

19



Octrooiraad
Nederland

11 194048

12 C OCTROOI

21 Aanvraag om octrooi: 8401387

22 Ingediend: 02.05.1984

51 Int.Cl.⁷
F04B15/06, F04B39/04, F04B53/14,
F16J9/26, F16J9/28

30 Voorrang:
02.05.1983 FR 0008307259

43 Ter inzage gelegd:
03.12.1984 I.E. 1984/23

44 Openbaargemaakt:
02.01.2001 I.E. 2001/01

47 Dagtekening:
03.05.2001

45 Uitgegeven:
02.07.2001 I.E. 2001/07

73 Octrooihouder(s):
Norsolor, Société Anonyme te Courbevoie,
Frankrijk (FR).

74 Gemachtigde:
Mr. Ir. A.W. Prins c.s. te 2508 DH Den Haag.

54 Compressor met heen en weer gaande beweging.

Compressor met heen en weer gaande beweging

De uitvinding heeft betrekking op een compressor met heen en weer gaande beweging voor zeer hoge drukken, omvattende enerzijds ten minste een plunjer of cilindermantel uit een materiaal, gekozen uit

5 gietijzer, staal en wolframcarbiden, en anderzijds ten minste een daartussen gelegen afdichtingselement.

Een dergelijke compressor is bekend uit het Duitse Offenlegungsschrift 1.806.964. Daarin wordt een hermetisch of semi-hermetisch gesloten motorcompressor beschreven voor het zonder gebruik van vloeibare smeermiddelen, in het bijzonder zonder gebruik van olie afdichten van droge of vochtige gassen of dampen, waarbij de compressor is uitgevoerd als een zuigercompressor met een of meerdere cilinders en

10 waarbij de motorcompressor geen naar buiten lopende bewegende delen heeft en de gehele aandrijving met inbegrip van de zuiger voor droge operatie (d.w.z. zonder smering) is uitgevoerd.

De compressor omvat voor droge operatie geschikte glijlagers van hetzij metaal hetzij poreus sintermetaal met daarin boornitride of molybdeensulfide als vast smeermiddel, waarbij het loopvlak van de glijlagers geheel of gedeeltelijk uit polytetrafluoretheen of polyimide bestaat, waarin ten behoeve van een

15 betere warmteafvoer metaaldeeltjes (bijv. van brons) kunnen zijn ingebed en als vulstof grafiet kan zijn opgenomen. In plaats van glijlagers kunnen ook droog werkende walslagers worden gebruikt.

De voor de compressie benodigde zuiger bestaat uit een lichtmetaallegering en de afdichting tussen zuiger en cilinderwand en wrijvingsloze geleiding van de zuiger is overeenkomstig de stand van de techniek voor droge werking uitgevoerd, bijv. onder toepassing van zuigerafdicht- en geleide-ringen van kunststof.

20 De uitvinding beoogt de technische problemen op te lossen, die zich stellen door de compressie, onder een persdruk van 15.000 kPa of hoger, van een fluïdum, dat voldoet aan ten minste een van de drie volgende voorwaarden:

- het fluïdum bevat sporen van deeltjes met een slijpende werking;

- het fluïdum is niet zelf-smerend en wordt toegepast in een werkwijze zonder uitwendig smeermiddel;

25 - het fluïdum is niet zelf-smerend en wordt toegepast in een werkwijze met uitwendig smeermiddel, maar is een oplosmiddel voor mogelijke smeermiddelen.

De uitvinding verschaft de gewenste oplossingen door een inrichting van het in de aanhef vermelde type, die gekenmerkt wordt doordat het afdichtingselement bestaat uit een samengesteld materiaal dat in verbinding met elkaar enerzijds ten minste een metaallegering, gekozen uit bronssoorten en legeringen op

30 basis van titaan en anderzijds hetzij ten minste een polymeer, gekozen uit polytetrafluoretheen, polyimiden en polyimide-amiden, hetzij een gefritte grafiet-zilververbinding verbinding bevat.

Volgens de uitvinding heeft het de voorkeur, dat het polymeer met een brons- of glasvezel is versterkt en/of grafiet bevat. Hierbij wordt opgemerkt, dat het op zichzelf uit het Amerikaanse octrooischrift 3.549.155 bekend is om glasvezels te gebruiken voor het versterken van polymeren.

35 Voorts heeft het volgens de uitvinding de voorkeur, dat de metaallegering en het polymeer of de gefritte grafiet-zilververbinding van het samengestelde materiaal met elkaar zijn verbonden doordat zij met een kleefmiddel aan elkaar zijn geplakt of onder vacuüm zijn gesoldeerd.

Een bijzondere uitvoering van de uitvinding wordt gekenmerkt, doordat de verbinding van de metaallegering en het polymeer of de gefritte grafietzilververbinding van het samengestelde materiaal is versterkt

40 doordat het polymeer is opgenomen in een ring van een metaallegering.

Waargenomen is dat, ingeval het samen te persen fluïdum aan ten minste een van de eerder genoemde voorwaarden voldoet, een compressor met heen en weer gaande beweging, waarvan de onderdelen uit de gewoonlijk toegepaste materialen bestaan, slechts gedurende een tot enkele honderden en zelfs tot enkele

45 waarbij dat beperkte aantal uren te wijten is aan het gebrek aan smering en/of aan de aanwezigheid van deeltjes met slijpende werking in het fluïdum. Analyse van de oorzaken van dit onbevredigend functioneren, met name door onderzoek van de oppervlakken van de afdichtingselementen met een optische microscoop en met een elektronenmicroscoop, heeft aan het licht gebracht dat een overmatig snelle slijtage van deze oppervlakken plaatsvindt, wat onvermijdelijk leidt tot het vastlopen van de afdichtingselementen van de

50 compressor. De compressor volgens de uitvinding biedt oplossingen voor het aldus gestelde technische probleem.

Het fluïdum, waarbij zich het probleem stelt waar het bij deze uitvinding om gaat, kan zich in een vloeibare of gasvormige toestand bevinden, kan een temperatuur hebben, die is gelegen in het gebied gaande van -30°C tot $+200^{\circ}\text{C}$ in iedere trap van de compressor en kan tenslotte van zeer verschillende

55 chemische aard zijn, bijv. helium, ammoniak, etheen, een mengsel van etheen en ten minste een verbinding, gekozen uit α -alkenen, waterstof, verzadigde koolwaterstoffen, zoals propaan of butaan.

De compressie van een fluïdum onder een persdruk van 15.000 kPa of hoger wordt in het algemeen

uitgevoerd in een compressor met een of meer trappen, met heen en weer gaande beweging, waarvan iedere cilinder enerzijds een plunjer of een cilindermantel omvat en anderzijds een afdichtingselement, dat kan bestaan hetzij (in het geval van een plunjer) uit ten minste een uit een aantal onderdelen bestaand statisch stelsel, hetzij (in het geval van een cilindermantel) uit ten minste een beweegbaar segment, dat aan
5 de zuiger vastzit. In het geval van statische stelsels vindt de dynamische afdichting plaats tussen het of de stelsel(s) en de plunjer; in het geval van beweegbare segmenten vindt de dynamische afdichting plaats tussen de cilindermantel en het of de segment(en).

Wanneer het fluïdum dat moet worden samengeperst, aan geen enkele van de drie eerder genoemde voorwaarden voldoet, namelijk wanneer dat fluïdum zelf-smerend is en/of wanneer het geen sporen van
10 deeltjes met slijpende werking bevat en/of wanneer de zich met elkaar in contact bevindende oppervlakken, die een dynamische afdichting vormen, worden gesmeerd, functioneert de compressor op bevredigende wijze gedurende een duur van enkele duizenden uren zonder storingen, zelfs tot 7000 uren, zonder dat bijzondere eisen moeten worden gesteld aan de keuze van de materialen voor de verschillende onderdelen van de machine. Wanneer men bijv. etheen of een mengsel van etheen en polaire comonomeren samen-
15 perst tot een persdruk die veelal gelegen is tussen 15.000 en 300.000 kPa, teneinde deze te polymeriseren bij hoge temperatuur in aanwezigheid van vrije radicaal-initiatoren, is het gebruikelijk om gebruik te maken van een compressor met heen en weer gaande beweging, waarvan de plunjer of de cilindermantel bestaan uit behandeld staal of gietstaal of uit een materiaal uit de klasse van de carbiden van metalen, zoals wolfram, en waarvan de afdichtingselementen zijn vervaardigd uit brons, zoals brons UE 9 P, dat 9% tin en
20 0,3-1% fosfor bevat en voor het overige uit koper bestaat. Dit houdt verband met het feit, dat de etheen-stroom die moet worden samengeperst, geen sporen bevat van deeltjes met een slijpende werking.

In het bijzonder wanneer het gaat om het polymeriseren van etheen, eventueel in aanwezigheid van een verbinding, gekozen uit α -alkenen, waterstof en verzadigde koolwaterstoffen, bij een druk boven 20.000 kPa en bij een temperatuur boven 170°C in aanwezigheid van een Ziegler-type katalysatorsysteem, waarbij het
25 mengsel dat uit de reactor komt, wordt geleid naar een scheidingsinrichting onder een druk tussen 5.000 en 50.000 kPa, waarin het polymeer van niet omgezet etheen wordt afgescheiden en het uit de scheidingsinrichting komende etheen, dat ten minste 0,5 dpm resten van het genoemde katalysatorsysteem bevat, tot de reactordruk wordt samengeperst en naar de reactor wordt gerecirculeerd, kan het samenpersen met succes worden uitgevoerd met behulp van de compressor volgens de uitvinding.

Onder de bronssoorten, die voor het afdichtingselement van de compressor volgens de uitvinding kunnen worden gebruikt, kan in het bij zonder het eerder beschreven brons UE 9 P worden genoemd. Onder de legeringen op basis van titaan, die voor het afdichtingselement van de compressor volgens de uitvinding kunnen worden gebruikt, kunnen vooral de legeringen van titaan en zilver, zoals een legering met 94 gew.% titaan en 6 gew.% zilver worden genoemd. De polymeren, die voor het afdichtingselement van de compres-
35 sor volgens de uitvinding kunnen worden gebruikt, kunnen eventueel grafiet en/of glasvezel bevatten; zij kunnen ook zijn versterkt met een brons weefsel.

De verbinding van de beide delen van het samengestelde materiaal, dat voor het afdichtingselement van de compressor volgens de uitvinding wordt gebruikt, kan tot stand worden gebracht volgens de twee hierna beschreven methoden. Volgens een eerste methode wordt de verbinding verkregen door het aan elkaar
40 vastplakken door middel van een kleefmiddel. Het kleefmiddel dient bij voorkeur in staat te zijn, om een afpelsterkte te bereiken, die ten minste 3 kN/m bij 100 °C bedraagt voor een monster met een breedte van 10 mm. Volgens een tweede methode wordt de verbinding verkregen door een soldeersysteem onder vacuüm door middel van bijv. een legering goud-germanium of van zilver. De verbinding kan, volgens de toegepaste methode, worden bevochtigd door een bijzondere geometrie van het samengestelde materiaal,
45 waarbij het polymeer of de samengesmolten verbinding grafiet-zilver wordt ingezet in een ring van een metaal legering.

De compressor volgens de uitvinding functioneert op bevredigende wijze, namelijk zonder storing, gedurende een tijd van ten minste 1000 uren:

- wanneer de samen te persen fluïdum, vloeibaar of gasvormig, zich in iedere trap van die compressor op
50 een temperatuur tussen -30 °C en +200 °C bevindt,
- -wanneer de samenpersdruk van dat fluïdum groter is dan of gelijk aan 15.000 kPa,
- wanneer het heen en weer bewegen van de compressor zodanig is, dat de gemiddelde relatieve glijnsnelheid van een deel ten opzichte van het andere tot 5 m/sec. bedraagt, volgens de samenpersdruk,
- wanneer het samen te persen fluïdum sporen van slijpende deeltjes bevat in een zodanige hoeveelheid,
55 dat de wrijvingscoëfficiënt 0,5 kan bereiken,
- wanneer het samen te persen fluïdum niet zelf-smerend is en men geen beroep kan doen op een uitwendig smeermiddel.

De compressor met heen en weer gaande beweging volgens de uitvinding vindt talrijke toepassingen in de chemische industrie, en met name voor het polymeriseren van etheen of het copolymeriseren van etheen en α -alkenen onder hoge druk. Uit het Franse octrooischrift 2.021.952 is het bekend om etheen te polymeriseren onder een druk, die groter is dan 50.000 kPa en bij een temperatuur tussen 140 en 300 °C in aanwezigheid van een katalytisch systeem van het Ziegler-type. Talrijke katalytische systemen van dit type blijken geschikt te zijn voor het polymeriseren van etheen alsmede voor het copolymeriseren van etheen met α -alkenen onder verhoogde druk en temperatuur. Deze systemen hebben gemeenschappelijk de aanwezigheid van enerzijds een halogeenvverbinding van een overgangsmetaal en anderzijds ten minste een activator, die is gekozen uit de hydriden en de organometaalverbindingen van metalen van de groepen I-III van het Periodiek Systeem der Elementen. Onder de bruikbare halogeenvverbindingen van overgangsmetalen, alhoewel die zeer talrijk zijn, kunnen worden genoemd de - allyl - of benzylcomplexen van chroom, zirconium en titaan, de trichloriden van vanadium en titaan, waarbij dit laatste eventueel tezamen is gekristalliseerd met aluminiumchloride in de vorm van TiCl_3 , $1/3 \text{ AlCl}_3$, eventueel gefixeerd op een drager van bijv. een halogenide, een monohalogenide of een hydrohalogenide van magnesium. Al deze verbindingen kunnen worden gebruikt in aanwezigheid van complexvormende middelen, zoals zware alcoholen, metaalalcoholaten, alkylsilicaten, aryl- of alkylsiloxanen, ethers of aminen. Onder de bruikbare activatoren kunnen met name de trialkylaluminiumverbindingen, de halogeendialkylaluminiumverbindingen en de alkylsiloxanen worden genoemd.

Bij een dergelijke polymerisatie- of copolymerisatiewerkwijze wordt het mengsel, dat uit de reactor komt, geleid naar een scheidingsinrichting, die werkt onder een druk van 5000-50.000 kPa, waarin het polymeer van de niet omgezette monomeren wordt gescheiden, waarna de uit de scheidingsinrichting afkomstige monomeren worden samengeperst tot de reactiedruk en naar de reactor worden gerecirculeerd. Men heeft waargenomen, dat niet te verwaarlozen hoeveelheden van polymeren met een klein molecuulgewicht, die katalytische resten bevatten, in het bijzonder aluminiumverbindingen of andere reducerende verbindingen, worden meegesleept in de stroom van niet-omgezette monomeren, die moet worden samengeperst. Bij het binnentreden van de compressor kan een fractie van polymeren met een klein molecuulgewicht voorkomen in de vorm van deeltjes, waarvan de korrelgrootte is gelegen tussen 1 en 250 μm en dat is een van de oorzaken van het afsluiten van de afdichtingselementen van de compressor, zodra het gehalte aan katalytische resten in het te recirculeren en samen te persen fluïdum 0,5 dpm overschrijdt.

De compressor volgens de uitvinding kan in het bijzonder wordend toegepast bij het polymeriseren van etheen in aanwezigheid van 1-50% van een inerte koolwaterstof, zoals propaan of butaan, en/of in aanwezigheid van tot 2 mol% waterstof. Dit proces wordt op continue wijze toegepast en kan worden uitgevoerd door gebruik te maken van reactoren van het autoclaaf-type of van buisvormige reactoren of door gebruik te maken van een reactor van elk type. Die reactoren kunnen elk een of meerdere reactiezones omvatten. De compressor volgens de uitvinding kan eveneens worden toegepast voor het copolymeriseren van etheen met α -alkenen, zoals propen en buten-1, alsmede voor het ter polymeriseren van etheen met een α -alken, zoals propen, en met een niet geconjugeerd dialkeen.

40 Conclusies

1. Compressor met heen en weer gaande beweging voor zeer hoge drukken, omvattende enerzijds ten minste een plunjer of cylindermantel uit een materiaal, gekozen uit gietijzer, staal en wolframcarbiden, en anderzijds ten minste een daartussen gelegen afdichtingselement, met het kenmerk, dat het afdichtingselement bestaat uit een samengesteld materiaal dat in verbinding met elkaar enerzijds ten minste een metaallegering, gekozen uit bronssoorten en legeringen op basis van titaan en anderzijds hetzij ten minste een polymeer, gekozen uit polytetrafluoretheen, polyimiden en polyimide-amiden, hetzij een gefritte grafiet-zilververbinding verbinding bevat.
2. Compressor volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het polymeer met een brons- of glasvezel is versterkt en/of grafiet bevat.
3. Compressor volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk, dat de metaallegering en het polymeer of de gefritte grafiet-zilververbinding van het samengestelde materiaal met elkaar zijn verbonden doordat zij met een kleefmiddel aan elkaar zijn geplakt of onder vacuüm zijn gesoldeerd.
4. Compressor volgens conclusie 3, met het kenmerk, dat de verbinding van de metaallegering en het polymeer of de gefritte grafiet-zilververbinding van het samengestelde materiaal is versterkt doordat het polymeer is opgenomen in een ring van een metaallegering.