odpowiednio 99°C i 5% molowych wodoru. Przy doprowadzeniu względnej proporcji materiałów wytworzonych w pierwszej i drugiej strefie do

Tablica 8a

Przy- kład nr	Składniki				Podział strefa I/ strefa II	Produkt		
	1		2			liczba stopowa		
	(η)	liczba stopowa	(η)	liczba stopowa		(η) dl/g	(g) 10 min.	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$
IX	2,0	0,97	—	—	100,0	2,0 ^a	0,97	5,6
X	1.02	28,6	2,83	0,16	42/58	2,10	0,68	9,1
XI	1.02	28,6	4,5	3	90/30	1,99	0,67	11,7

x Za niska dla dokładnego polimeru

Tablica 8b

Przy- kład nr	Reologia		
	Lepkość pozorna przy 5 se- kundach $^{-1}$ ($\times 10^{-4}$ pua- za)	—ISROP (sekunda $^{-1}$)	(MF) (sekunda $^{-1}$)
IX	5,5	650—2100	2400
X	5,6	928—1940	5100
XI	5,2	1560—2630	6900

wartości 70/30, produkt opuszczający reaktor wykazywał lepkość właściwą 1,99 dl/g i wartość liczby stopowej 0,67 g/10 minut. Zmierzona wartość $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ produktu ulegała jednak zwiększeniu do około 12. Zmiany właściwości reologicznych w wyniku pracy przy dwóch różnych stężeniach wodoru wyrażają się obniżeniem lepkości pozornej przy 5 sekunda $^{-1}$ do 5,5 w porównaniu z 5,2 $\times 10^4$ pauszami, wzrostem prędkości ścinania dla początku płynięcia oscylacyjnego z 650 do 1560 a $^{-1}$ oraz wzrostem prędkości ścinania dla pęknięcia stopu ($\gamma(MF)$) z 2400 do 6900 a $^{-1}$.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób prowadzenia ciągłej polimeryzacji w fazie gazowej co najmniej jednego ulegającego polimeryzacji monomeru przez wprowadzanie monomeru w postaci oparów do co najmniej jednej poziomej strefy polimeryzacji zawierającej poziome, o dającej się regulować temperaturze, mieszane złożo podfluidalne stałego rozdrobnionego polimeru, polimeryzowanie tego monomeru w obecności katalizatora w strefie polimeryzacji ewentualnie złożonej z dwóch lub większej liczby stref polimeryzacji połączonych ze sobą w serię z przesyłaniem między nimi stałego rozdrobnionego polimeru, odbieranie ze strefy polimeryzacji strumienia gazów poreakcyjnych zawierających opary monomeru i usuwanie rozdrobnionego stałego polimeru ze strefy polimeryzacji lub z ostatniej z połączonych w serię stref polimeryzacji dla odebrania produktu, **znamienny tym**, że monomer w postaci oparów ewentualnie z wodorem wprowadza się w strefie polimeryzacji pod powierzchnię złoża stałego roz-

drobnionego polimeru, powierzchnię złoża spryskuje się w strefie polimeryzacji łatwo odparowalną cieczą chłodzącą w celu regulacji temperatury złoża przez chłodzenie wyparowe, ze strefy polimeryzacji odbiera się strumień odlotowy zawierający opary monomeru oraz opary cieczy chłodzącej i skrapla się go izobarycznie tworząc strumień zwracanej cieczy chłodzącej oraz strumień zwracanego gazu zawierającego monomer, następnie oddzielnie zwraca się do strefy polimeryzacji strumień cieczy chłodzącej ewentualnie z co najmniej jednym katalizatorem i uzupełnieniem cieczy chłodzącej oraz strumień gazu z uzupełnieniem oparami monomeru.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że polimeryzacji poddaje się etylen, propylen, buten-1, 4-metylopenten-1, butadien, styren lub chlorek winylu.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako ciecz do chłodzenia wyparowego stosuje się propan, propylen, butan, izobutan, pentana, izopentan, heksan lub ich bliskowrzące mieszaniny.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako monomer stosuje się etylen a jako ciecz chłodzącą stosuje się izopentan.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako ciecz chłodzącą oraz jako monomer stosuje się propylen.

6. Reaktor do prowadzenia w fazie gazowej polimeryzacji co najmniej jednego ulegającego polimeryzacji monomeru, zawierający co najmniej jedną strefę polimeryzacji, centralnie umieszczony wał obrotowy wzdłuż całego reaktora do którego przymocowanych jest wiele przyległe umieszczonych i przesuniętych kołowo elementów mieszających wystających poprzecznie na niewielką odległość od wewnętrznej powierzchni reaktora, elementy napędowe do obracania wału, otwory wlotowe do wprowadzania strumienia gazu zawierającego opary monomeru zasilającego strefę polimeryzacji w reaktorze, otwory wylotowe do odprowadzania ze strefy polimeryzacji strumienia gazu poreakcyjnego zawierającego opary monomeru oraz otwór wylotowy do odbierania z reaktora stałego rozdrobnionego polimeru, **znamienny tym**, że reaktor posiada elementy do mieszania wykonane w postaci płaskich prostokątnych wirników, jeden lub większą ilość otworów wlotowych rozmieszczonych wzdłuż dolnej części reaktora do wprowadzania strumienia gazu zasilającego strefę polimeryzacji, jeden lub większą ilość otworów wlotowych roz-

mieszczonych wzdłuż reaktora do wprowadzania katalizatora do strefy polimeryzacji, jeden lub większą ilość otworów wlotowych rozmieszczonych wzdłuż górnej części reaktora do wprowadzania do strefy polimeryzacji cieczy chłodzącej przez odparowanie, jeden lub większą ilość otworów wylotowych rozmieszczonych wzdłuż górnej części reaktora do usuwania ze strefy polimeryzacji strumienia gazu odlotowego zawierającego opary monomeru oraz cieczy chłodzącej.

7. Reaktor według zastrz. 6, znamienny tym, że w strefie polimeryzacji ma co najmniej jedną przegrodę przelewową rozdzielającą reaktor na dwie sekcje o regulowanej temperaturze polimeryzacji.

8. Reaktor według zastrz. 6 albo 7, znamienny

tym, że ma co najmniej dwie strefy polimeryzacji oddzielone od siebie za pomocą przegrody rozdzielczej posiadającej w dolnej części otwór do przemieszczania między strefami stałego rozdrobnionego polimeru.

9. Reaktor według zastrz. 6, znamienny tym, że z jednego końca reaktora ma strefę odbioru utworzoną za pomocą przegrody rozdzielczej, ewentualnie wyposażoną w co najmniej jeden wirnik i zaopatrzoną w otwór wylotowy do usuwania z reaktora stałego rozdrobnionego polimeru, przy czym przegroda rozdzielcza ma w swojej górnej części otwór pozwalający na przechodzenie gazów i regulację przesuwania się stałego rozdrobnionego polimeru w kierunku odbioru.

FIG. 1

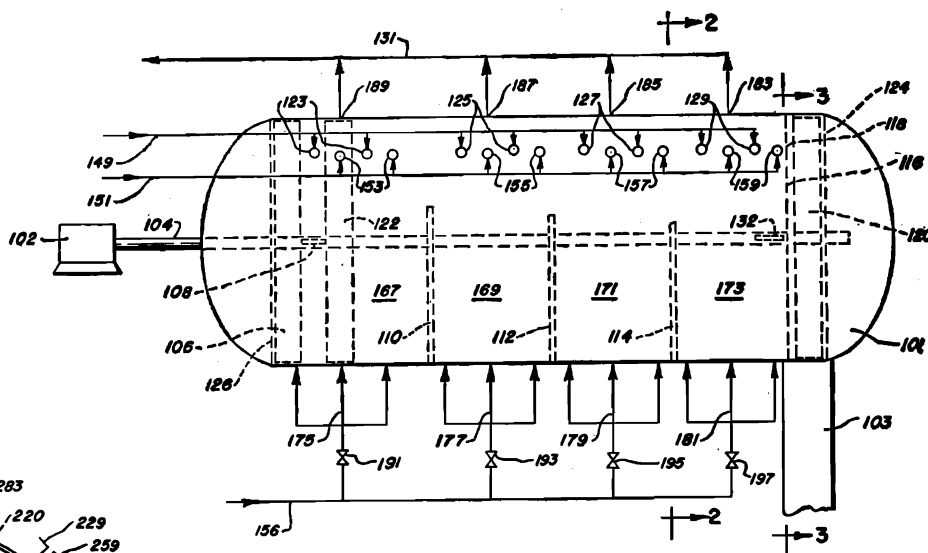


FIG. 2

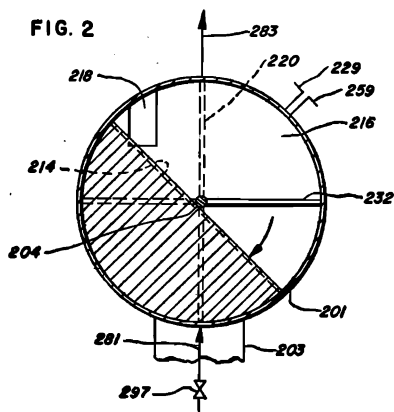


FIG. 3

