

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

**PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE**

(10) FI 970457 A7

**(12) JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application **970457**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
**C08F 2/34
C08F 10/00**

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **02.08.1995**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **03.02.1997**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **18.04.1997**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

(86) Kansainvälinen hakemus - **02.08.1995 PCT/US1995/009832**
Internationell ansökan - International
application

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

02.08.1994 US 284797

(71) Hakija - Sökande - Applicant

**1 •Union Carbide Chemical & Plastics, 39 Old Ridgebury Road Danbury, Conn. 06817-0001, USA,
AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)**

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

- 1 •Bernier, Robert Joseph Noel, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)**
- 2 •Boysen, Robert Lorenz, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)**
- 3 •Brown, Robert Cecil, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)**
- 4 •Goode, Mark Gregory, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)**
- 5 •Moorhouse, John Henry, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)**
- 6 •Olsen, Robert Darrell, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)**
- 7 •Scarola, Leonard Sebastian, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)**
- 8 •Sprigg, Thomas Edward, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)**
- 9 •Wang, Duan-Fan, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)**
- 10 •Williams, Gary Harry, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)**

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Boco IP Oy Ab, Itämerenkatu 5, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Kaasufoasissa suoritettava polymerointiprosessi

Gasfaspolmerisationsprocess

Kaasufaasissa toteutettava polymerointiprosessi Gasfaspolymerisationsprocess

Keksinnön alue

Keksinnön kohteena on uusi, kaasufaasiin perustuva polymerointiprosessi, jossa käytetään nestettä muutoin kaasufaasiin perustuvassa prosessissa.

Keksinnön taustaa

Kaasufaasiin ja leijupetiin sekä sekoitettuun reaktoriin perustuvien prosessien kehittäminen polymeerien, erityisesti polyolefiinipolymeerien tuottamiseksi on tehnyt mahdolliseksi monien sellaisten erilaisten uusien polymeerien valmistuksen, joilla polymeereilla on hyvin toivottavia ja parantuneita ominaisuuksia. Näiden kaasufaasissa toteutettavien prosessien, erityisesti kaasun avulla leijutettuun petiin perustuvan prosessin avulla on saatu aikaan menetelmä polymeerien tuottamiseksi siten, että investointikustannukset ovat merkittävästi pienemmät ja säästöt energian kulutuksessa ja käyttökustannuksissa ovat huomattavat verrattuna muihin tällöin tavanomaisiin polymerointiprosesseihin.

Tavanomaisessa, kaasun avulla leijutettuun petiin perustuvassa prosessissa yhtä tai useampaa monomeeria sisältävä kaasuvirta johdetaan leijupetireaktoriin, joka sisältää polymerointivyöhykkeessä kasvavista polymeerihiukkasista muodostuvan petin, samalla kun tähän polymerointivyöhykkeeseen lisätään jatkuvasti tai keskeytyvästi polymerointikatalyyttiä. Toivottua polymeerituotetta poistetaan polymerointivyöhykkeestä, siitä poistetaan kaasut, se stabiloidaan ja pakataan kuljetusta varten, toteuttaen kaikki tämä hyvin tunnetuilla tekniikoilla. Useimmat polymerointireaktiot, esimerkiksi olefiinien polymerointi, ovat eksotermisiä ja polymerointivyöhykkeessä vapautuu olennainen määrä lämpöä, joka on poistettava polymeerihiukkasten ylikuumenemisen ja yhteensulamisen estämiseksi. Tämä toteutetaan poistamalla polymerointivyöhykkeestä jatkuvasti reagoimat-

ta jääneitä kuumia kaasuja ja korvaamalla ne viileämmillä kaasuihin. Polymerointivyöhykkeestä poistetut kuumat kaasut puristetaan kokoon, ne jäädytetään lämmönvaihtimessa, niitä täydennetään monomeerin lisämäärillä polymeroituneen ja reaktiovyöhykkeestä poistuneen monomeerin korvaamiseksi ja sitten ne kierrätetään takaisin reaktorin pohjalle. Kierrätettävien kaasujen jäädytys tapahtuu yhdessä tai useammassa lämmönvaihtovaiheessa. Se järjestys, jossa kokoonpuristus ja jäädytys toteutetaan, riippuu siitä, kuinka laitos halutaan toteuttaa, mutta yleensä edullista on se, että kuumat kaasut puristetaan kokoon ennen niiden jäädyttämistä. Kaasuvirtauksen nopeus reaktoriin ja sen läpi säilytetään sellaisessa arvossa, että polymeerihiukkasista muodostuva peti saadaan pysymään leijutetussa tilassa. Polymeerin tuottaminen sekoitetun petin käsiteltävässä reaktorissa on hyvin samankaltaista, pääasiallisen eron ollessa se, että nyt käytetään mekaanisesti sekoitettavaa välinettä, joka edesauttaa ylöspäin suuntautuneen kaasuvirtauksen aikaansaamista pitämällä polymeeripeti leijutetussa tilassa.

Tavanomainen, kaasufaasiin ja leijupetiin perustuva hartsin tuotanto tunnetaan alalla erittäin hyvin, mikä nähdään esimerkiksi US-patenttijulkaisuista 4 379 758; 4 383 095 sekä 4 876 320, jotka liitetään oheen tällä viittauksella.

Polymeeristen aineiden tuottaminen kaasufaasissa ja sekoite-
tuissa reaktoreissa tunnetaan samoin hyvin alalla, ja esimerk-
kinä tästä voidaan mainita US-patenttijulkaisussa 3 256 263
kuvattu prosessi ja laitteisto.

Alalla oletettiin useiden vuosien ajan virheellisesti, että
mitä tahansa tyyppiä olevan nesteen pääsy kaasufaasireaktorin
polymerointialueeseen johtaa väistämättä hartsihiukkasten
agglomeroitumiseen, suurten polymeerikokkareiden muodostumi-
seen ja lopulta reaktorin täydelliseen pysäyttämiseen. Tästä
syystä kaasufaasipolymeerien tuottajat ovat välttäneet huolel-
la reaktoriin johdettavan kierrätetyn kaasuvirran jäädyttä-

mistä sellaiseen lämpötilaan, joka on pienempi kuin yhdenkään tässä polymerointireaktiossa käytetyn monomeerin lauhtumislämpötila.

Sellaiset komonomeerit kuten hekseeni-1, 4-metyylipenteeni ja okteeni-1 ovat erityisen arvokkaita eteenin sekapolymeerien tuottamiseksi. Näillä korkeammilla alfa-olefiineilla on suhteellisen suuri lauhtumislämpötila. Johtuen siitä käsityksestä, että polymerointivöhykkeessä läsnä olevat nestemäiset monomeerit johtavat agglomeroitumiseen, kokkareiden muodostumiseen ja lopulta reaktorin pysäyttämiseen, tuotantonopeuksia, jotka riippuvat siitä nopeudesta, jolla lämpöä poistetaan polymerointivöhykkeestä, on rajoittanut voimakkaasti oletettu tarve pitää reaktorin sisään menevän kiertokaasuvirran lämpötila arvossa, joka on turvallisella tavalla suurempi kuin kiertokaasuvirrassa läsnä olevan, korkeimmassa lämpötilassa kiehuvan monomeerin lauhtumislämpötila.

Myös leijutetuissa, sekoitetuissa reaktoreissa toteutettujen polymerointireaktioiden tapauksessa huolta on pidetty siitä, että hartsipetin lämpötila pysyy suurempana kuin kierrätetyssä kaasuvirrassa läsnä olevien komponenttien lauhtumislämpötila.

Lämmön poiston maksimoimiseksi epätavallista ei ole ollut se, että nestettä on sumutettu tai ruiskutettu polymeeripetin sisään tai sen päälle, jossa se höyrystyy välittömästi kaasumaiseksi joutuessaan kosketukseen kuumemman kierrätetyn kaasuvirran kanssa. Tällä tekniikalla voitiin päästä rajalliseen lisäjäähdytykseen Joule-Thomson:in ilmiön avulla, jäädyttämättä kuitenkaan milloinkaan kierrätettyä kaasuvirtaa sellaiseen lämpötilaan, jossa saattaisi tapahtua lauhtumista. Tähän lähestymistapaan liittyi tyypillisesti se hankala ja energiaa tuhlaava toimenpide, jolla kiertokaasuvirran osa jäädytettiin erikseen nestemäisen monomeerin saamiseksi varastointia varten, joka monomeeri syötettiin myöhemmin erikseen polymerointipetin sisään tai pinnalle. Esimerkkejä tästä menettelytavasta

on esitetty US-patenttijulkaisuissa 3 254 070; 3 300 457; 3 652 527 sekä 4 012 573.

Myöhemmin, vastakohtana sille pitkäaikaiselle oletukselle, että nesteen läsnäolo kiertokaasuvirrassa johtaa agglomeroitumiseen ja reaktorin pysäyttämiseen, ollaan todettu, että itse asiassa onkin mahdollista jäähdyttää koko kiertokaasuvirta sellaiseen lämpötilaan, jossa tapahtuu monomeerin merkittävien määrien lauhtumista ilman odotettuja, erittäin haitallisia seurauksia, kun nämä nesteet johdetaan reaktoriin olennaisesti lämpötilatasapainossa kierrätetyn kaasuvirran kanssa. Tämän koko kiertokaasuvirran jäähdytys tuottaa kaksi faasia käsittävän kaasuneste-seoksen, jossa faasit ovat keskenään lämpötilatasapainossa siten, ettei kaasuvirran sisältämä neste "leimahda" välittömästi höyryksi. Sen sijaan tällöin tapahtuu olennaisesti voimakkaampaa jäähtymistä kuin mitä on aikaisemmin pidetty mahdollisena, koska sekä kaasun että nesteen kokonaisainemäärä joutuu polymerointivyöhykkeeseen sen lämpötilaa olennaisesti pienemmässä lämpötilassa. Tämä prosessi johti siihen, että kaasufaasissa tuotettujen polymeerien saannot paranivat olennaisesti, erityisesti silloin, kun käytetyt komonomeerit voivat lauhtua polymerointivyöhykkeen lämpötiloissa. Tämä menettelytapa, johon viitataan yleisesti käsitteellä "lauhdutukseen perustuva" prosessi, on kuvattu yksityiskohtaisesti US-patenttijulkaisuissa 4 543 399 sekä 4 588 790, jotka sisällytetään oheen tällä viittauksella.

Tässä lauhdutukseen perustuvassa prosessissa polymerointivyöhykkeeseen johdettava, kaksi faasia käsittävä kaasuneste-seos kuumennetaan sangen nopeasti ja se höyrystyy täydellisesti hyvin lyhyen matkan aikana polymerointivyöhykkeeseen sisäänmenon jälkeen. Myös kaikkein suurimmissa kaupallisissa reaktoreissa pian polymerointivyöhykkeeseen sisäänmenon jälkeen kaikki neste on höyrystynyt ja nyt täysin kaasumaisen kiertokaasuvirran lämpötila on kohonnut polymerointireaktion eksotermisen luonteen seurauksena. Kyky käyttää kaasufaasireaktoria lauhduttavalla tavalla oletettiin mahdolliseksi johtuen

reaktorin sisään menevän, kaksi faasia käsittävän kaasuneste-virran nopeasta kuumenemisestä yhdistettynä tehokkaaseen muuttumattomaan takaisinsekoittumiseen leijupetiin siten, ettei polymeeripetissä ollut läsnä lainkaan nestettä lukuunottamatta lyhyttä matkaa kaksi faasia käsittävän kaasuneste-virran sisääntulotason yläpuolella.

Kaupallisten polymerointiprosessien kierrätetyissä virroissa on käytetty jo vuosien ajan suhteellisen suuria määriä lauhdetta, monissa tapauksissa yli 20 paino-% nestettä oli läsnä kierrätetyssä virrassa, kuitenkin aina polymerointivyöhykkeessä läsnä olevien komponenttien kastepisteen yläpuolella tämän nesteen nopean höyrystymisen takaamiseksi.

Leijupetiin perustuvat polymerointiprosessit on todettu erityisen edullisiksi polyolefiinien valmistuksessa, mutta polymerointikatalyyttien tyypit ovat kuitenkin rajoittuneet niihin, joita voidaan käyttää kaasufaasissa. Näin ollen katalyytit, joilla on aktiivisuutta liuosfaasireaktioissa, sekä ne, jotka toimivat ioneihin tai vapaisiin radikaaleihin perustuvilla mekanismeilla, ovat tyypillisesti sopimattomia kaasufaasissa toteutettaviin polymerointiprosesseihin.

Yhteenveto keksinnöstä

Me olemme nyt todenneet, että kaasufaasiin perustuvien polymerointiprosessien tapauksessa tätä polymerointiprosessia saadaan parannetuksi käyttämällä polymerointivyöhykkeessä vähintään yhtä sellaista komponenttia, joka voi olla nestemäistä polymerointivyöhykkeen lämpötilassa, paineessa ja komponentin tässä pitoisuudessa (johon komponenttiin viitataan ohessa käsitteellä "nestekomponentti"). Keksinnön mukaisessa prosessissa tämän nestekomponentin pitoisuus pidetään pienempänä kuin sellainen pitoisuus, joka vaikuttaisi haitallisesti polymeeripetin leijutettavuuteen.

Keksinnön mukaisesti saavutettavia parannuksia ovat yksi tai useampi seuraavista: tuotantonopeuden suureneminen; katalyytin

parantunut tuottavuus (erityisesti kun kysymyksessä ovat katalyytit, jotka pyrkivät menettämään aktiivisuuttaan tai jotka menettävät aktiivisuuttaan suuremmalla nopeudella lämpötilan kasvaessa), jolloin päästään pienempiin katalyyttijäännöksiin ja pienempiin katalyyttikustannuksiin; paikallisten alueiden, joissa lämpötila on kohonnut ("kuumat pisteet"), väheneminen polymerointipetissä, mikä helpottaa toiminnan säätöä ajatellen erityisesti toivottujen lämpötilojen ylläpitämistä; mahdollisuus toimia käytännössä sellaisissa lämpötiloissa, jotka ovat lähempänä tuotettavien polymeerihiukkasten sulamislämpötilaa, koska nestekomponentilla päästään parempaan lämpösäätöön; parantunut toiminta vähentyneen staattisuuden ansiosta; parantunut mahdollisuus valmistaa tahmeita polymeereja; polymeerin sulamisvaaran väheneminen silloin, kun reaktio on pysäytettävä äkkiä hätätilanteessa; parantunut mahdollisuus toimia olosuhteissa, joissa petin tiheyssuhteet ovat suuremmat; parantunut tehokkuus, jolla monomeerit saadaan muuttumaan polymeereiksi, ja johon päästään vähentämällä polymerointivyöhykettä virittävien hienojen hiukkasten määrää sekä tätä tyyppiä olevan reaktiojärjestelmän vähäisempi likaantuminen, jota hienojen hiukkasten läsnäolo aiheuttaa; parantunut mahdollisuus hallita komonomeerin sisältymistä sekapolymeeriin; mahdollisuus käyttää katalyytteja, jotka eivät olisi muussa tapauksessa edullisia leijupetiin perustuvissa polymerointiprosesseissa, ja joista voidaan mainita ioneihin ja vapaisiin radikaaleihin perustuvat katalyytit; mahdollisuus käyttää paremmin liuoskatalyyttejä kaasufaasiin perustuvissa polymeroinneissa; mahdollisuus parantaa polymeerituotetta säätämällä sen morfologiaa ja sisällyttämällä muita polymeereja ja lisäaineita; mahdollisuus päästä tuotteen yhdenmukaisempiin ominaisuuksiin sen seurauksena, että lämpötilat ovat yhdenmukaisempia eri hiukkasten välillä ja polymeerihiukkasen sisällä polymeroinnin aikana, säätelämällä morfologiaa ja sisällyttämällä muita polymeereja ja lisäaineita.

Esillä olevan keksinnön mukaisissa menetelmissä tuotetaan polymeeria yhden tai useamman monomeerin välisellä, tavallises-

ti eksotermisellä reaktiolla leijupetin käsittävässä reaktio-
astiassa, johon kuuluva polymerointivyöhyke sisältää kasva-
vista polymeerihiukkasista muodostuvan petin. Tätä leijutettua
petiä voidaan ylläpitää pelkästään ylöspäin virtaavien kaasu-
jen avulla tai kysymyksessä voi olla sekoitettuun petiin pe-
rustuva prosessi. Sekoitettuun petiin perustuvat prosessit
ovat sellaisia, joissa sekoitin toimii yhdessä ylöspäin suun-
tautuneen kaasuvirtauksen kanssa edesauttamaan polymeerihiuk-
kasten leijuttamista. Yleisesti, nämä prosessit käsittävät
vaiheet, joissa:

a) yhtä tai useampaa monomeeria johdetaan jatkuvasti tai kes-
keytyvästi mainittuun polymerointivyöhykkeeseen;

b) vähintään yhtä polymerointikatalyyttia johdetaan jatkuvasti
tai keskeytyvästi tähän polymerointivyöhykkeeseen;

c) polymeerituotetta poistetaan jatkuvasti tai keskeytyvästi
tämästä polymerointivyöhykkeestä;

d) polymerointivyöhykkeestä poistetaan jatkuvasti kaasuja,
jotka puristetaan kokoon ja jäädytetään niiden kierrättämi-
seksi takaisin polymerointivyöhykkeeseen; ja

e) kaasuvirtaus polymerointivyöhykkeen läpi pidetään jatkuvas-
ti riittävänä petin säilyttämiseksi leijutetussa tilassa,
tämän kaasuvirtauksen käsittäessä vähintään polymerointivyöhyk-
keestä poistettujen kaasujen osasta muodostetun kierrätyksen,
ja näissä prosesseissa polymerointivyöhykkeessä on läsnä vä-
hintään yhtä nestekomponenttia. Peti on leijutetussa tilassa,
kun olennaisesti kaikki petin hiukkaset ovat suspendoituneet
tähän kaasuun ja hiukkaset käyttäytyvät fluidin tavoin.

Tämän keksinnön eräässä edullisessa suoritusmuodossa nestekom-
ponenttia on läsnä polymerointivyöhykkeessä määränä, joka on
suurempi kuin se määrä, jonka polymeerihiukkaset kykenevät
absorboimaan, ja nestekomponentin se määrä, joka jää yli siitä

määrästä, jonka polymeerihiukkaset kykenevät absorboimaan, kykenee olemaan nestemäisenä kaikkialla polymerointivyöhykkeessä. Edullisessa tapauksessa nestekomponenttia on läsnä määränä, joka on vähintään 1 paino-% petin painosta laskien.

Eräässä toisessa edullisessa suoritusmuodossa tämä nestekomponentti on läsnä kaikkialla polymerointivyöhykkeessä nestemäisenä ja kaasumaisena, ja sitä on läsnä kaasuissa sellainen riittävä määrä, ettei polymerointivyöhykkeessä tapahdu olennaisesti nestemäisen nestekomponentin nettohöyrystymistä kaasumaiseen väliaineeseen. Näin ollen nestemäisen nestekomponentin määrä polymerointivyöhykkeessä on olennaisesti vakio muuttumattomissa käyttöolosuhteissa.

Eräässä toisessa edullisessa suoritusmuodossa läsnä on riittävä määrä nestekomponenttia petin korkeuden pienentämiseksi sellaiselle tasolle, joka on alempana kuin se taso, joka voitaisiin saavuttaa olennaisesti samassa prosesissa, jossa kuitenkin nestekomponentti on korvattu inertillä, lauhtumattomalla kaasulla. Kaasussa ja polymeerihiukkasten pinnalla tai sisällä oleva nestekomponentti kykenee muuttamaan merkittäväällä tavalla leijuuntumisominaisuuksia siten, että päästään tällaiseen petin alaslaskautumiseen ("turn-down"). Tällainen petin alaslaskautuminen tekee mahdolliseksi sen, että yhdestä katalyytista tai polymeerista voidaan siirtyä toiseen nopeasti ja tuottamalla mahdollisimman vähän hylkyläatuista polymeeria.

Eräässä muussa edullisessa suoritusmuodossa tämän nestekomponentin ansiosta polymerointivyöhyke voi toimia olosuhteissa, joissa petin tiheyssuhde ("FBD"; laskeutuneen petin tiheys jaettuna leijutetun petin tiheydellä) on suuri. Tässä suoritusmuodossa nestekomponenttia on läsnä polymerointivyöhykkeessä määränä, joka riittää suurentamaan petin tiheyden suuremaksi kuin tiheys, johon päästään muuten samankaltaisessa prosessissa, mutta jossa nestekomponentti on korvattu inertillä, lauhtumattomalla kaasulla. Edullisessa tapauksessa nestekomponenttia on läsnä sellainen määrä, että petin tiheys suu-

renee vähintään noin 10 %, edullisesti vähintään noin 20 % arvojen 1,0 ja FBD_S väliseen erotukseen nähden, missä FBD_S on se petin tiheys, johon päästään käyttämällä inerttiä, lauhtumattomaa kaasua nestekomponentin sijasta.

Vielä eräässä muussa edullisessa suoritusmuodossa tätä vähintään yhtä nestekomponenttia on läsnä sellainen määrä, että polymerointivyöhykkeestä poistetut kaasut sisältävät vähintään osan nestemäistä nestekomponenttia.

Vielä eräässä muussa edullisessa suoritusmuodossa tätä vähintään yhtä nestekomponenttia on läsnä sellainen määrä, joka riittää poistamaan olennaisesti staattisuuden kehittymisen polymerointivyöhykkeessä.

Vielä eräässä muussa edullisessa suoritusmuodossa tätä vähintään yhtä nestekomponenttia on läsnä sellainen määrä, joka riittää poistamaan olennaisesti tai vähentämään hienojen hiukkasten läsnäoloa polymerointivyöhykkeestä poistettavissa kaasuissa. Edullisessa tapauksessa polymerointivyöhykkeestä poistettavissa kaasuissa läsnä olevien hienojen hiukkasten määrä vähenee vähintään noin 50 paino-% verrattuna hienojen hiukkasten määrään muuten samankaltaisessa prosessissa, jossa kuitenkin nestekomponentti on korvattu inertillä, lauhtumattomalla kaasulla. Usein sellaiset hienot hiukkaset, joiden yleisesti suurin läpimitta on vähemmän kuin noin $75\ \mu\text{m}$ ja edullisesti vähemmän kuin noin $100\ \mu\text{m}$, poistuvat olennaisesti kokonaan polymerointivyöhykkeestä poistuvista kaasuista verrattuna samankaltaiseen prosessiin, joka ei kuitenkaan sisällä nestekomponenttia.

Esillä olevan keksinnön erään muun edullisen suoritusmuodon kohteena on sellaisten polymeerihiukkasten tuottaminen, jotka hiukkaset ovat tahmeita polymerointivyöhykkeessä vallitsevassa lämpötilassa. Tämän piirteen mukaisesti vähintään yhtä nestekomponenttia on läsnä määränä, joka riittää estämään olennaisesti polymeerihiukkasten asiattoman agglomeroitumisen polyme-

rointivyöhykkeessä. Tällainen epäasianmukainen agglomeroituminen johtaa selllaisten hiukkasten muodostumiseen, jotka hiukkaset ovat niin suuria, että ne tekevät mahdottomaksi petin leijuttamisen tai aiheuttavat reaktioastian seinämien likaantumista, tai ovat suurempia kuin mikä on toivottavaa polymeerituotteen tapauksessa. Yleisesti, asiattoman suurten agglomeraattien yleisesti suurin läpimitta on enemmän kuin noin 5 cm, joskus enemmän kuin noin 2 cm. Keksinnön tässä piirteessä nestekomponentin liukoisuus tähän polymeeriin on edullisesti rajallinen ja nestekomponenttia on läsnä määränä, joka on suurempi kuin se määrä, joka voi liueta polymeeriin polymerointivyöhykkeessä.

Esillä olevan keksinnön erään muun edullisen suoritusmuodon kohteena on polymeerin tuottaminen siten, että kun petin leijutetussa muodossa pitävä kaasuvirtaus menetetään ja kun polymeerihiuksaset laskeutuvat monomeerin läsnä ollessa, niin eksotermisen polymerointireaktio voi jatkua ja nostaa polymeerihiuksasten lämpötilan sellaiseen arvoon, jossa hiukkaset tarttuvat yhteen tai sulavat. Tässä piirteessä tätä vähintään yhtä nestekomponenttia on läsnä määränä, joka riittää viivästyttämään tai estämään lämpötilan kohoamisen laskeutuneessa polymeeripetissä sellaiseen lämpötilaan, jossa leijuttamattomat hiukkaset sulavat. Mikäli lämpötilan epäasianmukaista nousua viivästytetään, niin tällöin tämän viiveen tulisi kestää sellaisen ajanjakson ajan, että pysäyttävää ainetta ehdi-tään lisäämään polymeroinnin pysäyttämiseksi, eli vähintään noin 5 minuutin, edullisesti vähintään noin 10 minuutin ajan. Pysäyttävät aineet ovat alalla hyvin tunnettuja. Edullisessa tapauksessa nestekomponenttia on läsnä määränä, joka riittää estämään selllaisten paikallisten sulaneiden alueiden muodostuminen, joiden alueiden suurin läpimitta on enemmän kuin noin 30 cm.

Sen lisäksi, että keksinnön tämän piirteen avulla voidaan pienentää polymeerin sulamisen vaaraa, sen avulla voidaan edelleen suurentaa polymerointivyöhykkeen lämpötila lähemmäksi

hiukkasten sulamislämpötilaa. Kaupallisissa leijupetiprosesseissa turvallinen lämpötilaero säilytetään usein polymerointivyöhykkeen lämpötilan ja polymeerin sulamislämpötilan välillä sulamisriskin välttämiseksi. Polymerointivyöhykkeen lämpötilan suurentaminen tekee mahdolliseksi polymeerin suuremman tuotantonopeuden jo olemassa olevassa tai uudessa laitoksessa, kuin mihin päästäisiin pienemmissä lämpötiloissa. Tämä on suuremman lämmönpoistokapasiteetin ansiota, joka suurempi kapasiteetti johtuu suuremmasta lämpötilaerosta kierrätettävän kaasuvirran lämpötilan ja jäähdytysveden lämpötilan välillä. Edelleen tämän ansiosta katalyytteja voidaan käyttää suuremmissa lämpötiloissa kuin mikä on ollut mahdollista aikaisemmin, ja ilman epäasianmukaista polymeerin sulamisen vaaraa. Eräiden katalyyttien tuottavuus on suurempi tai niillä on muita suorituskykyyn liittyviä etuja ja/tai niillä saadaan aikaan parempia tuotteita tällä uudella käyttökelpoisella lämpötila-alueella.

Tämän keksinnön vielä eräässä muussa edullisessa suoritusmuodossa tätä vähintään yhtä nestekomponenttia on läsnä sellainen määrä, joka riittää parantamaan polymeerin tuotantonopeutta jopa polymerointivyöhykkeen samassa keskimääräisessä yleislämpötilassa. Edullisessa tapauksessa tuotantonopeuden havaittu suureneminen on vähintään noin 5 % verrattuna nopeuteen, johon päästään olennaisesti samanlaisessa prosessissa, jossa kuitenkin tämä vähintään yksi nestekomponentti on korvattu inertillä lauhtumattomalla kaasulla, ja tässä suoritusmuodossa tämän vähintään yhden nestekomponentin kastepiste polymerointivyöhykkeen olosuhteissa eroaa korkeintaan 2 °C polymerointivyöhykkeen keskimääräisestä yleislämpötilasta.

Tämän keksinnön vielä erään muun edullisen suoritusmuodon kohteena ovat prosessit, joissa voi syntyä haitallisen suuria paikallisia lämpötiloja polymerointireaktion eksotermisestä luonteesta johtuen. Nämä lämpötilat saattavat esimerkiksi pyrkiä deaktivoimaan katalyytin tai nopeuttamaan polymerointireaktiota siinä määrin, että kyky poistaa lämpöä ei riitä

lämpötilan hallitsemiseksi. Tässä piirteessä läsnä on vähintään yhtä nestekomponenttia määränä, joka riittää suojaamaan katalyyttia haitallisen suurilta paikallisilta lämpötiloilta. Kuumat pisteet voidaan välttää siten, että polymeroitumisen tuottama lämpö saadaan absorboiduksi läsnäolevaan nestekomponenttimäärään, ja mikäli tämä nestekomponentti voi höyrystyä, tämä lämpö kuluu nestekomponentin höyrystyessä vähintään osittain tässä alueessa. Osa höyrystyneestä nestekomponentista tai olennaisesti koko höyrystynyt nestekomponentti voi lauhtua polymerointivyöhykkeen viileämmissä osissa tai polymerointivyöhykkeen ulkopuolella. Edullisessa suoritusmuodossa, kun erittäin aktiivisia pisteitä esiintyy katalyytin pinnalla ja kun lämmön paikallinen muodostuminen voimistuu, nestekomponentti höyrystyy ja estää epäasianmukaisten haitallisten suurien lämpötilojen saavuttamisen. Eräissä tapauksissa, joissa syntyvät paikalliset lämpöalueet johtavat siihen, että kasvavissa polymeerihiukkasissa tapahtuu epäasianmukaista agglomeroitumista, nestekomponentin höyrystymiseen liittyvä tilavuuden kasvu voi rikkoa fysikaalisesti tällaisen agglomeraatin ja helpottaa alueen jäähdyttämistä leijuttavilla kaasuilla.

Tämän keksinnön vielä erään muun edullisen suoritusmuodon kohteena ovat prosessit sekapolymeerin tuottamiseksi kahden tai useamman monomeerin välisellä reaktiolla. Näitä monomeereja voidaan johtaa polymerointivyöhykkeeseen jatkuvasti tai keskeytyvästi, yhdessä tai erikseen. Siinä tapauksessa, että tämä vähintään yksi nestekomponentti on sorboitunut kasvavien polymeerihiukkasten pinnalle ja niiden sisään, se kykenee vaikuttamaan siihen nopeuteen, jolla vähintään yksi monomeeri sisältyy tähän polymeeriin vähintään yhteen muuhun monomeeriin verrattuna. Esimerkiksi kasvavien hiukkasten pinnalle sorboitunut nestekomponentti saattaa sisältää runsaasti yhtä tai useampaa näistä monomeereista verrattuna vähintään yhteen muuhun näistä monomeereista, jolloin se edistää edullisen monomeerin sisällyttämistä. Esimerkiksi yhden tai useamman monomeerin liukoisuus tähän nestekomponenttiin saattaa olla edullinen, mikä vaikuttaa monomeerin pitoisuuteen katalyyt-

tisessa kohdassa sekä siihen suhteelliseen nopeuteen, jolla sitä sisältyy jatkuvasti polymeeriin. Eräässä suoritusmuodossa tämä monomeeri saattaa loppua nestekomponentista, jolloin polymeerihiukkasen koostumus saattaa muuttua sinä aikana kun se on polymerointivyöhykkeessä, ja tiettyyn polymeeriketjuun on voinut sisältyä eri määriä komonomeeria sen pituutta pitkin. Keksinnön tämän piirteen edullisessa suoritusmuodossa eteeni on monomeeri ja vähintään yksi muu monomeeri käsittää reaktiivisen olefiinisidoksen sekä 3-36 hiiliatomia.

Tämän keksinnön eräs muu edullinen suoritusmuoto helpottaa tai tekee mahdolliseksi sellaisten polymerointikatalyyttien käytön kaasufaasiprosessissa, jotka katalyytit ovat ionisia tai vapai- siin radikaaleihin perustuvia liuoskatalyytteja. Tässä piir- teessä vähintään sellainen määrä tätä vähintään yhtä nestekom- ponenttia on kosketuksessa katalyytin kanssa, että katalyytti voi toteuttaa polymeroinnin. Näin ollen nestekomponentti toi- mii väliaineena, joka tekee mahdolliseksi katalyytin toiminnan tai katalyytin tehokkaamman toiminnan.

Piirustuksen lyhyt kuvaus

Piirustus esittää kaavamaisesti laitteistoa, jolla tämän kek- sinnön mukaiset prosessit voidaan toteuttaa.

Keksinnön yksityiskohtainen kuvaus

Esillä olevan keksinnön mukaisesti käyttökelpoinen nestekompo- nentti on ainetta, joka voi olla nestemäistä reaktiovyöhykkeen lämpötilassa ja paineessa, ottaen huomioon reaktiovyöhykkeen materiaalit ja pitoisuudet. Eräs tapa, jolla voidaan kuvata sitä, voiko jokin komponentti olla nestemäistä, on käyttää apuna sen kastepistettä tässä ympäristössä. Kastepiste on se lämpötila, jossa erästä komponenttia sisältävä kaasumainen väliaine kyllästyy tällä komponentilla. Niinpä kastepisteessä otetaan huomioon kaasumaisen väliaineen lämpötila, paine sekä siinä olevien muiden kaasujen fysikaaliset ominaisuudet. Kaa- sumaisessa väliaineessa läsnä olevan komponentin kastepistettä vastaavassa lämpötilassa tai sen alapuolella nestefaasina

oleva komponentti ei haihdu eikä höyrysty tähän kaasumaiseen väliaineeseen, mutta se höyrystyy tai haihtuu, mikäli kaasumaisen väliaineen lämpötila on kastepisteen yläpuolella. Mikäli kaasumainen väliaine sisältää komponenttia enemmän kuin kyllästävän määrän, niin tällöin komponentin se määrä, joka on kyllästävää määrää suurempi, lauhtuu tai härmistyy ulos kaasumaisesta väliaineesta. Kaasufaasin käsittävä polymerointivyöhyke on dynaaminen järjestelmä, jossa esiintyy lämpötilan paikallista vaihtelua, jota täydennetään jatkuvasti leijuttavilla kaasulla, jossa tapahtuu reaktioita ja vastaavia, ja näin ollen laskettu, tasapainojärjestelmään liittyvä kastepiste ei kuvaa välttämättä täsmällisesti polymerointivyöhykkeessä vallitsevia olosuhteita. Niinpä, polymerointivyöhykkeessä vallitsevissa muuttumattomissa olosuhteissa nestettä saattaa olla läsnä kaikkialla polymerointivyöhykkeessä silloinkin, kun lämpötila on suurempi kuin tälle nesteelle tässä kaasumaisessa väliaineessa ja polymerointivyöhykkeen olosuhteissa laskettu kastepiste. Polymerointivyöhykkeen siihen suurimpaan keskimääräiseen yleislämpötilaan, jossa nestemäisen nestekomponentin läsnä ollessa ei esiinny nesteen nettohöyrystymistä kaasumaiseen väliaineeseen muuttumattomina pysyvissä toimintaolosuhteissa, viitataan käsitteellä käytännön kastepiste. Tämä käytännön kastepiste on tavallisesti korkeintaan 2 °C ja joskus korkeintaan 0,5 °C pienempi kuin laskettu kastepiste. Mikäli toisin ei ole mainittu, kastepisteeseen viitattaessa tarkoitetaan laskettua kastepistettä.

Kyseessä olevaa nestekomponenttia on läsnä polymerointivyöhykkeessä sellaisena määränä tai sellaisena pitoisuutena, joka riittää siihen, että reaktiovyöhykkeessä vallitsevissa olosuhteissa nestekomponentin käytännön kastepiste leijuttavissa kaasuissa on suurin piirtein polymerointivyöhykkeen keskimääräinen yleislämpötila, mutta ei kuitenkaan sellaisena määränä tai pitoisuutena, joka vaikuttaisi haitallisesti petin leijuttamiseen. Nestekomponenttia on tavallisesti läsnä sellaisena määränä tai pitoisuutena, että sen laskettu kastepiste leijuttavissa kaasuissa, polymerointivyöhykkeen olosuhteissa poik-

keaa korkeintaan noin 2 °C, edullisesti noin 0,5 °C reaktiovyöhykkeen keskimääräisestä yleislämpötilasta.

Vaikka kaasun avulla leijutetun, kaupallisen mitan leijupetin tai sekoitetun petin eräs tunnusomainen piirre onkin lämpötilan suhteellinen yhdenmukaisuus kaikkialla petissä leijutettujen hiukkasten kiertävistä virroista johtuen ja sen ansiosta, että leijutetun tilan ylläpitämiseksi välttämättömiä suuria kaasutilavuuksia kulkee petin läpi, niin paikallisia lämpötilaeroja voi esiintyä ja niitä esiintyy myös usein. Tämän keksinnön tarkoituksia ajatellen reaktiovyöhykkeen keskimääräisellä yleislämpötilalla tarkoitetaan reaktiovyöhykkeen keskipisteen (alue, joka vastaa 30 %:sta 70 %:iin petin painosta) lämpötilan ja petin huipulla tai hieman sen yläpuolella vallitsevan lämpötilan keskiarvoa. Siinä tapauksessa, ettei järjestelmä käsitä asianmukaisia tuntoelimiä lämpötilan mittaamiseksi, joilla keskimääräinen yleislämpötila voidaan varmistaa, tämä keskimääräinen yleislämpötila voidaan arvioida kaasujen lämpötilana petin huipun lähellä olevassa alueessa.

Paine polymerointivyöhykkeessä vaihtelee petin korkeutta pitkin. Lasketun kastepisteen laskemiseksi käytetty paine on polymerointivyöhykkeen huipusta poistuvien kaasujen paine.

Nestekomponentin määrä tai pitoisuus on pienempi kuin se määrä tai pitoisuus, joka voi vaikuttaa haitallisesti petin leijuuntumisominaisuuksiin. Näistä haitallisista vaikutuksista voidaan mainita leijutettujen polymeerihiukkasten epäasianmukaisen kokkaroitumisen edistäminen (joko petissä tai reaktioastian seinämillä) sekä nestekomponentin epäasianmukainen erottuminen leijutetusta petistä, mikä voidaan todeta nestekomponentin kerääntymisenä reaktiovyöhykkeen tai reaktioastian pohjalle. Edullisessa tapauksessa nestekomponenttia on läsnä määränä, joka ei ylitä sitä määrää, jonka seurauksena kaasufaasi lakkaisi olemasta jatkuva faasi polymerointivyöhykkeessä, eli kaasufaasilla on jatkuva reitti polymerointivyöhykkeen läpi.

Nestekomponentti voi olla läsnä polymerointivyöhykkeessä sekä höyryfaasina että nestefaasina, ja ainoastaan sellaiset nestekomponentit, joilla on hyvin pieni höyrynpaine, ovat olennaisesti kokonaan nestefaasina kaikkia käytännön tarkoituksia varten. Nestefaasi voi olla vapaina nestepisaroina tai polymeerihiukkaseen adsorboituneena tai absorboitunena tai näiden yhdistelmänä. Absorboitunut nestekomponentti on sellaista, että se osallistuu kemialliseen reaktioon tai että sillä on kemiallista vuorovaikutusta polymeerin kanssa tai että se on liittynyt tähän polymeeriin. Absorboitunut nestekomponentti voi olla tasapainossa kaasufaasina olevan nestekomponentin kanssa, mutta mooliosuus absorboituneen nestekomponentin kanssa tasapainossa olevassa inertissä, lauhtumattomassa kaasussa on olennaisesti pienempi kuin se mooliosuus, joka on tasapainossa itse nestekomponentin kanssa, kaikkien muiden seikkojen pysyessä samoina. Niinpä absorboitunut nestekomponentti ei tarkoita vain sellaista nestekomponenttia, joka on polymeeriin sekoittuvaa. Adsorboitunut nestekomponentti on nestettä, jota on läsnä polymeerin pinnalla fysikaalisen veto-voiman tai polymeerin sisään sulkeutumisen seurauksena.

Absorboituneella nestekomponentilla ei ole yleensä merkittävää vaikutusta kastepisteen laskemiseen, ja se voidaan usein jättää pois niistä laskuista, joilla kastepiste määritetään polymerointivyöhykkeessä läsnä olevan nestekomponentin kokonaismäärän perusteella. Niinpä, mikäli polymerointivyöhykkeessä läsnä oleva polymeeri kykenee absorboimaan 5 kg nestekomponenttia ja mikäli polymerointivyöhykkeen olosuhteissa kaasut ovat kyllästyneet nestekomponentilla siten, että ne sisältävät 7 kg nestekomponenttia, niin tällöin läsnä on oltava 12 kg nestekomponenttia, jotta polymerointivyöhyke voisi toimia kastepisteessään. Kaikki muu tämän 12 kg:n yli menevä lisämäärä nestekomponenttia on olennaisesti adsorboitunutta tai vapaata nestekomponenttia.

Adsorboitunut neste on polymeerihiukkasen pinnalla oleva kokonaisnestemäärä vähennettynä sillä määrällä, joka voi liueta

polymeeriin. Muodostettavasta polymeerista ja prosessiolosuhteista riippuen polymeerihiukkasen sisällä voi esiintyä tilavuudeltaan merkittäviä rakenteellisia tyhjiä välitiloja. Tämä tyhjä tila voi lisääntyä, mikäli polymeeri solvatoituu esimerkiksi nestekomponentilla. Niinpä usein noin 15-25 tilavuus-% polymeerihiukkasesta voi koostua tyhjästä tilasta, joka on nestekomponentin käytettävissä adsorptiota varten.

Tämän keksinnön eräässä edullisessa suoritusmuodossa nestekomponenttia on läsnä sellainen määrä, että sen nestefaasi on olennaisesti kokonaan petissä olevien polymeerihiukkasten pinnalla tai niiden sisällä. Eräässä toisessa edullisessa suoritusmuodossa nestekomponentti on läsnä hienoina pisaroina polymerointiöhyhykkeessä, esimerkiksi sumuna. Sumun muodostumiseksi näiden pienten nestepisaroiden koko on sellainen, että pisaroiden suhteellisen pysyvä suspensio ylöspäin virtaavissa kaasuissa on mahdollinen, eli pisaroiden laskeutumisnopeus on suhteellisen pieni verrattuna kaasujen nopeuteen. Yleensä, mikäli näitä pieniä pisaroita on läsnä, niiden halkaisija on vähemmän kuin noin 10 μm . Sumu virtaa olennaisesti yhdessä leijuttavien kaasujen kanssa ja se kierrätetään takaisin polymerointiöhyhykkeeseen. Tyypillisesti, tämä sumu sisältää vähemmän kuin noin 20, usein vähemmän kuin noin 10 paino-% nestefaasina olevaa nestekomponenttia, kaasufaasin ja sen mukana kulkeutuneen nesteen kokonaispainosta laskien. Joissakin tapauksissa nestefaasina olevan nestekomponentin läsnäolo polymerointiöhyhykkeestä poistetuissa kaasuissa voi edesauttaa kaasujen kierrätykseen osallistuvien putkien ja laitteiden likaantumisen pitämistä mahdollisimman vähäisenä, ja edullisessa tapauksessa tätä nestekomponenttia on läsnä määränä, joka riittää vähentämään tällä tavalla likaantumista. Toivottaessa, polymerointiöhyhykkeeseen kierrätettäviä kaasuja varten tarkoitetun kompressorin mahdollisen vahingoittumisvaaran minimoimiseksi, kaasut voidaan kuumentaa edeltäkäsin läsnä olevan nestemäärän pienentämiseksi ennen kaasujen johtamista kompressorin.

Polymerointiöhyhykkeestä poistetuissa kaasuissa kaasufaasina

mahdollisesti läsnä oleva nestekomponentti voidaan kierrättää takaisin polymerointivyöhykkeeseen. Tämä höyrystynyt nestekomponentti voi lauhtua kierrätettävän virran käsittelyn aikana ja se voidaan toivottaessa johtaa polymerointivyöhykkeeseen nesteinä. Eräissä tapauksissa osa nestefaasina olevasta nestekomponentista voi höyrystyä äkillisesti, kun se johdetaan polymerointivyöhykkeeseen, jolloin tätä voidaan käyttää polymerointivyöhykkeen jäädyttämiseksi.

Usein, nestefaasina olevaa nestekomponenttia tai siinä tapauksessa, että läsnä on useampia kuin yksi nestekomponentti, niitä kaikkia yhteensä on läsnä vähintään noin 1, usein vähemmän kuin noin 50, joskus noin 1-40, esimerkiksi noin 2-25 paino-% leijupetistä. Leijupetin paino voidaan laskea petin läpi kulkevien kaasujen painehäviön sekä petin poikkipinnan alan perusteella. Polymerointivyöhykkeessä läsnä olevan nestekomponentin kokonaismäärä (nestemäisen ja kaasumaisen komponentin kokonaismäärä) voi vaihdella laajalla alueella, erityisesti mikäli olennainen osa nestekomponentista on kaasumaista. Yleensä, tämän nestekomponentin kokonaismäärä on vähintään noin 1, usein vähemmän kuin noin 75, joskus noin alueella 1-60, esimerkiksi noin alueella 2-30 paino-% leijupetin painosta laskien. Polymerointivyöhykkeen höyryfaasissa on läsnä nestekomponenttia usein vähemmän kuin noin 75, edullisesti vähemmän kuin noin 50 ja monissa tapauksissa vähemmän kuin 25 paino-% tai käytännöllisesti ei lainkaan.

Nestekomponenteiksi sopivat materiaalit riippuvat polymerointivyöhykkeessä toivotuista olosuhteista. Niinpä toimittaessa suuremmassa lämpötilassa ja pienemmässä paineessa kysymykseen eivät voi tulla sellaiset aineet, jotka olisivat muuten sopivia, kun toimitaan suuremmassa paineessa tai alhaisemmassa lämpötilassa. Toinen, käytännön kastepisteeseen vaikuttava seikka on nestekomponentin pitoisuus reaktiovyöhykkeessä. Esimerkiksi kaupallista käyttöä ajatellen epäkäytännöllisiä saattavat olla sellaiset nestekomponentit, joita tarvitaan epäasianmukaisen suurina pitoisuuksina höyryfaasissa lasketun

kastepisteen saamiseksi vastaamaan reaktiovyöhykkeen olosuhteita tai niitä suuremmaksi.

Nestekomponentti voi olla reaktiivista tai olennaisesti epäreaktiivista polymerointireaktioissa; tämä nestekomponentti ei saisi kuitenkaan vaikuttaa epäasianmukaisella tavalla haitallisesti polymerointikatalyytteihin, polymerointireaktioon eikä polymeerituotteen, etenkin morfologiaan ja muihin fysikaalisiin ominaisuuksiin. Ympäristö- ja myrkyllisyysnäkökohdat saattavat myös vaikuttaa nestekomponentin valintaan. Esimerkkeinä nestekomponenteista voidaan mainita olennaisesti inertit kemialliset yhdisteet, yhden tai useamman monomeerin liuottimet tai polymerointivyöhykkeen lisäaineet, monomeerit ja polymeerit niiden fysikaaliseksi tai kemialliseksi sisällyttämiseksi polymeerituotteen, esimerkkeinä substituotuneet ja substituotumattomat alkaanit, alkeenit, alkadienit, sykloalifaatit sekä korkeintaan 30 hiiliatomia käsittävät aromaatit, esimerkiksi propaani, propeeni, butaani, isobutaani, buteeni-1, buteeni-2, isobuteeni, 1,2-butadieni, 1,3-butadieni, n-pentaani, penteeni-1, penteeni-2, isopentaani, n-heksaani, 2-metyylipentaani, hekseeni-1, hekseeni-2, 4-metyylihekseni, sykloheksaani, syklohekseni, bentseeni, n-heptaani, tolueeni, n-oktaani, oktaani-1, ksyleeni, n-dekaani, dekeeni-1, dodekaani, dodekeeni-1, seetaani, mineraaliöljyt, heksadekeeni-1, oktadekaani, oktadekeeni-1 ja muut vastaavat. Nestekomponentteina voidaan käyttää myös heteroatomeja sisältäviä aineita. Heteroatomit voivat olla yksi tai useampi seuraavista: typpi, happi, pii, fosfori, boori, alumiini ja rikki. Näissä nestekomponenteissa on korkeintaan noin 30 hiiliatomia ja ne voivat olla ei-syklisiä tai syklisiä ja niitä ovat amiinit, eetterit, tioeetterit, fosfiinit, jne. Esimerkkeinä näistä aineista voidaan mainita trietyyliamiini, trietyyleeni-tetra-amiini, pyridiini, piperatsiini, tetrahydrofuraaani, dietyylieetteri, di-t-butyylieetteri, silaannit, silikoniöljyt ja muut vastaavat.

Kun polymeerituotteena ovat polyolefiinit (polyolefiinit mää-

ritellään ohessa polymeereiksi, jotka on tehty sellaisista monomeereista, joissa on yksi tai useampi reaktiivinen tyydyttymätön hiili-hiili-sidos, ja joita ovat näin ollen olefiinit, dieenit, trieenit, jne.), niin tällöin nestekomponentti voi sisältää yhtä tai useampaa monomeeria. Esimerkkeinä näistä monomeereista voidaan mainita seuraavat:

- A. alfa-olefiinit kuten eteeni, propeni, buteeni-1, isobutyleeni, 4-metyylipenteeni, hekseeni-1, okteeni-1, dekeen-1, dodekeen-1, jne., sekä styreeni.
- B. dieenit kuten heksadieeni, vinyylisyklohekseni, disyklopentadieeni, butadieeni, isopreeni, etylideeni-norborneeni ja muut vastaavat, sekä
- C. polaariset vinyylimonomeerit kuten akrylonitriili, maleiinihappoesterit, vinyyliaasetaatti, akrylaattiesterit, metakrylaattiesterit, vinyyli-trialkyyilisilaanit ja muut vastaavat.

Tämän keksinnön eräässä edullisessa suoritussuodossa polymeerituote on polyolefiini, edullisesti eteenin sekapolymeeri, propenin sekapolymeeri tai polybuteeni tai buteenin sekapolymeeri, joka on valmistettu käyttämällä alfa-olefiinimonomeeria-jota saadaan yhdessä polymerointivähyhykkeessä kondensoituvien epäreaktiivisten alkaanien ja alkeenien kanssa. Näin ollen keksinnön mukaisissa prosesseissa voidaan käyttää vähemmän puhtaita ja näin ollen halvempia alfa-olefiinisyyttöjä, koska polymerointivähyhykkeessä voi olla läsnä nestettä. Syöttövirta käsittää usein vähintään noin 50, edullisesti vähintään noin 75 ja useimmiten vähintään noin 90 ja jopa 95 paino-% reaktiivista alfa-olefiinia, lopun ollessa tavallisesti olennaisesti epäreaktiivisiä hiilivetyjä kuten alkaaneja ja alkeeneja. Esimerkiksi, kun buteeni-1 on toivottu monomeeri, niin tällöin nämä buteeniprosessivirrat voivat sisältää noin 50-95 mooli-% buteeni-1:tä, noin 40 mooli-% isobuteenia, noin 0-40 mooli-% buteeni-2:ta, 0-40 mooli-% butaania ja noin 0-40 mooli-% isobutaania.

Erään toisen edullisen edullisen piirteen mukaisesti polymeeri on polyolefiini, erityisesti eteenin sekapolymeeri tai propheen sekapolymeeri, ja vähintään yksi sisällytettävä komonomeeri on alfa-olefiini, jolla on suuri molekyylipaino, ja jossa on esim. noin 12-40 hiiliatomia. Komonomeeria sisällyttämällä tähän polyolefiiniin saadaan aikaan edullisia ominaisuuksia, joista voidaan mainita kirkkaus, käsiteltävyys, lujuus ja taipuisuus. Polyeteeniä voidaan tuottaa siis olefiinista, jolla on suuri molekyylipaino, sellaisen tuotteen tuottamiseksi kaasufaasiprosessilla, jonka tuotteen suorituskyky on samankaltainen kuin pitkäketjuisella haaroituneella polyeteenillä, jota on saatu suurpaineprosesilla. Joskus näissä prosesseissa olefiinia, jolla on suuri molekyylipaino, on läsnä liuoksessa yhdessä toisen nestekomponentin kanssa siten, että kasvavan katalyyttihiukkasen pinnalle saadaan aikaan olefiini, jolla on suurempi molekyylipaino, toivottuja pitoisuuksia sen sisällyttämiseksi halutulla tavalla. Riippuen katalyytin aktiivisuudesta tämän korkeamman olefiinin sisällyttämistä ajatellen, liian suuri pitoisuus katalyyssikohdassa saattaa johtaa siihen, että tätä korkeampaa olefiinia sisältyy liikaa sekapolymeeriin, ja liian pieni pitoisuus saattaa johtaa liian vähäiseen sisällyttämiseen tai siihen, ettei sisällyttämistä tapahdu lainkaan. Usein tämän korkeamman olefiinin pitoisuus koko nestekomponentissa on vähintään noin 0,1-0,5, esimerkiksi noin 1-75, usein alueella 1-30 paino-% polymeerin painosta laskien.

Tämän keksinnön erään muun edullisen piirteen mukaisesti nestekomponentti käsittää polymeeria, fysikaalista tai kemiallista muokkaajaa tai lisäainetta. Koska näitä muokkaajia ja lisäaineita on läsnä polymeerin muodostamisen aikana, niin niiden sisältyminen voi olla perinpohjaista ja suhteellisen tasaista. Lisäksi energiaa runsaasti kuluttavat sekoitus- ja jauhatustoimenpiteet voidaan välttää. Edelleen, suhteellisen tasainen dispergoituminen koko polymeeriin saattaa tehdä mahdolliseksi näiden lisäaineiden määrän pienentämisen verrattuna niihin määriin, joita tarvitaan sekoitustoimenpiteissä samojen vaikutusten saavuttamiseksi. Nämä muokkaajat ja lisäaineet eivät

•

Esimerkkeinä muokkaajista ja lisäaineista, jotka on todettu käyttökelpoisiksi polymeereissa, voidaan mainita antioksidantit, stabilisaattorit, käsittelyn apuaineet, leijutuksen apuaineet, tarttumista estävät aineet, tarttuvuutta lisäävät aineet, piilevät silloittavat aineet, oksastavat aineet, yhteensopivuuden parantajat (jotka tekevät mahdolliseksi esimerkiksi polymeerisekoitteiden muodostamisen), epäorgaaniset kiintoaineet, täyteaineet, värit, pigmentit ja muut vastaavat. Esimerkkeinä muokkaajista ja lisäaineista, jotka on todettu käyttökelpoisiksi polymeereissa, voidaan mainita lämpö- ja valohapettumisen stabilisaattorit, joita ovat steerisesti estyneet fenoliset antioksidantit, dialkyyllitioesteristabilisaattorit, dialkyylidisulfidistabilisaattorit, alkyyli- tai aryylifosfiitti- tai fosfoniittistabilisaattorit sekä valostabilisaattoreina toimivat, steerisesti estyneet amiinit; silloittavat aineet kuten rikki ja rikkiyhdisteet kuten metalliset tiokarbamaatit, dikumyyliperoksidi, butyylikumyyliperoksidi ja di-t-butyyliperoksidi; väriaineet kuten hiilimusta ja titaanidioksidi; täyte- ja jatkeaineet kuten kalsiumkarbonaatti, kaoliini, savi ja talkki; täyteainetta kytkevät reagenssit kuten silaanit ja titanaatit; sisäiset ja ulkoiset liukastusaineet tai käsittelyn apuaineet kuten metalliset stearaatit, hiilivetyvahat, rasvahappoamidit, glyseryylistearaattiesterit ja silikoniöljyt; öljyjatkeaineet kuten paraffiininen ja nafteeninen mineraaliöljy ja silikoniöljyt; oksastavat reagenssit kuten maleiinihapon anhydridi ja vinyylisilaanit; kemialliset paisuttavat reagenssit kuten muokattu atsodikarbonamidi, atsodikarbonamidi ja difenyylioksidi-4,4'-disulfohydratsidi; yhteensopivuutta parantavat yhdisteet kuten joko butadieenin tai

muiden polymeroituvien hiilivetyjen lohkopolymeerit, esimerkiksi styreeni-, alkyyliaakrylaatti- tai kaprolaktonilohkot; palamista hidastavat aineet kuten bromatut tai klooratut orgaaniset aineet, hydratoitu alumiinioksidi, magnesiumhydroksidi ja antimonioksidi; sekä muut tavanomaiset aineet, joita voidaan sekoittaa polymeeriin niin toivottaessa. Keksinnön mukaisissa prosesseissa voidaan käyttää edullisesti sellaisia lisäaineita tai muokkaajia, jotka voidaan odottaa kiinteiksi polymerointivyöhykkeen olosuhteissa, esimerkiksi di-n-oktyyli-difenyyliamiinia, liuottamalla tai suspendoimalla ne nestekomponenttiin.

Tämän keksinnön mukaisesti käytettävien lisäaineiden erään edullisen luokan muodostavat fysikaalista ominaisuutta muokkaavat aineet, erityisesti polyolefiinien tapauksessa. Muokattavista ominaisuuksista voidaan mainita prosessoitavuus esimerkiksi ekstruusiassa; kirkkaus sekä jännityssäröjen puuttuminen. Esimerkkeinä näistä muokkaajista voidaan mainita mineraaliöljy, dodekyylifenoli, dodekyylibentseeni, heksadekaani, eikosaani, difenyyli(2-etyyliheksyyli)fosfaatti, tri(2-etyyliheksyyli)fosfaatti, di-isoktyyli-ftalaatti, di(2-etyyliheksyyli)ftalaatti, didekyyliftalaatti, di-n-oktyyli-ftalaatti, di-kapryyli-ftalaatti, turpentiini, mäntyöljy, tetraliini, di(2-etyyliheksyyli)adipaatti, polyetyleeniglykoli-di(2-etyyliheksysoaatti), didekyyliadipaatti ja iso-oktyyli-palmaatti.

Tämän keksinnön mukaisissa prosesseissa edullisella tavalla käytettävien lisäaineiden erään toisen edullisen luokan muodostavat polymeerit, esipolymeerit mukaan lukien, joita nestekomponentti kuljettaa, ja jotka ovat joko solvatoituneina tai lietteenä. Tarkoitus voi olla, että näitä polymeereja sekoitetaan tuotettuun polymeeriin, tai että ne saatetaan reagoimaan tämän polymeerin kanssa. Tällä tavalla lopullisen tuotteen ominaisuuksia voidaan optimoida helposti. Esimerkiksi erillisestä polymerointivyöhykkeestä saadulla polymeerilla voi olla sellaisia ominaisuuksia, joita ei voida saavuttaa tämän keksinnön kohteena olevien prosessien mukaisesti leijupetiin

perustuvassa polymerointivyöhykkeessä, ja tämä polymeeri voi sekoittua luontaisesti kasvatettavaan polymeeriin polymeerisekoitteen tai -lejeeringin saamiseksi. Edullista on, että mikäli sekoitettavien polymeerien yhteensopivuus on rajallinen, nestekomponentti sisältää yhteistä liuotinta tai yhteensopivuutta parantavaa ainetta. Vaihtoehtoisesti, polymerointivyöhykkeeseen laitetussa polymeerissa on kohtia, jotka ovat reaktiivisia polymerointivyöhykkeen olosuhteissa, jolloin saadaan lohkopolymeerirakenne. Selvää on, että keksinnön mukaisten prosessien avulla täysin erilaisia polymerointiprosesseja voidaan kytkeä kaasufaasiprosessiin, jolloin päästään lisätystä polymeerista peräisin olevien tuoteominaisuuksien ja kaasufaasiprosessin taloudellisuuden väliseen tasapainoon. Yleensä, siinä tapauksessa, että polymeeriä lisätään, tämän polymeerin osuus on vähintään noin 1, usein vähintään noin 2, esimerkiksi noin 2-60 paino-% koko polymeerituotteesta. Eräs erityisen houkutteleva prosessi on sellainen, jossa tuotetaan polyeteenin ja polypropeenin lejeerinkiä siten, että komponenttien painosuhte on noin 10:1 - 1:10, esimerkiksi noin 5:1 - 1:5. Tässä prosessissa yksi polymeereista, esim. polypropeeni, lisätään polymerointivyöhykkeeseen yhdessä yhteensopivuutta parantavan nestekomponentin, esim. mineraaliöljyn kanssa, ja polymeerituote on lejeerinki. Näiden prosessien avulla on myös mahdollista liittää toisiinsa liuos- tai nestesuspensioprosessi ja kaasufaasiin perustuva polymerointiprosessi ilman välttämätöntä välivaihetta olennaisesti kaiken, polymeerin mukana liuos- tai nestesuspensioprosessista kulkeutuneen nesteen poistamiseksi.

Nestekomponentit voivat parantaa polymeerituotteen morfologiaa. Morfologia voidaan jakaa kolmeen yleisluokkaan: pinnan säännöllisyys, sisäinen rakenne ja koko. Eräissä tapauksissa pinnan säännöllisyyden puuttuminen leijupetipolymeroinneista saaduista tuotteista aiheuttaa käsittelyvaikeuksia kuten heikompi juoksevuus ja taipumus hankautua sekä tuottaa hienoja hiukkasia. Nestekomponentin läsnäolo johtaa usein sellaisten polymeerihiukkasten muodostumiseen, joilla hiukkasilla on

parantunut pinnan morfologia verrattuna tuotteeseen, joka on valmistettu muuten olennaisesti samalla prosessilla, jossa kuitenkin nestekomponentin sijasta on käytetty inerttiä, lauhumatonta kaasua. Kaasufaasipolymeroinnin tuote on usein luonteeltaan rakeista, kun taas asiakkaat toivovat tyypillisesti pelletteinä olevaa tuotetta. Asiakkaiden toivomusten täyttämiseksi rakeista tuotetta on käsitelty pelletointikoneissa. Nestekomponentin läsnäolon ansiosta kukin näistä rakeisista hiukkasista saadaan muodoltaan pallomaisemmaksi, ja tämä läsnäolo saattaa edistää hiukkasten pienen lukumäärän agglomeroitumista siten, että saadaan muodostumaan pelletin kokoinen polymeerituote, eli tuote, jonka yleisesti suurin läpimitta on noin 0,5 tai 1 millimetristä noin 10 millimetriin. Nestekomponentin tarvittava määrä vaihtelee riippuen polymeerista, polymeerihiukkasen toivotusta koosta sekä nestekomponentin kyvystä toimia liuottimena. Mikäli läsnä on liian vähän tai liian paljon nestekomponenttia, niin tällöin voi esiintyä epäasianmukaista agglomeroitumista. Esimerkiksi, monilla nestekomponenteilla on solvatoivaa tai turvottavaa vaikutusta polymeeriin, ja mikäli käytetään epäasianmukaisen suuria määriä nestekomponenttia, niin tällöin polymeerihiukkasesta voi tulla liian pehmeä tai tahmea siten, että syntyy suuria agglomeraatteja tai että polymeeria kerrostuu reaktioastian seinämille. Solvatoiva vaikutus voi olla kuitenkin käyttökelpoinen ominaisuus polymeerituotteen morfologian parantamiseksi.

Polymeerit ja katalyytit

Tämän keksinnön käytännön toteutus ei rajoitu mihinkään erityiseen polymerointiluokkaan tai -tyyppiin eikä mihinkään erityiseen katalyyttiluokkaan tai -tyyppiin. Tämän keksinnön käytännön toteutuksissa voidaan käyttää mitä tahansa sellaista katalyyttia, joka sopii kaasufaasissa tapahtuvien polymerointireaktioiden toteuttamiseksi, tai joita voidaan käyttää nestekomponentin läsnä ollessa.

Tätä keksintöä voidaan soveltaa erityisesti olefiinien polymerointiin, erityisesti sellaisiin olefiinin polymerointireak-

tioihin, joissa toteutetaan homopolymerointi ja sekapolyme-
 rointi. Ohessa käytetyllä käsitteellä sekapolyme-
 rointiä, jossa käytetään kahta tai useampaa eri-
 laista monomeeria. Edullisessa tapauksessa polymerointi voi
 olla polymerointi, johon osallistuu yksi tai useampi suuressa
 lämpötilassa kiehuva monomeeri. Esimerkkejä monomeereista on
 esitetty edellä.

Kun tavoitteena on valmistaa sekapolymeeriä, niin tällöin
 nestekomponentti voidaan valita siten, että se vaikuttaa nii-
 hin suhteellisiin nopeuksiin, joilla monomeereja sisältyy
 tuotteeseen. Esimerkiksi yksi tai useampi monomeeri voi olla
 olennaisesti kaasumaisessa tilassa polymeroinnin olosuhteissa,
 kun taas yksi tai useampi muu monomeeri saattaa olla olennai-
 sesti nestemäistä näissä samoissa olosuhteissa. Nestekompo-
 nentti saattaa koostua olennaisesti nestemäisistä monomeereis-
 ta tai se voi myös käsittää nestettä, joka voi sekoittua nes-
 temäisiin monomeereihin. Monomeerien pitoisuus kasvavan kata-
 lyyttihiukkasen pinnalle sorboituneessa nestekomponentissa
 saattaa vaikuttaa siihen nopeuteen, jolla nämä monomeerit
 sisältyvät polymeeriketjuun. Polyolefiini-sekapolymeereja
 valmistettaessa kevyempi monomeeri on usein eteeni tai propee-
 ni ja painavampi monomeeri, joka on vähintään osittain neste-
 faasina, on propeenä (kun eteeni on komonomeeri) tai korkeampi
 olefiini, esimerkiksi sellainen monomeeri, jossa on vähintään
 yksi reaktiivinen olefiinisidos sekä noin 3-36 hiiliatomia.
 Nestefaasissa läsnä oleva monomeeri voi myös käsittää esipoly-
 meeriä, joka on tehty polymerointivyöhykkeen ulkopuolella.
 Sopivat esipolymeerit ovat hyvin ilmeisiä alan asiantuntijal-
 le. Tällä nestekomponentilla voi myös olla suurempi liukoi-
 suusparametri yhdelle tai useammalle monomeerille kuin yhdelle
 tai useammalle muulle monomeerille. Esimerkiksi tolueenia tai
 n-heksaania voidaan käyttää nestekomponenttina, joka sorboi
 edullisesti vinyylisetaattia eteeniin verrattuna, eteenin ja
 vinyylisetaatin välisen sekapolymeerin valmistamiseksi. Muina
 esimerkkeinä voidaan mainita sellaisten olennaisesti epäreak-
 tiivisten yhdisteiden käyttö, jotka yhdisteet ovat muutoin

rakenteellisesti samankaltaisia kuin komonomeeri, esimerkkeinä n-heksaani hekseeni-1-komonomeerin tapauksessa, n-oktaani okteeni-1-komonomeerin tapauksessa ja muut vastaavat.

Olefiinien polymerointeihin sopivista katalyyteista voidaan mainita tavanomaiset Ziegler-Natta-katalyytit, joilla tarkoitetaan katalyytteja, jotka on muodostettu saattamalla metallialkyyli tai -hydridi reagoimaan siirtymämetalliyhdisteen kanssa, ja niitä käytetään edullisesti keksinnön käytännön toteutuksessa. Erityisen käyttökelpoisia ovat ne, jotka on muodostettu saattamalla alumiinialkyyli reagoimaan jaksollisen järjestelmän ryhmiin I-III kuuluvien metallien yhdisteiden kanssa.

Esimerkkeinä katalyyteista, joita voidaan käyttää tämän keksinnön käytännön suoritusmuodoissa, voidaan mainita seuraavat:

- A. Titaanipohjaiset katalyytit, joita on kuvattu esimerkiksi US-patenttijulkaisuissa 4 376 062 ja 4 379 758
- B. Kromipohjaiset katalyytit, joita on kuvattu esimerkiksi US-patenttijulkaisuissa 3 709 853; 3 709 954 sekä 4 077 904
- C. Vanadiininipohjaiset katalyytit, kuten vanadiinioksidikloridi, vanadiiniasetyyliasetonaatti sekä ne, jotka on kuvattu US-patenttijulkaisussa 4 508 842
- D. Metalloseenikatalyytit, joita on kuvattu esimerkiksi US-patenttijulkaisuissa 4 530 914; 4 665 047; 4 752 597; 5 218 071; 5 272 236 sekä 5 278 272
- E. Metallihalogenidien kationiset muodot kuten alumiinitrihalogenidit
- F. Kobolttikatalyytit ja niiden seokset, joita on kuvattu esimerkiksi US-patenttijulkaisuissa 4 472 559 sekä 4 182 814
- G. Nikkelikatalyytit ja niiden seokset, joita on kuvattu esimerkiksi US-patenttijulkaisuissa 4 155 880 sekä 4 102 817
- H. Harvinaisiin maametalleihin perustuvat katalyytit ja niiden seokset.

Muista nestekomponentin läsnä ollessa käyttökelpoisista katalyyteista voidaan mainita:

- A. Kationiset katalyytit, erityisesti isobuteenin, styreenin, butyylikumin, isopreenikumin ja vinyylieettereiden polymeroimiseksi, ja esimerkkeinä voidaan mainita booritrifluoridi (hydratoitunut), alumiinitrifluoridi, rikkihappo, kloorivetyhappo (hydratoitunut) sekä titaani-tetrakloridi;
- B. Anioniset katalyytit, erityisesti butyylikumin, isopreenikumin, styreenin ja butyylikumin välisen sekapolymeerin ja akrylonitriilin polymeroimiseksi, ja esimerkkeinä voidaan mainita alkyylilitiumit, NaNH_2 sekä LiN(ET)_2 ; sekä
- C. Vapaisiin radikaaleihin perustuvat katalyytit, erityisesti butyylikumin, isopreenikumin, styreenin, vinyylialogeenidin, styreenin ja butyylikumin välisen sekapolymeerin, akrylonitriili-butadieeni-styreeni-terpolymeerin ja vinyylieettereiden polymeroimiseksi, ja esimerkkeinä voidaan mainita atsobisisobutyronitriili, bentsoyyliperoksidi, asetyyliperoksidi, t-butyyliperetikkahappo, kumyyliperoksidi sekä t-butyyl-hydroperoksidi.

Olosuhteet näissä olefiinin polymeroinneissa vaihtelevat riippuen monomeereista, katalyyteista sekä laitteiden saatavuudesta. Erityisesti käytettävät olosuhteet ovat tunnettuja tai alan asiantuntija kykenee selvittämään ne helposti. Lämpötilat ovat yleensä alueella $-10 - 120\text{ }^\circ\text{C}$, usein noin $15-90\text{ }^\circ\text{C}$, ja paineet ovat alueella $0,1-100$ baaria, esimerkiksi $5-50$ baaria.

Nestekomponentin läsnäolon ansiosta keksinnön mukaisia prosesseja voidaan käyttää kondensaatiopolymeerien valmistamiseksi. Kondensaatioprosesseilla valmistettavista polymeereista voidaan mainita polyamidit, polyesterit, polyuretaanit, polysiloksaanit, fenoli-formaldehydi-polymeerit, urea-formaldehydi-polymeerit, melamiini-formaldehydi-polymeerit, selluloosapolymeerit ja polyasetaalit. Näiden prosessien tunnusomaisena piirteenä on se, että niissä päästään eroon sivutuotteista, joilla on pieni molekyylipaino, kuten vedestä ja metanolista.

Koska kondensaatioreaktiot ovat yleensä tasapainoreaktioita, niin toimiminen kaasufaasissa saattaa edesauttaa kevyempien ja paljon helpommin haihtuvien sivutuotteiden poistoa. Kondensointiin perustuvissa polymeroinneissa on yleensä edullista käyttää kasvavaa polymeerihiukkasta, jonka pinnalle on sorboitunut yhtä tai useampaa monomeeria käsittävää nestekomponenttia. Eräissä tapauksissa huokoisia kantajia voidaan käyttää nestekomponentin pitämiseksi paikoillaan ja nämä huokoiset kantajat leijutetaan. Polymeerihiukkanen voi kasvaa näiden huokoisten kantajien sisällä tai reaktio voi edetä faasinsiirtomekanismeilla, joissa vähintään yksi monomeeri on nestekomponentissa ja vähintään yksi monomeeri on kaasufaasissa, jolloin polymeeri kasvaa nesteen ja kaasun välisellä rajapinnalla.

Eräissä tapauksissa saattaa olla toivottavaa käyttää nestekomponentin osana sellaista ainetta, joka sitoo sivutuotteen. Esimerkiksi, mikäli vesi on sivutuote, niin tällöin nestekomponentti voi käsittää vettä poistavan komponentin tai atseotroopin muodostavaa ainetta tai orgaanista anhydridiyhdistettä, esimerkiksi metanolia, veden poistamiseksi reaktion väliaineesta. Kondensointiin perustuvat polymerointireaktiot toteutetaan usein noin alueella 60-250 °C olevissa lämpötiloissa, ja jopa noin 100 baaria olevissa paineissa. Yleensä alhaisemmat paineet ovat edullisia sivutuotteen poistamisen helpottamiseksi. Näissä prosesseissa voidaan käyttää sellaisia katalyyttejä kuin alkalisia ja happamia katalyyttejä. Nämä katalyytit ja niiden käyttöolosuhteet ovat tuttuja alan asiantuntijalle. Esimerkkeinä katalyyteista voidaan mainita asetanhydridi, sullfonihappo, p-tolueenisulfonihappo, rikkihappo, kloorivetyhappo, kalsiumhydroksidi, kalsiumalkoksidit, natriumhydroksidi, natriumalkoksidit, siirtymämetallien hydroksidit ja alkoksidit, antimoniyhdisteet, sinkin, magnesiumin, alumiinin alkaliset suolat sekä muut vastaavat.

Keksinnön mukaisissa prosesseissa inerttikaasua voidaan kiertättää reaktorin läpi. Tähän tarkoitukseen sopivista inertti-

aineista voidaan mainita typpi ja tyydyttyneet hiilivedyt, jotka pysyvät kaasumaisina lämpötilassa, joka on pienempi kuin se lämpötila, joka on valittu ylläpidettäväksi polymerointivyöhykkeessä. Kaikkien kierrätettävässä kaasuvirrassa läsnä olevien komponenttien osapaineiden summa on edullisesti riittävä siinä suhteessa, että tarpeeksi kaasua voi olla läsnä kiertokaasuvirrassa käytännöllisen, muuttumattomana pysyvän ja jatkuvan toiminnan mahdollistamiseksi. Tähän tarkoitukseen sopivia ovat inerttikaasut kuten typpi, argon, neon, krypton ja muut vastaavat. Käyttökelpoisia ovat myös tyydyttyneet hiilivedyt kuten etaani, propaani, butaani ja muut vastaavat sekä halogeenilla substituoituneet alkaanit kuten freon. Käyttökelpoisia ovat myös muut, toivotuissa olosuhteissa kaasumaisina pysyvät aineet kuten hiilidioksidi edellyttäen, että ne ovat olennaisesti inerttejä eivätkä vaikuta katalyytin suorituskykyyn.

Typpi, johtuen sen fysikaalisista ominaisuuksista ja suhteellisesta halpuudesta, on edullinen väliaine polymeerien valmistamiseksi korkeammassa lämpötilassa kiehuvista monomeereista kuten styreenistä, vinyylietikkahaposta, akrylonitriilistä, metyyliakrylaatista, metyylietakrylaatista ja muista vastaavista. Edullisia ovat myös alkaanit kuten etaani ja propaani, jotka pysyvät kaasumaisina suhteellisen alhaisissa lämpötiloissa.

Keksintömme mukaisesti tämä nestekomponentti voidaan lisätä suoraan polymerointivyöhykkeeseen tai se voidaan johtaa polymerointivyöhykkeeseen esimerkiksi kierrätetyn kaasuvirran tai katalyyttisyötön tai apukatalyyttisyötön (mikäli tällaista käytetään) mukana. Esimerkiksi, nestekomponentti voidaan sumuttaa leijutetun tai sekoitetun petin huippuun, mikä edesauttaa petistä poistuvien kaasujen mukana kulkeutuneiden hiukkasten poistumista näistä kaasuista. Mikäli reaktioastiassa on läsnä laajennettu vyöhyke, joka edesauttaa petistä poistuvien kaasujen mukana kulkeutuneiden hiukkasten poistumista näistä kaasuista, niin tällöin nestekomponentti voidaan saada koske-

tukseen sen pintojen kanssa niihin mahdollisesti tarttuneiden polymeerihiukkasten poistamiseksi. Nestekomponenttia voidaan sumuttaa petiin yhdestä tai useammasta kohdasta. Nestekomponentti voidaan myös saattaa kosketukseen polymerointivyöhykettä ympäröivän reaktioastian seinämien kanssa näiden seinämien pesemiseksi, mikä edesauttaa hiukkasten poistamista. Nestekomponentti voi myös helpottaa katalyytin tarttumista kasvaviin polymeerihiukkasiin edistämään hiukkasten kasvamista edelleen toivottuun kokoon.

Piirustuksessa on esitetty leijupetin käsittävä reaktiojärjestelmä, joka soveltuu erityisen hyvin polymeerimateriaalien tuottamiseksi esillä olevan keksinnön mukaisesti. Tähän piirustukseen viitaten, reaktori 10 käsittää reaktiovyöhykkeen 12 sekä nopeutta pienentävän vyöhykkeen 14.

Yleensä tässä reaktiovyöhykkeessä korkeuden ja halkaisijan suhde voi vaihdella noin arvosta 2,7:1 noin arvoon 4,6:1. Tämä alue voi luonnollisestikin kattaa myös suurempia tai pienempiä suhteita, ja se riippuu toivotusta tuotantokapasiteetista. Nopeutta pienentävän vyöhykkeen 14 poikkipinnan ala on tyypillisesti noin 2,6-2,8-kertainen reaktiovyöhykkeen 12 poikkipinnan alaan verrattuna.

Reaktiovyöhyke 12 käsittää petin, jossa on kasvavia polymeerihiukkasia, muodostuneita polymeerihiukkasia, sekä pieni määrä katalyyttihiukkasia, ja jota leijutetaan reaktiovyöhykkeen läpi kulkevalla, polymeroituvien ja muokkaavien kaasumaisten komponenttien jatkuvalta virralla, joka koostuu täydentävästä syötöstä sekä kierrätetystä fluidista. Käyttökelpoisen leijutetun petin ylläpitämiseksi petin läpi kulkevan kaasun pintanopeuden on oltava suurempi kuin leijutukseen tarvittava vähimmäisvirtaus, ja tämä pintanopeus on edullisesti vähintään 0,1 ft./s (noin 0,03 m/s) suurempi kuin vähimmäisvirtaus. Kaasun pintanopeus ei ole tavallisesti suurempi kuin 5,0 ft./s (noin 1,5 m/s), ja tavallisesti 2,5 ft./s (noin 0,8 m/s) oleva nopeus on riittävä.

Olennaista on se, että peti sisältää aina hiukkasia paikallisten "kuumien pisteiden" muodostumisen estämiseksi sekä katalyytin pidättämiseksi ja sen jakautumiseksi kaikkialle reaktiovyöhykkeeseen. Reaktoria käynnistettäessä reaktoriin laitetaan tavallisesti perusmäärä hiukasmaisia polymeerihiukkasia ennen kaasuvirtauksen käynnistämistä. Nämä hiukkaset voivat olla luonteeltaan samanlaisia kuin muodostettava polymeeri tai ne voivat olla erilaisia. Mikäli ne ovat erilaisia, ne poistetaan toivottujen muodostuneiden polymeerihiukkasten kanssa ensimmäisenä tuotteena. Lopulta toivottua polymeeria olevien hiukkasten leijutettu peti syrjäyttää käynnistyksessä käytetyn petin.

Leijupetissä käytettävää, osittain tai täydellisesti aktivoitua esiastekoostumusta ja/tai katalyyttia säilytetään edullisesti käyttöä varten säiliössä 16 kaasukerroksen alla, joka kaasu on inerttiä säilytettävän materiaalin suhteen, kuten typpi tai argon.

Leijuttaminen toteutetaan kierrättämällä petiin ja sen läpi fluidia suurella nopeudella, joka on tyypillisesti noin 50-150-kertainen täydentävän fluidisyytön nopeuteen verrattuna. Leijutettu peti muistuttaa yleisesti itsenäisesti liikkuvien hiukkasten tiheätä massaa, jonka kaasun työntyminen petin läpi on tuottanut. Painehäviö petin läpi on yhtä suuri tai hieman suurempi kuin petin paino jaettuna poikkipinnan alalla. Näin ollen se riippuu reaktorin geometriasta.

Täydentävää fluidia voidaan syöttää petiin pisteestä 18. Täydennysvirran koostumus määritetään kaasuanalysaattorilla 21. Kaasuanalysaattori määrittää kierrätettävän virran koostumuksen ja täydennysvirran koostumusta muutetaan vastaavalla tavalla siten, että kaasun koostumus reaktiovyöhykkeessä pysyy olennaisesti muuttumattomana.

Tämä kaasuanalysaattori on tavanomainen kaasuanalysaattori,

joka toimii tavanomaiseen tapaan kierrätetyn virran koostumuk-
sen määrittämiseksi, mikä helpottaa syöttövirrassa läsnä ole-
vien komponenttien osuuksien säilyttämistä. Tällaisia laittei-
ta on saatavana kaupallisesti monista eri lähteistä. Kaasuana-
lysaattori 21 on sijoitettu tyypillisesti siten, että se ottaa
vastaan kaasua nopeutta alentavan vyöhykkeen 14 ja lämmönvaih-
timen 24 välissä sijaitsevassa näytepisteessä.

Nestekomponentti voidaan lisätä polymerointivyöhykkeeseen
monella eri tavalla, joista voidaan mainita suora injektio
petiin suuttimen läpi (jota ei ole esitetty piirustuksessa)
tai sumutus petin päälle petin yläpuolelle sijoitetun suutti-
men (ei esitetty) läpi, mikä saattaa estää osaltaan hienojen
hiukkasten kulkeutumista kiertokaasuvirran mukana. Nestekompo-
nentti voidaan lisätä polymerointivyöhykkeeseen yksinkertai-
sesti suspendoimalla se reaktorin pohjalta sisään menevään
kiertokaasuvirtaan.

Täydellisen leijuuntumisen takaamiseksi kierrätetty virta ja
toivottaessa osa täydentävästä virrasta palautetaan kierrätys-
linjaa 22 pitkin reaktoriin petin alapuolella olevasta pis-
teestä 26. Tämän palautuspisteen yläpuolella on edullisesti
kaasun jakelulevy 28, joka edesauttaa petin leijuttamista. Kun
kierrätetty virta kulkee petin läpi, se absorboi polymerointi-
reaktiossa vapautuneen reaktiolämmön.

Se osa leijuttavasta virrasta, joka ei reagoi petissä, poiste-
taan polymerointivyöhykkeestä edullisesti johtamalla se petin
yläpuolella sijaitsevaan, nopeutta pienentävään vyöhykkeeseen
14, jossa kaasun mukana kulkeutuneet hiukkaset voivat pudota
takaisin petiin.

Kierrätettävä virta puristetaan kokoon kompressorilla 30 ja
sitten se johdetaan lämmönvaihtovyöhykkeen läpi, jossa lämpöä
poistetaan ennen virran palauttamista takaisin petiin. Lämmön-
vaihtovyöhyke on tyypillisesti lämmönvaihdin 24, joka voi olla
vaakasuoraa tai pystysuoraa tyyppiä. Toivottaessa voidaan

käyttää useita lämmönvaihtimia kiertokaasuvirran lämpötilan alentamiseksi vaiheittain. Mahdollista on myös se, että kompressorin sijoitetaan lämmönvaihtimen jälkeen tai useiden lämmönvaihtimien väliseen pisteeseen. Jäähdyttämisen jälkeen kierrätettävä virta palautetaan reaktoriin sen pohjalta 26 ja edelleen leijupetiin kaasujen jakelulevyn 28 läpi. Reaktorin sisäänmenoon on asennettu edullisesti kaasun ohjausväline 32, jonka avulla estetään petin sisältämien polymeerihiukkasten laskeutuminen ja agglomeroituminen kiinteäksi massaksi, sekä estetään nesteen kerääntyminen reaktorin pohjalle ja helpotetaan vaivatonta siirtymistä sellaisesta prosessista, jossa kiertokaasuvirta sisältää nestettä, sellaiseen prosessiin, jossa kiertokaasuvirta ei sisällä nestettä, ja päin vastoin. Esimerkkinä tähän tarkoitukseen sopivasta kaasun ohjausvälineestä voidaan mainita laite, joka on kuvattu US-patenttijulkaisussa 4 933 149.

Petin valittua lämpötilaa pidetään olennaisesti vakiona muuttumattomissa olosuhteissa poistamalla jatkuvasti reaktiolämpöä. Yleisesti, petin yläosassa ei näytä esiintyvän minkäänlaista havaittavaa lämpötilagradienttiä. Sen sijaan lämpötilagradientti esiintyy petin pohjalla olevassa, noin 6-12 tuuman (noin 15,2-30,4 cm) paksuisessa kerroksessa, jossa lämpötila vaihtelee sisääntulevan fluidin lämpötilan ja petin muussa osassa vallitsevan lämpötilan välillä.

Kaasun hyvällä jakautumisella on suurta merkitystä reaktorin toiminnalle. Leijupeti sisältää kasvavia ja jo muodostuneita hiukkasmaisia polymeerihiukkasia sekä katalyyttihiukkasia. Koska polymeerihiukkaset ovat kuumia ja mahdollisesti aktiivisia, niiden laskeutuminen täytyy estää, sillä mikäli petiin annetaan muodostua lepäävä massa, sen sisältämä, mahdollisesti aktiivinen katalyytti voi jatkaa reaktiota ja aiheuttaa sulamista. Näin ollen tärkeitä on se, että kierrätettävä fluidi diffundoituu petin läpi riittävällä nopeudella petin pitämiseksi kokonaan leijutettuna.

Kaasun jakelulevy 28 on edullinen tapa pitää huolta kaasun hyvästä jakaantumisesta, ja se voi olla seulamainen, rakolevy, rei'itetty levy, tislaukskolonnin kellopohjan kaltainen levy tai vastaava. Levyn kaikki osat voivat olla kiinteitä, tai levy voi olla liikkuvaa tyyppiä, jollainen on kuvattu patenttijulkaisussa US 3 298 792. Olipa levyn rakenne millainen tahansa, sen täytyy kyetä hajottamaan kierrätetty fluidi petin pohjalla olevien hiukkasten läpi petin pitämiseksi leijutettuna, ja sen tehtävänä on myös kannattaa hartsihiukkasten lepäävää petiä, kun reaktori ei ole toiminassa.

Tyypiltään edullinen kaasun jakelulevy 28 on metallia ja siinä on reikiä pitkin sen pintaa. Näiden reikien halkaisija on normaalisti noin $1/2$ tuumaa (noin 12,7 mm). Nämä reiät ulottuvat levyn läpi. Jokaisen reiän yläpuolelle on sijoitettu kolmikulmainen kulmarauta, joka on merkitty numerolla 36 levyn 28 päälle asennettuina. Näiden kulmarautojen tehtävänä on jakaa fluidivirta levyn pintaa pitkin siten, että vältetään paikoilleen jääneet kiintoaineen vyöhykkeet. Sen lisäksi ne estävät polymeerin valumisen reikien läpi, kun peti on laskeutunut.

Kierrätettävässä virrassa voi olla myös läsnä mitä tahansa sellaista nestettä, joka on inerttiä katalyytin ja reaktanttien suhteen. Mikäli käytetään aktivoivaa yhdistettä, sitä lisätään edullisesti tähän reaktiojärjestelmään lämmönvaihtimen 24 jälkeen, missä tapauksessa aktivaattoria voidaan syöttää kierrätysjärjestelmään annostelijasta 38 linjaa 40 pitkin.

Keksinnön käytännön suoritusmuodoissa käyttölämpötilat voivat vaihdella noin arvosta $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ noin arvoon $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, lämpötilan vaihdellessa edullisesti noin arvosta 20 tai $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ noin arvoon $120\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Tätä leijupetireaktoria voidaan käyttää korkeintaan noin 1000 psi (3895 kPa) olevissa paineissa, paineen ollessa edullisesti noin alueella 100-350 psi (390-2413 kPa) polyolefiinihartsia tuotettaessa. Toiminta suuremmissa paineissa helpottaa lämmön-

siirtoa, koska paineen suureneminen suurentaa kaasun yksikkötilavuuden lämpökapasitteettia.

Osittain tai täydellisesti aktivoitua esiastekoostumusta ja apukatalyyttia (joihin viitataan seuraavassa yhteisesti käsitteellä katalyytti) injektoidaan petiin jakelulevyn 28 yläpuolella olevasta pisteestä 42 nopeudella, joka on yhtä suuri kuin se nopeus, jolla katalyyttia kuluu. Edullisessa tapauksessa katalyyttia injektoidaan petiin sellaisessa pisteessä, jossa se sekoittuu hyvin polymeerihiukkasiin. Katalyytin injektoinnilla jakelulevyn yläpuolella olevasta pisteestä päästään leijupetin käsittävän polymerointireaktorin tyydyttävään toimintaan. Katalyytin injektointi jakelulevyn alla olevaan alueeseen saattaisi johtaa siihen, että polymerointi käynnistyy siellä, mikä johtaisi lopulta jakelulevyn tukkeutumiseen. Injektointi suoraan leijupetiin edesauttaa katalyytin tasaista jakaantumista kaikkialle petiin, ja näyttää siltä, että tällöin vältetään sellaisten paikallisten pisteiden muodostuminen, joissa pisteissa katalyytin pitoisuus on suuri, ja jotka pisteet saattavat aiheuttaa "kuumien pisteiden" muodostumisen. Katalyytin injektointi reaktoriin petin yläpuolelle saattaa johtaa suurten katalyyttimäärien kulkeutumisen kierrätyslinjaan, jossa voi tapahtua tämän linjan ja lämmönvaihtimen tukkivaa polymerointia.

Katalyytti voidaan injektoida reaktoriin erilaisilla tekniikoilla. Edullista on kuitenkin, että katalyyttia syötetään jatkuvasti reaktoriin käyttäen katalyytin syöttölaitetta, jollainen on kuvattu esimerkiksi US-patenttijulkaisussa 3 779 712. Katalyyttia syötetään edullisesti reaktoriin pisteestä, joka sijaitsee 20-40 % reaktorin halkaisijasta olevalla etäisyydellä reaktorin seinämästä, ja korkeudella, joka vastaa noin 5-30 % petin korkeudesta.

Katalyytin suhteen inerttiä kaasua kuten typpeä tai argonia käytetään edullisesti katalyytin kantamiseksi petiin.

Polymerin tuotannon nopeus petissä riippuu katalyytin injektointinopeudesta ja monomeeri(e)n pitoisuudesta reaktiovyöhykkeessä. Tätä tuotantonopeutta voidaan säätää tarkoituksenmukaisesti muuttamalla yksinkertaisesti sitä nopeutta, jolla katalyyttia injektoidaan.

Koska mikä tahansa muutos katalyytin injektointinopeudessa muuttaa reaktionopeutta ja näin ollen nopeutta, jolla petissä syntyy lämpöä, reaktoriin sisäänmenevän kierrätettävän virran lämpötilaa säädetään ylöspäin ja alaspäin lämmön vapautumisnopeudessa mahdollisesti esiintyvien muutosten tasoittamiseksi. Tällä tavalla petissä voidaan ylläpitää olennaisesti vakiolämpötilaa. Sekä leijutetun petin että kierrätettävää virtaa jäähdyttävän järjestelmän täydellisen instrumentoinnin avulla voidaan luonnollisestikin havaita mahdolliset lämpötilamuutokset petissä, jolloin joko järjestelmän käyttäjä tai tavanomainen automaattinen säätöjärjestelmä voi muuttaa sopivalla tavalla kierrätettävän virran lämpötilaa.

Tietyissä käyttöolosuhteissa leijupetin korkeus saadaan pysymään olennaisesti muuttumattomana poistamalla osa petistä tuotteena sillä nopeudella, jolla hiukkasmaista polymeerituotetta muodostuu. Koska lämmön vapautumisnopeus on suoraan verrannollinen tuotteen muodostumisnopeuteen, niin mittaamalla todettu fluidin lämpötilan nousu reaktorin läpi (fluidin sisäänmenolämpötilan ja fluidin ulostulolämpötilan välinen erotus) osoittaa hiukkasmaisen polymeerin muodostumisnopeuden, kun fluidin nopeus on vakio, mikäli sisäänmenevässä fluidissa ei ole läsnä lainkaan höyrystyvää nestettä tai tällaista nestettä on läsnä vain mitätön määrä.

Kun hiukkasmaista polymeerituotetta poistetaan reaktorista 10, toivottavaa ja edullista on erottaa fluidi tuotteesta ja palauttaa fluidi kierrätyslinjaan 22. Alalla tunnetaan lukuisia tapoja tämän toteuttamiseksi. Eräs edullinen järjestelmä on esitetty piirustuksissa. Niinpä fluidi ja tuote poistuvat reaktorista 10 pisteessä 44 ja ne siirtyvät tuotteen poisto-

säiliöön 46 venttiilin 48 kautta, joka venttiili voi olla palloventtiili, joka on rakenteeltaan sellainen, että se kuristaa virtausta mahdollisimman vähän, kun se on auki. Tuotteen poistosäiliön 46 ylä- ja alapuolelle on sijoitettu tavanomaiset venttiilit 50, 52, joista viimeksi mainittu on sellainen, että tuote pääsee kulkemaan sen läpi tuotteen välisäiliöön 54. Tuotteen välisäiliö 54 käsittää ilmastusvälineen, jota on esitetty suoralla 56, sekä kaasun sisäänmenovälineen, jota esittää suora 58. Tuotteen välisäiliön 54 pohjalle on myös sijoitettu poistovenktiili 60, ja kun tämä venttiili on auki, niin tuote voi siirtyä sen läpi kuljetettavaksi varastoon. Kun venttiili 50 on avoimessa asennossa, fluidi voi siirtyä välisäiliöön 62. Tästä välisäiliöstä 62 fluidi ohjataan suodattavan absorboijan 64 läpi ja sitten kompressorin 66 läpi ja edelleen kierrätyslinjaan 22 linjaa 68 pitkin.

Tyypillisessä toimintamuodossa venttiili 48 on auki ja venttiilit 50, 52 ovat kiinni. Tuote ja fluidi joutuvat tuotteen poistosäiliöön 46. Venttiili 48 suljetaan ja tuotteen annetaan laskeutua tuotteen poistosäiliössä 46. Sitten venttiili 50 avataan, jolloin fluidi voi virrata tuotteen poistosäiliöstä 46 välisäiliöön 62, josta sitä johdetaan jatkuvasti kokoonpuristettuna takaisin kierrätyslinjaan 22. Sitten venttiili 50 suljetaan ja venttiili 52 avataan, ja tuotteen poistosäiliössä 46 mahdollisesti oleva tuote virtaa tuotteen välisäiliöön 54. Sitten venttiili 52 suljetaan. Tuote huuhdotaan inerttikaa-sulla, edullisesti typellä, joka johdetaan tuotteen välisäiliöön 54 linjaa 58 pitkin ja johdetaan siitä ulos linjaa 56 pitkin. Sitten tuote poistetaan tuotteen välisäiliöstä 54 venttiilin 60 läpi ja se kuljetetaan linjaa 20 pitkin varastoon.

Näiden venttiilien erityisestä ajastusjärjestyksestä huolehdi-taan käyttämällä tavanomaisia ohjelmoitavia säätölaitteita, jotka ovat alalla hyvin tunnettuja. Lisäksi nämä venttiilit voidaan pitää olennaisen puhtaina agglomeroituneista hiukka-

sista ohjaamalla kaasuvirta aika-ajoin näiden venttiilien läpi ja takaisin reaktoriin.

Toinen edullinen tuotteen poistojärjestelmä, jota voidaan käyttää vaihtoehtoisesti, on US-patenttijulkaisussa 4 621 952 kuvattu ja sen vaatimuksissa määritelty järjestelmä. Tässä järjestelmässä käytetään vähintään yhtä (rinnakkaista) säiliöparia, joka käsittää laskeutussäiliön ja siirtosäiliön peräkkäin sijoitettuina, ja joissa säiliöissä erotettu kaasufaasi palautetaan laskeutussäiliön huipusta reaktorin sellaiseen pisteeseen, joka sijaitsee lähellä leijupetin huippua. Tässä vaihtoehtoisessa edullisessa tuotteen poistojärjestelmässä ei tarvita piirustuksen mukaiseen järjestelmään kuuluvia linjoja 64, 66, 68 kokoonpuristamista varten.

Tämä leijupetireaktori on varustettu riittävällä ilmastusjärjestelmällä (ei esitetty), jonka avulla petiä voidaan ilmastaa sen käynnistämisen ja pysäyttämisen aikana. Reaktorissa ei tarvitse käyttää sekoittajaa eikä seinämien kaapijaa. Kierrätyslinjan 22 sekä siihen kuuluvien elementtien (kompressori 30, lämmönvaihdin 24) tulisi olla sileäpintaisia, eikä niissä saisi olla tarpeettomia esteitä, jotka voisivat häiritä kierätettävän fluidin tai sen mukana kulkeutuneiden hiukkasten virtausta.

Esillä olevan keksinnön käytännöllisissä suoritustavoissa voidaan käyttää tavanomaisia tekniikoita reaktorin likaantumisen ja polymeerin agglomeroitumisen estämiseksi. Esimerkkeinä näistä tekniikoista voidaan mainita hienojakoisen hiukkasmaisen aineen lisääminen agglomeroitumisen estämiseksi, kuten on kuvattu US-patenttijulkaisuissa 4 994 534 ja 5 200 477; negatiivisia varauksia tuottavien kemikaalien lisääminen positiivisten jännitteiden tasapainottamiseksi tai positiivisia varauksia tuottavien kemikaalien lisääminen negatiivisten jännitepotentiaalien tasapainottamiseksi US-patenttijulkaisussa 4 803 251 kuvatulla tavalla. Samoin antistaattisia aineita voidaan lisätä joko jatkuvasti tai keskeytyvästi staattisen

varautumisen kehittymisen estämiseksi tai neutraloimiseksi. Kondensoivaa toimintatapaa, jollainen on kuvattu US-patenttijulkaisuissa 4 543 399 ja 4 588 790, voidaan myös käyttää leijupetissä tapahtuvan polymeroinnin toimivuuden takaamiseksi ja lämmön poiston helpottamiseksi.

Esimerkit

Tätä keksintöä havainnollistetaan nyt seuraavilla esimerkeillä.

Esimerkki 1

Keksinnön prosessia kuvaavassa esimerkissä edellä kuvatun kaltainen, leijupetin käsittävä reaktiojärjestelmä toimii alla kuvatulla tavalla eteenin, propeenin ja dieenin välisen terpolymerin tuottamiseksi. Tätä polymeeriä tuotetaan seuraavissa reaktio-olosuhteissa: reaktorin lämpötila 40 °C ja reaktorin absoluuttinen paine 290 psia (noin 19,9955 baaria). Monomeerien ja komonomeerien absoluuttiset osapaineet (kastepisteet) reaktorin sisällä ovat: eteeni 90 psia (noin 6,2055 baaria) ja propeeni 198 psia (noin 13,6521 baaria). Vedyn absoluuttinen osapaine on 2,0 psia (noin 0,1379 baaria). Monomeerina käytettyä etyledeeni-norborneenia (ENB) injektoidaan reaktorin polymerointivyöhykkeeseen nopeudella 0,53 lb/h (noin 240,408 g/h). Reaktorin tilavuus on 55 ft³ (noin 1556,5 litraa); hartsin paino reaktorin sisällä on 112 lbs (noin 50,8032 kg). Tässä esimerkissä käytetty katalyyttijärjestelmä on vanadiini-asetyyli-asetonaatti ja apukatalyytti on dietyyli-alumiinikloridi ja jouduttimena käytetään triklooriasetaattia. Tuotannon nopeus on 20 lb/h (noin 9,072 kg/h). Tuotteen Mooney-arvo on 55.

Noin 75 % injektoidusta ENB:stä sisältyy polymeereihin polymeroitumisen seurauksena. Reagoimatta jäänyt ENB-jäännös on liuennut polymeereihin ja se vastaa 0,66 % polymeerin painosta. Kun reaktorissa on 112 lbs (noin 50,8032 kg) hartsia, niin tällöin reagoimatta jääneen ENB:n kokonaismäärä on 0,74 lbs

(noin 0,3356 kg). Mikäli tämä reagoimatta jäänyt ENB haihtuisi täydellisesti reaktorin sisällä, sen absoluuttinen osapaine olisi 0,6764 psia (noin 0,0466 baaria).

40 °C:n lämpötilassa absoluuttinen kyllästymispaine on 2187,7 psia (noin 150,8419 baaria) eteenin tapauksessa, 337,1 psia (noin 23,2430 baaria) propeenin tapauksessa ja 0,262 psia (noin 0,0180 baaria) ENB:n tapauksessa. Koska eteenin ja propeenin osapaineet reaktorin sisällä ovat huomattavasti niiden kyllästymispaineita pienemmät, niin läsnä ei ole lauhtunutta eteeniä eikä propeenia. Reagoimatta jääneet ENB:n laskeutu osapaine reaktorin sisällä on kuitenkin paljon suurempi kuin sen kyllästymispaine. Niinpä ENB:n on oltava nestemäisessä tilassa, polymeereihin absorboituneena.

Esimerkki 2

Eteenin, propeenin ja dieenin välistä terpolymeeria tuotetaan edellä kuvatun kaltaisessa, leijupetin käsittävässä reaktiojärjestelmässä, seuraavissa reaktio-olosuhteissa: reaktorin lämpötila 40 °C ja reaktorin absoluuttinen paine 363,4 psia (noin 25,0564 baaria). Monomeerien ja komonomeerien absoluuttiset osapaineet reaktorin sisällä ovat: eteeni 90 psia (noin 6,2055 baaria) ja propeeni 198,2 psia (noin 13,6658 baaria). Vedyn absoluuttinen osapaine on 2,2 psia (noin 0,1516 baaria) ja typen absoluuttinen osapaine on 72,6 psia (noin 5,0057 baaria). Monomeerina käytettyä etyledeeni-norborneenia (EBN) injektoidaan reaktorin polymerointivähykkeeseen nopeudella 0,53 lb/h (noin 240,408 g/h). Reaktorin tilavuus on 55 ft³ (noin 1556,5 litraa); hartsin paino reaktorin sisällä on 112 lbs (noin 50,8032 kg). Tässä esimerkissä käytetty katalyyttijärjestelmä on vanadiini-asetyyli-asetonaatti ja apukatalyytti on dietyyli-alumiinikloridi ja jouduttimena käytetään trikloori-asetaatia. Tuotannon nopeus on 20 lb/h (noin 9,072 kg/h). Tuotteen Mooney-arvo on 55.

75 % injektoidusta ENB:stä sisältyy polymeereihin polymeroi-

tumisen seurauksena. Reagoimatta jäänyt ENB-jäännös on liuennut polymeereihin ja se vastaa 0,66 % polymeerin painosta. Kun reaktorissa on 112 lbs (noin 50,8032 kg) hartsia, niin tällöin reagoimatta jääneen ENB:n kokonaismäärä on 0,74 lbs (noin 0,3356 kg). Mikäli tämä reagoimatta jäänyt ENB haihtuisi täydellisesti reaktorin sisällä, sen absoluuttinen osapaine olisi 0,6764 psia (noin 0,0466 baaria).

40 °C:n lämpötilassa absoluuttinen kyllästymispaine on 2187,7 psia (noin 150,8419 baaria) eteenin tapauksessa, 337,1 psia (noin 23,2430 baaria) propeenin tapauksessa ja 0,262 psia (noin 0,0180 baaria) ENB:n tapauksessa. Koska eteenin ja propeenin osapaineet reaktorin sisällä ovat huomattavasti niiden kyllästymispaineita pienemmät, niin läsnä ei ole lauhtunutta eteeniä eikä propeenia. Reagoimatta jääneen ENB:n laskeutu osapaine reaktorin sisällä on kuitenkin paljon suurempi kuin sen kyllästymispaine. Niinpä ENB:n on oltava nestemäisessä tilassa, polymeereihin absorboituneena.

Esimerkit 3-6

Esimerkit 3-6 on esitetty taulukon muodossa, samoin kuin käyttöolosuhteet monien erilaisten polymeerien tuottamiseksi keksinnön mukaisesti. Nämä esimerkit havainnollistavat keksinnön toteuttamista käytännössä, käyttäen erilaisia katalyyttijärjestelmiä ja erilaisia kiertokaasun koostumuksia.

ESIM. NO TUOTE:	3 POLY- BUTADIEENI	4 SBR	5 ABS	6 POLY- STYREENI
--------------------	-----------------------	-------	-------	---------------------

Reaktio-olosuhteet:

Lämpötila (°C)	40	40	40	40
Paine (psi)	100	110	200	100
Pintanopeus (ft/s)	1,75	2,0	1,5	1,5
Tuotannon nopeus (lb/h)	30	25	20	40

Reaktorin kokonais- tilavuus (ft ³)	55	55	55	55
Reaktiovyöhykkeen tilavuus (ft ³)	7,5	7,5	7,5	7,5
Petin korkeus (ft)	7,0	7,0	7,0	7,0
Petin halkaisija (ft)	1,17	1,17	1,17	1,17
Petin paino (lbs)	112	112	112	112
Kiertokaasun koostumus:				
N ₂	20	27,3	58,0	99,7
Butadieeni	80	72,5	39,9	--
Styreeni	--	.2	0,15	0,3
Akrylonitriili	--	--	1,95	--
Katalyytti	Co(acac)3*	Co(acac)3*	Co(acac)3*	Cp ₂ Z-
rMe ₂ **				
Apukatalyytti	trietyyli- alumiini	trietyyli- alumiini	trietyyli- alumiini	MAO*** alumiini

Raskaan monomeerin
syöttönopeus (lbs/h)

Butadieeni	46,2	9,62	2,46	--
Styreeni	--	20,83	15,33	44,4
Akrylonitriili	--		7,08	

Polymeerin
koostumus:

Butadieeni	100	25	8	--
Styreeni		75	69	100
Akrylonitriili		--	23	--

* Koboltti-triasetyyliasetonaatti
 ** Disyklopentadienyylisirkoniumdimetyyli
 *** Metyylialumoksaani

Esimerkit 7-10**Esimerkki 7**

Edellä kuvatun kaltaista, leijupetin käsittävää reaktiojärjestelmää käytetään seuraavassa kuvattavalla tavalla polybutadieenin tuottamiseksi. Polymeeri valmistetaan seuraavissa reaktioolosuhteissa: reaktorin lämpötila on 55 °C ja reaktorin absoluuttinen kokonaispaine on 100 psia (noin 6,895 baaria). Butadieenimonomeerin absoluuttinen osapaine reaktorin sisällä on 80 psia (noin 5,516 baaria). Typen absoluuttinen osapaine on 20 psia (noin 1,379 baaria). Tässä esimerkissä käytetty katalyyttijärjestelmä on kobolttitris(asetyyliasetonaatti). Se voi olla piidioksidin kannattamaa tai sitä voidaan syöttää metyleenikloridiin liuotettuna. Apukatalyyttinä käytetään metyyliaminoksaania. Katalyytin ja apukatalyytin syötöt asetetaan siten, että Al:Co-moolisuhteeksi saadaan 400:1. Muuttumattomissa reaktoriolosuhteissa monomeeria syötetään reaktiojärjestelmään nopeudella 47,8 lbs/h (noin 21,6820 kg/h). Kuivaa N-650-hiilimustaa syötetään reaktoriin nopeudella 20 lbs/h (noin 9,072 kg/h). Butadieenimonomeeria poistuu reaktorista nopeudella 15 lbs/h (noin 6,804 kg/h) tuuletusvirroissa. Tuotannon nopeus on 30 lbs/h (noin 13,608 kg/h) polymeeria hiilimustan pitoisuuden suhteen tehdyn korjauksen jälkeen. Tuotteen Mooney-viskositeetti ML (1+4@ 100 °C:ssa) on 55. Esimerkin 7 muut olosuhteet on esitetty taulukossa.

Reaktoriin syötetään muuttumattomissa olosuhteissa yhteensä 47,8 lbs/h (noin 21,6820 kg/h) butadieeniä ja yhteensä 45 lbs/h (noin 20,412 kg/h) poistuu reaktorista kaasuna tuuletusvirrassa tai polymeerinä. 2,8 lbs/h (noin 1,2700 kg/h) olevan erotuksen on oltava reagoimattomana nestemäisenä butadieenimonomeerinä reaktorista poistuvassa polymeerissa. Koska poistuva polymeeri on samanlaista kuin petissä oleva polymeeri, niin tämän petissä olevan polymeerin on sisällettävä saman osuuden nestemäistä monomeeria, eli 112 lbs (noin 50,8032 kg)

polymeeripetiä on sisällettävä 10,4 lbs (noin 4,7174 kg) liuennutta nestemäistä monomeeria.

Reaktorin tilavuus on 55 ft³ (noin 1556,5 litraa). Reaktorin kaasufaasissa on läsnä 37,6 lbs (noin 17,0553 kg) butadieenia, jonka absoluuttinen osapaine on 80 psia (noin 5,516 baaria). Näin ollen polymeroimatta jääneen butadieenin kokonaismäärä reaktorissa on 48,0 lbs (= 37,6 + 10,4) (noin 21,7728 kg). Jos tämä butadieenin kokonaismäärä olisi samanaikaisesti läsnä reaktorin kaasufaasissa, sen absoluuttinen osapaine olisi 104 psia (noin 7,1708 baaria) ja sen lauhtumislämpötila olisi 61 °C. Niinpä, koska reaktorin lämpötila on 55 °C, se toimii polymerointivyöhykkeessä läsnä olevan monomeerin lauhtumislämpötilan alapuolella. Edelleen, tämän nestemäisen monomeerin läsnäolo kaasufaasireaktorissa ei aiheuta polymeerin agglomeroitumista.

ESIM. NO TUOTE:	7 POLY- BUTADIEENI	8 SBR	9 ABS	10 POLY- ISOPREENI
--------------------	-----------------------	-------	-------	-----------------------

Reaktio-olosuhteet:

Lämpötila (°C)	55	55	55	65
Paine (psia)	100	110	200	100
Pintanopeus (ft/s)	1,75	2,0	1,5	1,75
Tuotannon nopeus (lb/h)	30	25	20	30

Reaktorin kokonais- tilavuus (ft ³)	55	55	55	55
Reaktiovyöhykkeen tilavuus (ft ³)	7,5	7,5	7,5	7,5
Petin korkeus (ft)	7,0	7,0	7,0	7,0
Petin halkaisija (ft)	1,17	1,17	1,17	1,17
Petin paino (lbs)	112	112	112	112

Kiertokaasun

koostumus (mooli-%):

N ₂	20	27,3	58,0	70
Butadieeni	80	72,5	39,9	--
Styreeni	--	0,2	0,15	--
Akrylonitriili	--	--	1,95	--
Isopreeni	--	--	--	30
Katalyytti	Co(acac) ₃ *	CpTiCl ₃	CpTiCl ₃	TiCl ₄
Apukatalyytti	MAO***	MAO***	MAO***	TEAL**

Raskaan monomeerin

syöttönopeus (lbs/h)

Butadieeni	47,8	9,62	2,46	--
Styreeni	--	20,83	15,33	--
Akrylonitriili	--	--	7,08	--
Isopreeni	--	--	--	35,4

Monomeerin tuule-

tettu kokonaismäärä

Polymeerin

koostumus (paino-%):

Butadieeni	100	25	8	--
Styreeni	--	75	69	--
Akrylonitriili	--	--	23	--
Isopreeni	--	--	--	100

* Koboltti-triasetyyliasetonaatti

** Disyklopentadienyylisirkoniumdimetyyli

*** Metyylialumoksaani

Esimerkit 11-21

Esimerkki 11

Sekoitetun petin käsittävään kaasufaasireaktoriin, jota pidetään 22 °C olevassa vakiolämpötilassa, lisätään 4,2 lbs (noin 1,9051 kg) kuivaa hiilimustajauhetta leijutuksen apuaineeksi. Siihen lisätään 0,039 lbs (noin 0,0176 kg) etyyli-alumiiniseskvikloridia (EASC). Sitten lisätään 0,61 lbs (noin 0,2766 kg) 1,3-butadieeniä ja riittävästi typpeä reaktorin absoluuttisen kokonaispaineen saamiseksi arvoon 315 psia (noin 21,7192 baaria). Sitten käynnistetään kannatetun $\text{CoCl}_2(\text{pyridiini})_4$ -katalyytin pieni syöttö. Samanaikaisesti käynnistetään isopentaaniin liuotetun apukatalyytin eli etyyli-alumiiniseskvikloridin 10 painoprosenttisen isopentaaniliuoksen pieni syöttö. Nämä syötöt asetetaan siten, että Al:Co-moolisuhteeksi saadaan 15:1. 2,2 tunnin pituisen polymerointireaktion aikana syötetään vielä yhteensä 6,84 lbs (noin 3,1026 kg) lisää butadieeniä polymeroituneen tai ulostuuletetun butadieenin korvaamiseksi. Reaktorista poistuva vähäinen tuuletusvirta poistaa yhteensä 0,22 lbs (noin 0,0997 kg) butadieeniä polymeroinnin aikana. Polymeroinnin päättyessä katalyytin ja apukatalyytin syöttö pysäytetään. Reaktorin paine alennetaan ja reaktorin sisältö huuhdotaan typellä puhtaaksi jäännösbutadieenistä. Polymeeri poistetaan reaktorista. Tuote ei sisällä kokkareita, jotka osoittaisivat, että agglomeroitumista on tapahtunut. Päin vastoin, tuote on vapaasti juoksevaa, hienoa rakeista jauhetta. Reaktori avataan ja puhdistetaan, millä varmistetaan se, että kaikki tuote on saatu talteen. Talteen saadun kiinteän tuotteen kokonaispaino korjataan aluksi lisätyn hiilimustan suhteen. Loppu (5,73 lbs; noin 2,5991 kg) on tämän panosreaktion aikana muodostuneen butadieenipolymeerin määrä, joka on läsnä reaktorissa, kun se pysäytetään. Koska reaktoriin laitettiin yhteensä 7,45 lbs (= 6,84 + 0,61 lbs; noin 3,3793 kg) butadieeniä, ja koska reaktorista on poistunut yhteensä 5,95 lbs (= 5,73 + 0,22; noin 2,6989 kg) butadieeniä sekä polymeerinä että jatkuvan tuuletusvirran mukana, niin

reaktorissa on oltava vielä läsnä 1,50 lbs (noin 0,6804 kg) butadieenimonomeeria, kun polymerointi päättyy. Tämä monomeerimäärä poistuu reaktorista, kun reaktorin paine lasketaan ja sen sisältö huuhdotaan.

Reaktorin tilavuus on 61,7 litraa (tai 2,18 ft³). 1,3-butadieenin absoluuttinen höyrynpaine 22 °C:ssa on 35 psia (noin 2,4132 baaria). Tällöin reaktorissa kyllästymispisteessä olevana kaasuna läsnäolevan butadieenin paino olisi 0,73 lbs (noin 0,3311 kg). Tästä polymeroimatta jääneen butadieenin 1,50 lbs:n (noin 0,6804 kg) kokonaismäärästä, joka näyttää olevan läsnä reaktorissa, kun se pysäytetään, korkeintaan 0,73 lbs (noin 0,3311 kg) voi olla höyryfaasina ja lopun (0,77 lbs; noin 0,3492 kg) on oltava läsnä lauhtuneena faasina, esimerkiksi polymeeriin liuenneena. Näin ollen reaktori toimii lämpötilassa, joka on läsnä olevan monomeerin lauhtumislämpötilaa pienempi. 0,77 lbs (noin 0,3492 kg) nestemäistä monomeeria yhdistyneenä 5,73 lbs:iin (noin 2,5991 kg) polymeeria vastaa tilannetta, jossa 13,4 lbs (noin 6,0782 kg) lauhtunutta butadieenimonomeeria sisältyy 100 lbs:iin (noin 45,36 kg) polybutadieeniä. Tämän nestemäisen monomeerin läsnäolo tässä kaasufaasireaktorissa ei aiheuta kuitenkaan polymeerin agglomeroitumista. Yhteenvedo tästä esimerkistä nähdään lisäksi seuraavasta taulukosta.

Esimerkit 12-21 toteutetaan samalla tavalla kuin esimerkki 11, kuitenkin taulukossa esitetyin muutoksin. Useita erityisiä muutoksia on kuvattu seuraavassa yksityiskohtaisemmin.

Kannatetun katalyytin valmistus esimerkkiä 12 varten: 500 ml:n suuruiseen, kuivalla tyypellä huuhdottuun pulloon lisätään 31,9 g piidioksidia (aktivointi 600 °C:ssa) ja 7,272 g yhdistettä $\text{CoCl}_2(\text{pyridiini})_4$. Tähän lisätään 150 ml yhdistettä CH_2Cl_2 . Lietettä sekoitetaan muutama minuutti ja sitten liuotin poistetaan tyhjässä.

Liuoskatalyytin valmistus esimerkkiä 18 varten: Kuivalla ty-

pellä huuhdottuun pulloon laitetaan 1,648 g kobolttitrisasetyyliasetonaattia. Sitten lisätään 100 ml yhdistettä CH_2Cl_2 . Seosta sekoitetaan muutama minuutti ja se laitetaan paineistettavaan metallisylinteriin ja syötetään reaktoriin liuoksena.

Esimerkki 14

Sekoitetun petin käsittävään kaasufaasireaktoriin, jota pidetään 20 °C olevassa vakiolämpötilassa, lisätään 4,2 lbs (noin 1,9051 kg) kuivaa hiilimustajauhetta leijutuksen apuaineeksi. Tähän lisätään 0,045 lbs (noin 0,0204 kg) metyyliäliminoksaa-nia (MAO). Sitten lisätään 1,01 lbs (noin 0,4581 kg) 1,3-buta-dieeniä ja riittävästi typpeä reaktorin absoluuttisen kokonais-paineen saamiseksi arvoon 315 psia (noin 21,7192 baaria). Sitten käynnistetään kannatetun $\text{CoCl}_2(\text{pyridiini})_4$ -katalyyytin pieni syöttö. Samanaikaisesti käynnistetään tolueeniin liuote-tun apukatalyytin eli MOA:n 10 painoprosenttisen tolueeniliuok-sen pieni syöttö. Nämä syötöt asetetaan siten, että Al:Co-moolisuhteeksi saadaan 607:1. 1,33 tunnin pituisen polymeroin-tireaktion aikana syötetään vielä yhteensä 6,50 lbs (noin 2,9484 kg) lisää butadieeniä polymeroituneen tai ulostuule-tetun butadieenin korvaamiseksi. Yhteensä 1,02 lbs (noin 0,4626 kg) tolueenia syötetään MAO-liuoksen alustavan ja jatkuvan syötön mukana. Reaktorista poistuva vähäinen tuuletus-virta poistaa yhteensä 0,21 lbs (noin 0,0952 kg) butadieeniä ja 0,005 lbs (noin 2,268 g) tolueenia polymeroinnin aikana. Polymeroinnin päättyessä katalyytin ja apukatalyytin syöttö pysäytetään. Reaktorin paine alennetaan ja reaktorin sisältö huuhdotaan typellä puhtaaksi jäännösbutadieenista ja toluee-nista. Polymeeri poistetaan reaktorista. Tuote ei sisällä kokkareita, jotka osoittaisivat, että agglomeroitumista on tapahtunut. Päin vastoin, tuote on vapaasti juoksevaa, hienoa rakeista jauhetta. Reaktori avataan ja puhdistetaan, millä varmistetaan se, että kaikki tuote on saatu talteen. Talteen saadun kiinteän tuotteen kokonaispaino korjataan aluksi lisä-tyn hiilimustan suhteen. Loppu (5,81 lbs; noin 2,6354 kg) on

tämän panosreaktion aikana muodostuneen butadieenipolymeerin määrä, joka on läsnä reaktorissa, kun se pysäytetään. Koska reaktoriin laitettiin yhteensä 7,51 lbs (= 6,50 + 1,01 lbs; noin 3,4065 kg) butadieeniä, ja koska reaktorista on poistunut yhteensä 6,02 lbs (= 5,81 + 0,21; noin 2,7306 kg) butadieeniä sekä polymeerinä että jatkuvan tuuletusvirran mukana, niin reaktorissa on oltava vielä läsnä 1,49 lbs (noin 0,6758 kg) butadieenimonomeeria, kun polymerointi päättyy. Tämä monomeerimäärä poistuu reaktorista, kun reaktorin paine lasketaan ja sen sisältö huuhdotaan.

Reaktorin tilavuus on 61,7 litraa (tai 2,18 ft³). 1,3-butadieenin absoluuttinen höyrinpaine 20 °C:ssa on 35 psia (noin 2,4132 baaria). Tällöin reaktorissa kyllästymispisteessä olevana kaasuna läsnäolevan butadieenin paino olisi 0,73 lbs (noin 0,3311 kg). Tästä polymeroimatta jääneen butadieenin 1,49 lbs:n (noin 0,6758 kg) kokonaismäärästä, joka näyttää olevan läsnä reaktorissa, kun se pysäytetään, korkeintaan 0,73 lbs (noin 0,3311 kg) voi olla höyryfaasina ja lopun (0,76 lbs; noin 0,3447 kg) on oltava läsnä lauhtuneena faasina, esimerkiksi polymeeriin liuenneena. Näin ollen reaktori toimii lämpötilassa, joka on läsnä olevan monomeerin lauhtumislämpötilaa pienempi. 0,76 lbs (noin 0,3447 kg) nestemäistä monomeeria yhdistyneenä 5,81 lbs:iin (noin 2,6354 kg) polymeeria vastaa tilannetta, jossa 13,1 lbs (noin 5,9421 kg) lauhtunutta butadieenimonomeeria sisältyy 100 lbs:iin (noin 45,36 kg) polybutadieeniä.

Samoin, koska reaktoriin laitettiin yhteensä 1,02 lbs (noin 0,4626 kg) tolueenia, ja koska reaktorista on poistunut yhteensä 0,005 lbs (noin 2,268 g) tolueenia jatkuvan tuuletusvirran mukana, niin reaktorissa on oltava vielä läsnä 1,015 lbs (noin 0,4604 kg) tolueenia, kun polymerointi päättyy. Tämä tolueeni poistuu reaktorista, kun reaktorin paine lasketaan ja sen sisältö huuhdotaan. Tolueenin absoluuttinen höyrinpaine 20 °C:ssa on 0,46 psia (noin 0,0317 baaria). Tällöin reaktorissa kyllästymispisteessä olevana kaasuna läsnäolevan tolueenin

paino olisi 0,016 lbs (noin 7,2576 g). Tästä tolueenin 1,015 lbs:n (noin 0,4604 kg) kokonaismäärästä, joka on läsnä reaktorissa, kun se pysäytetään, korkeintaan 0,016 lbs (noin 7,2576 g) voi olla höyryfaasina ja lopun (1,0 lbs; noin 0,4536 kg) on oltava läsnä lauhtuneena faasina, esimerkiksi polymeeriin liuenneena. Näin ollen reaktori toimii lämpötilassa, joka on läsnä olevan tolueenin lauhtumislämpötilaa pienempi. 1,0 lbs (noin 0,4536 kg) nestemäistä tolueenia yhdistyneenä 5,81 lbs:iin (noin 2,6354 kg) polymeeria vastaa tilannetta, jossa 17,2 lbs (noin 7,8019 kg) lauhtunutta butadienimonomeeria sisältyy 100 lbs:iin (noin 45,36 kg) polybutadieeniä.

Niinpä tässä esimerkissä tässä kaasufaasireaktorissa on yhteensä läsnä 30,3 lbs (noin 13,7440 kg) lauhtunutta butadieeniä ja tolueenia sisältyy 100 lbs:iin (noin 45,36 kg) polybutadieenia, mutta näiden nestemäisten komponenttien läsnäolo ei aiheuta kuitenkaan polymeerin agglomeroitumista. Tätä esimerkkiä on kuvattu yksityiskohtaisemmin seuraavassa taulukossa.

5
5
5
5
5

5
5
5
5
5
5
5

ESIM. NO	11 POLY-	12 POLY-	13 POLY-	14 POLY-
TUOTE:	BUTADIEENI	BUTADIEENI	BUTADIEENI	BUTADIEENI

KATALYTTITIEDOT

Katalyytti	Koboltti- dikloridi- pyridiini piidiok- sidin pinnalla	Koboltti- dikloridi- pyridiini piidiok- sidin pinnalla	Koboltti- asetyyli- setonaatti piidiok- sidin pinnalla	Koboltti- dikloridi- pyridiini piidiok- sidin pinnalla
Apukatalyytti	10% EASC isopen- taanissa	15% DEACO toluee- nissa	10% EASC isopen- taanissa	10% MAO toluee- nissa

PROSESSI-
OLOSUHTEET

Reaktiolämpöt. (°C)	22	23	20	20
BD:n osapaine (psia)	30	30	30	30
Tuotettu polymeeri (lbs)	5,7	6,3	5,4	5,8
Reaktioaika	2 h 10 min	3 h	2 h 15 min	1 h 20 min

TUOTEANALYYSI

% hiilimustaa, N-650-analyysi	44	38	44	45
Keskim. hiukkas- koko seula-analyy- silla (tuumaa)	0,016	0,019	0,015	0,034
Alumiini/katalyyt- ti-syöttösuhde*	15	28	11	607
Kobolttipitoisuus polymeerissa (ppm)	55	81	94	19
Alentunut viskosi- teetti (dl/g)	1,5	1,0	1,0	3,6
Mooney-viskosi- teetti ML (1+4 @ 100 °C:ssa)		42		
% cis-1,4	93	92	92	98,4

* Al:n ja siirtymämetallin välinen moolisuhde jatkuvissa syö-
töissä

ESIM. NO	15 POLY-	16 POLY-	17 POLY-	18 POLY-
TUOTE:	BUTADIEENI	BUTADIEENI	BUTADIEENI	BUTADIEENI

KATALYTTITIEDOT

Katalyytti	Koboltti- dikloridi- pyridiini piidiok- sidin pinnalla	Koboltti- dikloridi- pyridiini- IPPD* diamiini piidiok- sidin pinnalla	Koboltti- oktoaatti piidiok- sidin pinnalla	Koboltti- asetyyli- setonaatti metyleeni- kloridissa
Apukatalyytti	10% MAO tolueenis- sa	15% EASC tolueenis- sa	15% DEACO tolueenis- sa	10% DEAC isopentaa- nissa

PROSESSI-
OLOSUHTEET

Reaktiolämpöt. (°C)	20	20	20	20
BD:n osapaine (psia)	30	30	30	25
Tuotettu polymeeri (lbs)	4,2	6,5	6,8	5,7
Reaktioaika	1 h	4 h 30 min	3 h 10 min	4 h 30 min

TUOTEANALYYSI

% hiilimustaa, N-650-analyysi	56	44	41	44
Keskim. hiukkas- koko seula-analyy- silla (tuumaa)	0,036	0,016	0,013	kokoa ei määritetty
Alumiini/katalyyt- ti-syöttösuhde**	385	62	10	45
Kobolttipitoisuus polymeerissa (ppm)	45	84	195	45
Alentunut viskosi- teetti (dl/g)	1,0	1,1	1,0	0,7
Mooney-viskosi- teetti ML (1+4 @ 100 °C:ssa)	40			
% cis-1,4	95,7	96	92,1	90

* N-isopropyyli-N'-fenyyli-p-fenyleenidiamiinia oli läsnä katalyytissa 15 moolia yhtä kobolttimoolia kohden

** Al:n ja siirtymämetallin välinen moolisuhde jatkuvissa syö-
töissä

ESIM. NO TUOTE:	19 POLY- BUTADIEENI	20 POLY- BUTADIEENI	21 POLY- ISOPREENI
--------------------	------------------------	------------------------	-----------------------

KATALYYYTTITIEDOT

Katalyytti	Syklopenta- dieenititaa- nitrikloridi	Nikkeli- oktoaatti	TiCl ₄ / difenyyli- eetteri
Apukatalyytti	10% MAO tolueenissa	10% TEAL 10% BF ₃ - eteraatti	TIBA

PROSESSI-
OLOSUHTEET

Reaktiolämpötila (°C)	50	50	50
Monomeerin osapaine (psia)	60	60	25
Reaktioaika	2 h	4 h	4 h

TUOTEANALYYSI

% hiilimustaa, N-650-analyysi	40	40	40
Apukatalyytin/ katalyytin syöttösuhde*	500	60	10

* Al:n ja siirtymämetallin välinen moolisuhde jatkuviissa syötöissä

Esimerkit 22-29

Esimerkki 22

Sekoitetun petin käsittävään kaasufaasireaktoriin, jota pidetään 60 °C olevassa vakiolämpötilassa, lisätään 3,8 lbs (noin 1,7236 kg) kuivaa hiilimustajauhetta leijutuksen apuaineeksi. Siihen lisätään 0,055 lbs (noin 24,948 g) yhdistettä TIBA, eli tri-isobutyylialumiinia. Sitten lisätään 1,86 lbs (noin 0,8436 kg) 1,3-butadieeniä ja riittävästi typpeä reaktorin absoluuttisen kokonaispaineen saamiseksi arvoon 315 psia (noin

21,7192 baaria). Sitten käynnistetään kannatetun katalyytin, joka käsittää neodymium-neodekanoaattia DEAC-käsitellyn piidioksidin pinnalla, pieni syöttö. Samanaikaisesti käynnistetään isopentaaniin liuotetun apukatalyytin elitri-isobutyylim-alumiinin 10 painoprosenttisen isopentaaniliuoksen pieni syöttö. Nämä syötöt asetetaan siten, että Al:Nd-moolisuhteeksi saadaan 7:1. 2,8 tunnin pituisen polymerointireaktion aikana syötetään vielä yhteensä 6,93 lbs (noin 3,1434 kg) lisää butadieeniä polymeroituneen tai ulostuuletetun butadieenin korvaamiseksi. Reaktorista poistuva vähäinen tuuletusvirta poistaa yhteensä 0,95 lbs (noin 0,4309 kg) butadieeniä polymeroinnin aikana. Polymeroinnin päättyessä katalyytin ja apukatalyytin syöttö pysäytetään. Reaktorin paine alennetaan ja reaktorin sisältö huuhdotaan typellä puhtaaksi jäännösbutadieenistä. Polymeeri poistetaan reaktorista. Tuote ei sisällä kokkareita, jotka osoittaisivat, että agglomeroitumista on tapahtunut. Päin vastoin, tuote on vapaasti juoksevaa, hienoa rakeista jauhetta. Reaktori avataan ja puhdistetaan, millä varmistetaan se, että kaikki tuote on saatu talteen. Talteen saadun kiinteän tuotteen kokonaispaino korjataan aluksi lisätyn hiili- mustan suhteen. Loppu (5,35 lbs; noin 2,4267 kg) on tämän panosreaktion aikana muodostuneen butadieenipolymeerin määrä, joka on läsnä reaktorissa, kun se pysäytetään. Koska reaktoriin laitettiin yhteensä 8,79 lbs (= 6,93 + 1,86 lbs; noin 3,9826 kg) butadieeniä, ja koska reaktorista on poistunut yhteensä 6,30 lbs (= 5,35 + 0,95; noin 2,8576 kg) butadieeniä sekä polymeerinä että jatkuvan tuuletusvirran mukana, niin reaktorissa on oltava vielä läsnä 2,49 lbs (noin 1,1294 kg) butadieenimonomeeria, kun polymerointi päättyy. Tämä monomeerimäärä poistuu reaktorista, kun reaktorin paine lasketaan ja sen sisältö huuhdotaan.

Reaktorin tilavuus on 61,7 litraa (tai 2,18 ft³). 1,3-butadieenin absoluuttinen höyrynpaine 60 °C:ssa on 103 psia (noin 7,1018 baaria) Tällöin reaktorissa kyllästymispisteessä olevana kaasuna läsnäolevan butadieenin paino olisi 1,88 lbs (noin 0,8527 kg). Tästä polymeroimatta jääneen butadieenin

2,49 lbs:n (noin 1,1294 kg) kokonaismäärästä, joka on läsnä reaktorissa, kun se pysäytetään, korkeintaan 1,88 lbs (noin 0,8527 kg) voi olla höyryfaasina ja lopun (0,61 lbs; noin 0,2766 kg) on oltava läsnä lauhtuneena faasina, esimerkiksi polymeeriin liuenneena. Näin ollen reaktori toimii lämpötilassa, joka on läsnä olevan monomeerin lauhtumislämpötilaa pienempi. 0,61 lbs (noin 0,2766 kg) nestemäistä monomeeria yhdistyneenä 5,35 lbs:iin (noin 2,4267 kg) polymeeria vastaa tilannetta, jossa 11,4 lbs (noin 5,1710 kg) lauhtunutta butadieenimonomeeria sisältyy 100 lbs:iin (noin 45,36 kg) polybutadieeniä. Tämän nestemäisen monomeerin läsnäolo tässä kaasufaasireaktorissa ei aiheuta kuitenkaan polymeerin agglomeroitumista.

Esimerkit 23-29 toteutetaan samalla tavalla kuin esimerkki 22, kuitenkin taulukossa esitetyin muutoksin.

Liuoskatalyytin valmistus esimerkkiä 23 varten: Kuivalla tyypellä huuhdottuun pulloon laitetaan 12,32 g neodymium-neodekanaatin heksaaniliuosta (5,4 % Nd heksaanissa). Tähän lisätään 85 ml kuivaa heksaania. Tähän liuokseen lisätään 3,0 ml 1,5 M Et_2AlCl (1,0 eq Al/Nd). Seosta sekoitetaan ja se laitetaan paineistettavaan metallisylinteriin ja syötetään reaktoriin liuoksena.

Kannatetun katalyytin valmistus esimerkkiä 24 varten: 500 ml:n suuruiseen, kuivalla tyypellä huuhdottuun pulloon lisätään 78,15 g piidioksidia (aktivointi 600 °C:ssa) ja 250 ml kuivaa heksaania. Hitaasti lisätään 40 ml 1,5 M Et_2AlCl ja seosta sekoitetaan 60 minuuttia huoneen lämpötilassa. Liuos jäädytetään ja 117 g neodymium-versataatin heksaaniliuosta (4,9 paino-% Nd) lisätään hitaasti. Seosta sekoitetaan 30 minuuttia ja sitten liuotin poistetaan tyhjässä.

ESIM. NO TUOTE:	23 POLY- BUTADIEENI	24 POLY- BUTADIEENI	25 POLY- BUTADIEENI	26 POLY- BUTADIEENI
--------------------	------------------------	------------------------	------------------------	------------------------

KATALYTTITIEDOT

Katalyytti	Neodymium- neodekano- aatti hek- saanissa	Neodymium- versataat- ti DEAC- käsitellyn piidioksi- din pinnalla	Neodymium- verstaat- ti DEAC- käsitellyn piidioksi- din pinnalla	Neodymium- neodekano- aatti DEAC -käsitel- lyn piidi- oksidin pinnalla
------------	--	---	--	--

Apukatalyytti	10% TIBA isopentaa- nissa	10% TIBA isopentaa- nissa	1:3 DIBAH:TIBA isopentaa- nissa	10% DIBAH isopentaa- nissa
---------------	---------------------------------	---------------------------------	--	----------------------------------

PROSESSI-
OLOSUHTEET

Reaktiolämpöt. (°C)	50	60	60	60
Monomeerin osa- paine (psia)	63	63	63	63
Tuotettu polymeeri (lbs)	6,8	5,8	6,4	4,5
Reaktioaika	5 h	2 h 30 min	2 h 15 min	3 h

TUOTEANALYYSI

% hiilimustaa, N-650-analyysi	42	41	41	42
Keskim. hiukkas- koko seula-analyy- silla (tuumaa)	0,076	0,017	0,018	0,013
Apukatalyytin/ katalyytin syöttösuhde*	21	7	9,5	11
Neodymiumpitoisuus polymeerissa (ppm)	132	288	179	415
Alentunut viskosi- teetti (dl/g)	12,8	10,3	7,6	4,9
Mooney-viskosi- teetti ML (1+4 @ 100 °C:ssa)				90
% cis-1,4	99,1	97	96,2	97

ESIM. NO TUOTE:	27 POLY- BUTADIEENI	28 POLY- BUTADIEENI	29 POLY- ISOPREENI
--------------------	------------------------	------------------------	-----------------------

KATALYTTITIEDOT

Katalyytti	Neodymium- neodekano- aatti DEAC- käsitellyn piidioksidin pinnalla	Neodymium- neodekano- aatti DEAC- käsitellyn piidioksidin pinnalla	Neodymium- neodekano- aatti DEAC- käsitellyn piidioksidin pinnalla
Apukatalyytti	10% DIBAH isopentaaissa	10% DIBAH isopentaanissa	10% TIBA isopentaa- nissa

PROSESSI-
OLOSUhteET

Reaktiolämpöt. (°C)	60	60	60
Monomeerin osapaine (psia)	63	63	35
Tuotettu polymeeri (lbs)	5	4	
Reaktioaika	1 h 45 min	1 h 35 min	4 h

TUOTEANALYYSI

% hiilimustaa, N-650-analyysi	36	39	40
Keskim. hiukkaskoko seula-analyysillä (tuumaa)	0,027	0,030	
Apukatalyytin/katalyytin syöttösuhde*	28	29	
Neodymiumpitoisuus polymeerissa (ppm)	150	200	
Alentunut viskositeetti (dl/g)	4,2	3,7	
Mooney-viskositeetti ML (1+4 @ 100 °C:ssa)	62	39	
% cis-1,4	95,5	95,6	

* Al:n ja harvinaisen maametallin välinen moolisuhde jatkuvissa syötöissä

Esimerkki 30

Keksinnön mukaista prosessia kuvaassa esimerkissä edellä kuvattun kaltaista, leijupetin käsittävää reaktiojärjestelmää käytetään seuraavassa kuvatulla tavalla polybutadieenin tuottamiseksi. Polymeeri valmistetaan seuraavissa reaktio-olosuhteissa: reaktorin lämpötila on 60 °C ja reaktorin absoluuttinen kokonaispaine on 120 psia (noin 8,274 baaria). Butadieenimonomeerin absoluuttinen osapaine reaktorin sisällä on 96 psia (noin 6,6192 baaria). Typen absoluuttinen osapaine on 24 psia (noin 1,6548 baaria). Tässä esimerkissä käytetty katalyyttijärjestelmä on neodymium-neodekanoaatti DEAC-käsittelyn piidioksidin pinnalla, tri-isobutyylialumiinin toimiessa apukatalyyttinä. Katalyytin ja apukatalyytin syötöt asetetaan siten, että Al:Nd-moolisuhteeksi saadaan 60:1. Muuttumattomissa reaktoriolosuhteissa monomeeria syötetään reaktiojärjestelmään nopeudella 46,2 lbs/h (noin 20,9563 kg/h). Kuivaa N-650-hiilimustaa syötetään reaktoriin nopeudella 20 lbs/h (noin 9,072 kg/h). Butadieenimonomeeria poistuu reaktorista nopeudella 13 lbs/h tuuletusvirroissa. Tuotannon nopeus on 30 lbs/h (noin 13,608 kg/h) polymeeria hiilimustan pitoisuuden suhteen tehdyn korjauksen jälkeen. Tuotteen Mooney-viskositeetti ML (1+4@ 100 °C:ssa) on 55. Tämän esimerkin 30 muut olosuhteet on esitetty taulukossa.

Reaktoriin syötetään muuttumattomissa olosuhteissa yhteensä 46,2 lbs/h (noin 20,9563 kg/h) butadieeniä ja yhteensä 43 lbs/h (noin 19,5048 kg/h) poistuu reaktorista kaasuna tuuletusvirrassa tai polymeerinä. 3,2 lbs/h (noin 1,4515 kg/h) olevan erotuksen on oltava reagoimattomana nestemäisenä butadieenimonomeerinä reaktorista poistuvassa polymeerissa. Koska poistuva polymeeri on samanlaista kuin petissä oleva polymeeri, niin tämän petissä olevan polymeerin on sisällettävä samana osuutena nestemäistä monomeeria, eli 112 lbs (noin 50,8032 kg) polymeeripetiä on sisällettävä 11,9 lbs (noin 5,3978 kg) liuennutta nestemäistä monomeeria.

Reaktorin tilavuus on 55 ft³ (noin 1556,5 litraa). Reaktorin kaasufaasissa on läsnä 44,4 lbs (noin 20,1398 kg) butadieenia, jonka absoluuttinen osapaine on 96 psia (noin 6,6192 baaria). Näin ollen polymeroimatta jääneen butadieenin kokonaismäärä reaktorissa on 56,3 lbs (= 44,4 + 11,9) (noin 25,5376 kg). Jos tämä butadieenin kokonaismäärä olisi samanaikaisesti läsnä reaktorin kaasufaasissa, sen absoluuttinen osapaine olisi 125 psia (noin 8,6187 baaria) ja sen lauhtumislämpötila olisi 69 °C. Niinpä, koska reaktorin lämpötila on 60 °C, se toimii polymerointivyöhykkeessä läsnä olevan monomeerin lauhtumislämpötilan alapuolella. Edelleen, tämän nestemäisen monomeerin läsnäolo kaasufaasireaktorissa ei aiheuta polymeerin agglomeroitumista.

Esimerkki 31

Eräässä toisessa, keksinnön mukaista prosessia kuvaavassa esimerkissä polymerointi toteutetaan samalla tavalla kuin on kuvattu esimerkissä 30, paitsi että katalyytti on neodymium-neodekanoaatti, jota syötetään heksaaniliuoksessa. Tämän esimerkin muut yksityiskohdat on esitetty taulukossa.

Esimerkki 32

Keksinnön mukaista prosessia kuvaassa esimerkissä edellä kuvattun kaltaista, leijupetin käsittävää reaktiojärjestelmää käytetään seuraavassa kuvatulla tavalla polyisopreenin tuottamiseksi. Polymeeri valmistetaan seuraavissa reaktio-olosuhteissa: reaktorin lämpötila on 65 °C ja reaktorin absoluuttinen kokonaispaine on 100 psia (noin 6,895 baaria). Isopreenimonomeerin absoluuttinen osapaine reaktorin sisällä on 30 psia (noin 2,0685 baaria). Typen absoluuttinen osapaine on 70 psia (noin 4,8265 baaria). Tässä esimerkissä käytetty katalyyttijärjestelmä on neodymium-neodekanoaatti DEAC-käsittellyn piidioksidin pinnalla, tri-isobutyylialumiinin toimiessa apukatalyyttinä. Katalyytin ja apukatalyytin syötöt asetetaan siten, että Al:Nd-moolisuhteeksi saadaan 60:1. Muuttumattomissa olo-

suhteissa monomeeria syötetään reaktiojärjestelmään nopeudella 35,4 lbs/h (noin 16,0574 kg/h). Kuivaa N-650-hiilimustaa syötetään reaktoriin nopeudella 20 lbs/h (noin 9,072 kg/h). Isopreenimonomeeria poistuu reaktorista nopeudella 2 lbs/h (noin 0,9072 kg/h) tuuletusvirroissa. Tuotannon nopeus on 30 lbs/h (noin 13,608 kg/h) polymeeria hiilimustan pitoisuuden suhteen tehdyn korjauksen jälkeen. Tuotteen Mooney-viskositeetti ML (1+4@ 100 °C:ssa) on 55. Tämän esimerkin 32 muut olosuhteet on esitetty taulukossa.

Reaktoriin syötetään muuttumattomissa olosuhteissa yhteensä 35,4 lbs/h (noin 16,0574 kg/h) isopreenia ja yhteensä 32 lbs/h (noin 14,5152 kg/h) poistuu reaktorista kaasuna tuuletusvirrassa tai polymeerinä. 3,4 lbs/h (noin 1,5422 kg/h) olevan erotuksen on oltava reagoimattomana nestemäisenä isopreenimonomeerinä reaktorista poistuvassa polymeerissa. Koska poistuva polymeeri on samanlaista kuin petissä oleva polymeeri, niin tämän petissä olevan polymeerin on sisällettävä samana osuutena nestemäistä monomeeria, eli 112 lbs (noin 50,8032 kg) polymeeripetiä on sisällettävä 12,7 lbs (noin 5,7607 kg) liuennutta nestemäistä monomeeria.

Reaktorin tilavuus on 55 ft³ (noin 1556,5 litraa). Reaktorin kaasufaasissa on läsnä 17,2 lbs (noin 7,8019 kg) isopreenia, jonka absoluuttinen osapaine on 30 psia (noin 2,0685 baaria). Näin ollen polymeroimatta jääneen isopreenin kokonaismäärä reaktorissa on 29,9 lbs (= 17,2+12,7; noin 13,5626 kg). Jos tämä isopreenin kokonaismäärä olisi samanaikaisesti läsnä reaktorin kaasufaasissa, sen absoluuttinen osapaine olisi 54,5 psia (noin 3,7577 baaria) ja sen lauhtumislämpötila olisi 80 °C. Niinpä, koska reaktorin lämpötila on 65 °C, se toimii polymerointivyöhykkeessä läsnä olevan monomeerin lauhtumislämpötilan alapuolella. Edelleen, tämän nestemäisen monomeerin läsnäolo kaasufaasireaktorissa ei aiheuta polymeerin agglomeroitumista.

Esimerkki 33

Eräässä toisessa, keksinnön mukaista prosessia kuvaavassa esimerkissä polymerointi toteutetaan samalla tavalla kuin on kuvattu esimerkissä 32, paitsi että katalyytti on neodmium-neodekanoaatti, jota syötetään heksaaniliuoksessa. Tämän esimerkin muut yksityiskohdat on esitetty taulukossa.

ESIM. NO TUOTE:	30 POLY- BUTADIEENI	31 POLY- BUTADIEENI	32 POLY- ISOPREENI	33 POLY- ISOPREENI
Reaktio-olosuhteet:				
Lämpötila (°C)	60	60	65	65
Kokonaispaine (psia)	120	120	100	100
Pintanopeus (ft/s)	1,75	1,75	1,75	1,75
Tuotannon nopeus (lb/h)	30	30	30	30
Reaktorin kokonais- tilavuus (ft ³)	55	55	55	55
Reaktiovyöhykkeen tilavuus (ft ³)	7,5	7,5	7,5	7,5
Petin korkeus (ft)	7,0	7,0	7,0	7,0
Petin halkaisija (ft)	1,17	1,17	1,17	1,17
Petin paino (lbs)	112	112	112	112
Kiertokaasun koos- tumus (mooli-%):				
N ₂	20	20	70	70
Butadieeni	80	80	--	--
Isopreeni	--	--	30	30
Katalyytti:	Nd	Nd	Nd-	Nd
	neodekano-	neodekano-	neodekano-	neodekano
	aatti	aatti	aatti	aatti
	DEAC-	DEAC-	DEAC-	DEAC-
	käsitellyn	käsitellyn	käsitellyn	käsitellyn
	piidioksi-	piidioksi-	piidioksi-	piidioksi-
	din	din	din	din
	pinnalla	pinnalla	pinnalla	pinnalla
	TIBA	TIBA	TIBA	TIBA
Apukatalyytti:				
Monomeerin syöt- tönopeus (lbs/h)				
Butadieeni	46,2	46,2	--	--
Isopreeni	--	--	35,4	35,4
Monomeerin tuule- tusnopeus (lb/h)	13	13	2	2
Polymeerin koos- tumus (paino-%):				
Butadieeni	100	100	--	--
Isopreeni	--	--	100	100

Esimerkki 34

Esimerkissä 34 käytetään yleisesti kuviossa esitettyä tyyppiä olevaa leijupetireaktoria. Reaktoriin kuuluvan alaosan korkeus on noin 3 m ja sen halkaisija on 0,36 m, ja siihen kuuluvan yläosan korkeus on noin 4,5 m ja sen halkaisija on 0,6 m. Esimerkissä 34 esiastetta käytetään reaktion katalysoimiseksi. Tämä esiaste on tehty sumutuskuivaamalla liuos, joka sisältää magnesiumkloridia ja titaanikloridia tetrahydrofuraanissa, yhdessä lämpökäsitellyn piidioksidin kanssa. Tuloksena saatua kiintoainetta lietetään Kaodyyli-mineraaliöljyyn siten, että pitoisuudeksi saadaan noin 28 paino-%. Esiaste lisätään polymerointivyöhykkeeseen käyttämällä kantajana sekä isopentaania että tyyppiä. Kaasun pintanopeus on noin 0,55 m/s. Reaktoriin lisätään myös trietyylialumiinia 5 painoprosenttisena liuoksena isopentaanissa. Nestekomponenttina käytetään mineraaliöljyä (Kaydol), jota lisätään kierrätettäviin kaasuihin välittömästi ennen niiden sisäänmenoa reaktioastiaan. Yhteenvedo tästä esimerkistä on esitetty seuraavassa:

Katalyytti:

Titaani, p-% kiintoaineesta	2,47
THF, p-% kiintoaineesta	25
Kiintoaineena olevan esiasteen pitoisuus, p-%	28

Reaktio-olosuhteet:

Reaktorin lämpötila, °C	85
Reaktorin paine, psig	350
H ₂ /C ₂ (mol)	0,009
C ₆ /C ₂ (mol)	0,035
C ₂ -osapaine, psi	33
iC ₅ -pit., mol-%	10
Viiveaika, h	2,6
Katalyytin syöttönopeus, ml/h	8,5
Apukatalyytin syöttönopeus, ml/h	190
Nestekomponentti, p-% petissä	9,05

Esimerkit 35-37

Seuraavissa esimerkeissä käytetään yleisesti kuviossa esitettyä tyyppiä olevaa leijupetireaktoria. Reaktoriin kuuluvan alaosan korkeus on noin 3 m ja sen halkaisija on 0,33 m, ja siihen kuuluvan yläosan korkeus on noin 4,8 m ja sen halkaisija on 0,6 m. Jokaisessa esimerkeissä käytetään esiasteesta saatua katalyyttia, jota esiastetta on saatu kyllästämällä magnesiumkloridin, titaanikloridin ja tetrahydrofuraanin välistä kompleksia trietyylialumiinilla käsitellyn, kantajana toimivan piidioksidin pinnalle. Ensin piidioksidi kuivataan 600 °C:ssa, jolloin siitä saadaan poistetuiksi vesi ja suurin osa pinnan silanoleista, ja sitten sitä käsitellään kemiallisesti trietyylialumiinilla vielä jäljelle jääneiden silanoliin passivoimiseksi edelleen. Sitten tätä kuivaa, vapaasti juoksevaa esiastetta pelkistetään edelleen dietyylialumiinikloridilla tetrahydrofuraaniliuoksessa lopullisen katalyytin saamiseksi. Katalyyttia lisätään polymerointivyöhykkeeseen kantajana toimivan typpi-kaasun avulla. Kaasun pintaopeus on noin 0,55 m/s. Reaktoriin lisätään myös trietyyliamiinia 5 painoprosenttisena liuoksena isopentaanissa.

Esimerkissä 35 nestekomponenttina käytetään silikoniöljyä (L-45, 500 centiStokes, saatavana yhtiöstä OSi Speciality Chemicals, Inc., Danbury, Conneticut, Yhdysvallat). Esimerkissä 36 nestekomponenttina käytetään n-oktaania. Esimerkissä 37 nestekomponenttina käytetään liuosta, joka sisältää 35 paino-% C₁₆-alfaolefiiniseosta (noin 75 % seteeniä) mineraaliöljyssä ("Nujol"). Yhteen veto näistä kokeista on esitetty seuraavassa taulukossa.

Taulukko

Esimerkki

Katalyytin koostumus:

Titaani, p-%	1,22	1,08	1,15
DEAC/THF, mol	0,6	0,2	0,4
TnHAL/THF, mol	0	0,23	0,16

Reaktio-olosuhteet:

Reaktorin lämpötila, °C	82	68	80
Reaktorin paine, psia	315	315	315
H ₂ /C ₂ , mol	0,253	0,218	0,202
C ₆ /C ₂ , mol	0,073	0,075	0,0
Nestekomponentti, p-% petissä	10,23	12,53	9,27
C ₂ -osapaine, psi	38	35	32
N ₂ , til.-%	82	81,6	87
Viiveaika, h	3,2	3,8	3,4
Apukatalyytin syöttönopeus, ml/h	135	135	135

Jokaisessa esimerkissä peti saatiin pidetyksi leijutettuna ja vapaasti juoksevaa tuotetta saatiin. Esimerkissä 37 seteeni sisältyy polyeteenipolymeeriin. Esimerkissä 36 petistä poistetaan noin 500 ml suuruinen näyte polymeerihiukkasia ja reaktiokaasuja, ja hiukkasten annetaan laskeutua jäähdyttämättä, olosuhteissa, joissa on läsnä eteeniä noin 315 psia (noin 21,7192 baaria) absoluuttisessa paineessa. Näyte on hieman eksoterminen, mutta hiukkaset eivät sula ja okteenia höyrystyy. Hekseeni sisältyy esimerkin 36 mukaiseen sekapolymeeriin hieman voimakkaammin kuin muuten samanlaisessa prosessissa, jossa ei ole kuitenkaan läsnä oktaania. Kaikissa esimerkeissä tuotteessa läsnä olevien hienojen hiukkasten määrä on pienempi verrattuna muuten samankaltaisiin prosesseihin, joissa ei kuitenkaan käytetä nestekomponenttia. Tämä varmistaa sen, että

polymerointivyöhykkeessä läsnä oleva nestekomponentti voi vaikuttaa polymeerituotteen morfologiaan.

Esimerkki 38

Tässä toteutetaan kylmämallikoe, jolla osoitetaan vapaan nesteen vaikutus leijupetissä. Kaasuleijutukseen perustuva järjestelmä, jonka tilavuus on 32 ft³ (907 l), sisältää 55 lbs (25 kg) esimerkin 2 polymeeria. Typeä kierrätetään leijutuksen toteuttamiseksi ja lämpötilaa pidetään noin arvossa 40 °C. Tähän leijutettuun seokseen lisätään 9,3 lbs (4,2 kg) okteenia. Se okteenimäärä, joka tarvitaan 40 °C:ssa kyllästämään leijutusjärjestelmä, on 0,34 lbs (155 g) ja se määrä, jonka polymeeri kykenee sorboimaan, on noin 6,1 lbs (2,75 kg). Järjestelmän läpi kierrätettiin pieniä okteenipisaroita. Koetta jatkettiin 5 tuntia.

Esimerkit 39-43

Näissä esimerkeissä käytetään yleisesti kuviossa esitettyä tyyppiä olevaa leijupetireaktoria. Reaktoriin kuuluu alaosa, jonka korkeus on noin 40,5 ft (noin 12,3 m) ja sen halkaisija on 12,67 ft (noin 3,9 m). Esiastetta käytetään reaktion katalysoimiseksi. Tämä esiaste on tehty sumutuskuivaamalla liuos, joka sisältää magnesiumkloridia ja titaanikloridia tetrahydrofuraanissa, yhdessä lämpökäsitellyn piidioksidin kanssa, ja se on samankaltaista kuin esimerkissä 35 käytetty esiaste. Tulokseksi saatua kiintoainetta lietetään Kaodyyli-mineraaliöljyyn siten, että pitoisuudeksi saadaan noin 28 paino-%. Esiaste lisätään polymerointivyöhykkeeseen käyttämällä kantajana sekä n-heksaania että typeä. Kaasun pintanopeus reaktorissa on noin 0,63 m/s. Reaktoriin lisätään myös trietyylialumiinia 5 painoprosenttisena liuoksena n-heksaanissa injektoimalla kierätettävään kaasuvirtaan välittömästi ennen sen sisäänmenoa reaktioastiaan. Samoin nestemäistä n-heksaania syötetään kierrätettävään kaasuvirtaan välittömästi ennen sen sisäänmenoa reaktioastiaan. Tämä virta syötetään ympäristön lämpötilassa.

N-heksaanin syötetty määrä riittää korvaamaan n-heksaanin sen määrän, joka menetetään polymerointivyöhykkeestä esimerkiksi poistetun polyeteenin mukana siten, että lauhteen osuus painoprosentteina reaktoriin menevissä kaasuissa on olennaisesti vakio. Yhteenvedo näistä esimerkeistä on esitetty seuraavassa.

5
6
7
8
9

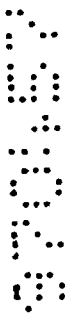
10
11
12
13
14

Esimerkki	39*	40	41*	42	43
Tuote:					
Tiheys (g/cm ³)	0,963	0,963	0,926	0,926	0,926
Sulavirta	8,2	8,2	49	48	52
Reaktio-olosuhteet:					
Lämpötila, °C	108	108	89	88	87
Paine, psig	350	350	350	350	350
C ₂ -paine, psia	178	175	108	111	110
Komonomeeri			buteeni	buteeni	buteeni
C ₄ /C ₂			0,32	0,32	0,32
H ₂ /C ₂	0,33	0,32	0,80	0,79	0,79
Katalyytin tuottavuus kg tuotetta/ kg katalyyttia	4960	5630	2960	3220	3990
Nestekomponentti	n-hek- saani	n-hek- saani	n-hek- saani	n-hek- saani	n-hek- saani
Reaktorin sisäänmeno- lämpötila, °C	64	85	49	65	65
Kiertokaasun tiheys, lbs/ft ³	1,23	1,78	1,38	1,64	1,74
Eteeni, mol-%	49	49	30	30	30
Typpi, mol-%	15,4	10,6	22,9	20,8	19,1
Buteeni-1, mol-%			9,6	9,7	9,7
Vety, mol-%	16	16	24	24	24
Lauhtunut neste kierto- kaasuissa, reaktorin sisäänmenossa, paino-%	0	21,5	0	17,9	23,9
Laskettu kastepiste, °C	-35	108	22	89	95
Tuotannon nopeus, lbs/h	30100	53600	31600	47000	49700

* Vertailuesimerkki

Esimerkit 39-43 osoittavat, että reaktorin hyötysuhde kasvaa, kun kastepiste saavutetaan. Huomaa esimerkeissä 42 ja 43, että laskettu kastepiste ylittää varsinaisen käyttölämpötilan. Todellisuudessa, kastepiste on polymerointivyöhykkeen käyttölämpötila ja lauhtunut heksaani on nestefaasina. Polymeeriin absorboitunutta heksaania ei huomioida kastepisteen laskelmis-

sa. Esimerkeissä 42 ja 43 reaktorin ulostulossa kaasut sisältävät jonkin verran kaasun mukana kulkeutunutta nestemäistä heksaania. Reaktorin ympäri laskettujen ainetaseiden perusteella esimerkissä 42 noin 0,5-0,7 paino-% nestettä on läsnä reaktorissa poistuvissa kaasuissa, ja esimerkissä 43 näissä kaasuissa on läsnä noin 5-8 paino-% nestettä.



Patenttivaatimukset

1. Menetelmä polymeerin tuottamiseksi yhden tai useamman monomeerin välisellä reaktiolla leijupetin käsittävässä reaktioastiassa, johon kuuluva polymerointivyöhyke sisältää kasvavista polymeerihiukkasista muodostuvan petin, t u n n e t t u siitä, että tämä menetelmä käsittää vaiheet, joissa:

a) yhtä tai useampaa monomeeria johdetaan jatkuvasti tai keskeytyvästi tähän polymerointivyöhykkeeseen;

b) vähintään yhtä polymerointikatalyyttia johdetaan jatkuvasti tai keskeytyvästi tähän polymerointivyöhykkeeseen;

c) huolta pidetään siitä, että vähintään yhtä nestekomponenttia on läsnä polymerointivyöhykkeessä määränä, joka on suurempi kuin se määrä, jonka polymeerihiukkaset kykenevät absorboimaan, siten, että nestekomponentin se määrä, joka jää yli siitä määrästä, jonka polymeerihiukkaset kykenevät absorboimaan, pystyy olemaan nestefaasina kaikkialla polymerointivyöhykkeessä;

d) polymeerituotetta poistetaan jatkuvasti tai keskeytyvästi tästä polymerointivyöhykkeestä;

e) polymerointivyöhykkeestä poistetaan jatkuvasti kaasuja, jotka puristetaan kokoon ja jäähdytetään niiden kierrättämiseksi takaisin polymerointivyöhykkeeseen; ja

f) kaasuvirtaus polymerointivyöhykkeen läpi pidetään jatkuvasti riittävänä petin säilyttämiseksi leijutetussa tilassa, tämän kaasuvirtauksen käsittäessä polymerointivyöhykkeestä poistettujen kaasujen kierrätyksen.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että nestekomponenttia on läsnä määränä, joka on vähintään 1 paino-% petin painosta laskien.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että nestekomponenttia on läsnä määränä, joka on noin 1-40 paino-% petin painosta laskien.

4. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että olennaisesti koko polymerointivyöhykkeessä läsnä oleva nestekomponentti on absorboitunut tai sorboitunut polymeerihiukkasten sisään tai niiden pinnalle.

5. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polymeeri on polyolefiini ja että se on valmistettu eksotermisellä reaktiolla.

6. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vähintään yksi monomeeri on valittu eteenin, propreenin, buteeni-1:n, isobuteenin, 1,3-butadienin ja isopreenin joukosta.

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polyolefiini on eteenin sekapolymeeri ja että yksi tai useampi komonomeeri sisältyy nestekomponenttiin.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että yksi tai useampi komonomeeri on alfa-olefiinia, jossa on noin 12-40 hiiliatomia.

9. Patenttivaatimuksen 8 aikaansaama tuote.

10. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että nestekomponentti käsittää vähintään yhtä tämän polymeerin fysikaalista tai kemiallista muokkaajaa tai tämän polymeerin lisäainetta.

11. Patenttivaatimuksen 11 aikaansaama tuote.

12. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että nestemäisen monomeerin laskettu kastepiste on korkeintaan 2 °C pienempi kuin polymerointivyöhykkeen keskimääräinen yleislämpötila.

13. Patenttivaatimuksen 12 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että nestemäisen monomeerin laskettu kastepiste on korkeintaan 0,5 °C pienempi kuin polymerointivyöhykkeen keskimääräinen yleislämpötila.

14. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että nestekomponenttia on läsnä sellainen määrä, joka riittää parantamaan polymeerin tuotantonopeutta vähintään noin 5 % verrattuna tuotantonopeuteen muuten olennaisesti samassa prosessissa, jossa kuitenkin tämä vähintään yksi nestekomponentti on korvattu inertillä, lauhtumattomalla kaasulla.

15. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että nestekomponenttia on läsnä sellainen määrä, joka riittää estämään olennaisesti sellaisten polymeerihiukkasten esiintymisen polymerointivyöhykkeestä poistetuissa kaasuissa, joiden hiukkasten yleisesti suurin läpimitta on vähemmän kuin 100 μm .

16. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että nestekomponenttia on läsnä sellainen määrä, joka riittää laskemaan petin korkeuden sellaiselle tasolle, joka on alempana kuin se taso, joka voitaisiin saavuttaa muuten olennaisesti samassa prosesissa, jossa kuitenkin nestekomponentti on korvattu inertillä, lauhtumattomalla kaasulla.

17. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että katalyytti käsittää metalloseeniyhdisteen.

18. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vähintään osa vähintään yhdestä nestekomponentista

koskettaa polymerointivyöhykettä ympäröivän reaktioastian seinämiä.

19. Menetelmä polymeerin tuottamiseksi yhden tai useamman monomeerin välisellä reaktiolla leijupetin käsittävässä reaktioastiassa, johon kuuluva polymerointivyöhyke sisältää kasvavista polymeerihiukkasista muodostuvan petin, t u n n e t t u siitä, että tämä menetelmä käsittää vaiheet, joissa:

a) yhtä tai useampaa monomeeria johdetaan jatkuvasti tai keskeytyvästi tähän polymerointivyöhykkeeseen;

b) vähintään yhtä polymerointikatalyyttia johdetaan jatkuvasti tai keskeytyvästi tähän polymerointivyöhykkeeseen;

c) polymeerituotetta poistetaan jatkuvasti tai keskeytyvästi tästä polymerointivyöhykkeestä;

d) polymerointivyöhykkeestä poistetaan jatkuvasti kaasuja, jotka puristetaan kokoon ja jäädytetään niiden kierrättämiseksi takaisin polymerointivyöhykkeeseen;

e) huolta pidetään siitä, että polymerointivyöhykkeessä on läsnä vähintään yhtä nestekomponenttia, joka pystyy olemaan nestefaasina tässä polymerointivyöhykkeessä, sellainen määrä, että polymerointivyöhykkeestä poistettut kaasut sisältävät vähintään osan tästä vähintään yhdestä nestekomponentista nestefaasina; ja

f) kaasuvirtaus polymerointivyöhykkeen läpi pidetään jatkuvasti riittävänä petin säilyttämiseksi leijutetussa tilassa, tämän kaasuvirtauksen käsittäessä polymerointivyöhykkeestä poistettujen kaasujen kierrätyksen.

20. Patenttivaatimuksen 19 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polymeeri on polyolefiini.

21. Patenttivaatimuksen 20 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vähintään yksi monomeeri on valittu eteenin, propeenin, buteeni-1:n, isobuteenin, 1,3-butadieenin ja isopreenin joukosta.

22. Patenttivaatimuksen 21 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polymerointivyöhykkeestä poistettut kaasut sisältävät riittävästi nestekomponenttia ja mukana kulkeutunutta nestettä putkien ja laitteiden, joita käytetään kaasujen kiertättämiseksi takaisin polymerointivyöhykkeeseen, likaantumisen vähentämiseksi.

23. Patenttivaatimuksen 20 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polymerointivyöhykkeestä poistetuissa kaasuissa läsnä olevan nestekomponentin nestefaasi muodostaa sumua.

24. Menetelmä polymeerin tuottamiseksi yhden tai useamman monomeerin välisellä reaktiolla leijupetin käsittävässä reaktio-astiassa, johon kuuluva polymerointivyöhyke sisältää kasvavista polymeerihiukkasista muodostuvan petin, t u n n e t t u siitä, että tämä menetelmä käsittää vaiheet, joissa:

a) yhtä tai useampaa monomeeria johdetaan jatkuvasti tai keskeytyvästi tähän polymerointivyöhykkeeseen;

b) vähintään yhtä polymerointikatalyyttia johdetaan jatkuvasti tai keskeytyvästi tähän polymerointivyöhykkeeseen;

c) huolta pidetään siitä, että polymerointivyöhykkeessä on läsnä vähintään yhtä nestekomponenttia, joka pystyy olemaan nestefaasina tässä polymerointivyöhykkeessä, määränä, joka riittää eliminoimaan olennaisesti staattisuuden muodostumisen polymerointivyöhykkeeseen;

d) polymeerituotetta poistetaan jatkuvasti tai keskeytyvästi tästä polymerointivyöhykkeestä;

e) polymerointivyöhykkeestä poistetaan jatkuvasti kaasuja, jotka puristetaan kokoon ja jäädytetään niiden kierrättämiseksi takaisin polymerointivyöhykkeeseen; ja

f) kaasuvirtaus polymerointivyöhykkeen läpi pidetään jatkuvasti riittävänä petin säilyttämiseksi leijutetussa tilassa, tämän kaasuvirtauksen käsittäessä polymerointivyöhykkeestä poistettujen kaasujen kierrätyksen.

25. Patenttivaatimuksen 24 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vähintään osa vähintään yhdestä nestekomponentista johdetaan polymeeripetin yläpuolelle.

26. Patenttivaatimuksen 24 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vähintään osa vähintään yhdestä nestekomponentista koskettaa polymerointivyöhykettä ympäröivän reaktioastian seinämiä.

27. Menetelmä polymeerin tuottamiseksi yhden tai useamman monomeerin välisellä reaktiolla leijupetin käsittävässä reaktioastiassa, johon kuuluva polymerointivyöhyke sisältää kasvavista polymeerihiukkasista muodostuvan petin, t u n n e t t u siitä, että tämä menetelmä käsittää vaiheet, joissa:

a) yhtä tai useampaa monomeeria johdetaan jatkuvasti tai keskeytyvästi tähän polymerointivyöhykkeeseen;

b) vähintään yhtä polymerointikatalyyttia johdetaan jatkuvasti tai keskeytyvästi tähän polymerointivyöhykkeeseen;

c) polymeerituotetta poistetaan jatkuvasti tai keskeytyvästi tästä polymerointivyöhykkeestä;

d) polymerointivyöhykkeestä poistetaan jatkuvasti kaasuja, jotka puristetaan kokoon ja jäädytetään niiden kierrättämiseksi takaisin polymerointivyöhykkeeseen;

e) huolta pidetään siitä, että polymerointivyöhykkeessä on läsnä vähintään yhtä nestekomponenttia, joka pystyy olemaan nestefaasina tässä polymerointivyöhykkeessä, määränä, joka riittää vähentämään olennaisesti sellaisten polymeerihiukkasten esiintymistä polymerointivyöhykkeestä poistetuissa kaasuissa, joiden hiukkasten yleisesti suurin läpimitta on vähemmän kuin 100 μm ;

f) kaasuvirtaus polymerointivyöhykkeen läpi pidetään jatkuvasti riittävänä petin säilyttämiseksi leijutetussa tilassa, tämän kaasuvirtauksen käsittäessä polymerointivyöhykkeestä poistettujen kaasujen kierrätyksen.

28. Patenttivaatimuksen 27 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polymeeri on polyolefiini ja reaktio on eksotermi-

nen.

29. Patenttivaatimuksen 28 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vähintään yksi nestekomponentti kykenee absorboitumaan polymeriin.

30. Patenttivaatimuksen 28 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että olennaisesti koko polymerointivyöhykkeessä läsnä oleva nestekomponentti on absorboitunut tai sorboitunut polymeerihiukkasten sisään tai niiden pinnalle.

31. Menetelmä polymeerin tuottamiseksi yhden tai useamman monomeerin välisellä reaktiolla leijupetin käsittävässä reaktio-astiassa, johon kuuluva polymerointivyöhyke sisältää kasvavista polymeerihiukkasista muodostuvan petin, jotka hiukkaset ovat tahmeita polymerointivyöhykkeen lämpötilassa, t u n n e t t u siitä, että tämä menetelmä käsittää vaiheet, joissa:

a) yhtä tai useampaa monomeeria johdetaan jatkuvasti tai keskeytyvästi tähän polymerointivyöhykkeeseen;

b) vähintään yhtä polymerointikatalyyttia johdetaan jatkuvasti tai keskeytyvästi tähän polymerointivyöhykkeeseen;

c) huolta pidetään siitä, että polymerointivyöhykkeessä on läsnä vähintään yhtä nestekomponenttia, joka pystyy olemaan nestefaasina tässä polymerointivyöhykkeessä, määränä, joka riittää estämään olennaisesti polymeerihiukkasten asiattoman agglomeroitumisen polymerointivyöhykkeessä;

d) polymeerituotetta poistetaan jatkuvasti tai keskeytyvästi tästä polymerointivyöhykkeestä;

e) polymerointivyöhykkeestä poistetaan jatkuvasti kaasuja, jotka puristetaan kokoon ja jäähdytetään niiden kierrättämiseksi takaisin polymerointivyöhykkeeseen; ja

f) kaasuvirtaus polymerointivyöhykkeen läpi pidetään jatkuvasti riittävänä petin säilyttämiseksi leijutetussa tilassa, tämän kaasuvirtauksen käsittäessä polymerointivyöhykkeestä poistettujen kaasujen kierrätyksen.

32. Patenttivaatimuksen 31 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polymeeri on polyolefiini ja polymerointi on ekso-terminen.

33. Patenttivaatimuksen 32 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vähintään yhden nestekomponentin liukoisuus polymeeriin on rajallinen ja että tätä nestekomponenttia on läsnä polymerointivyöhykkeessä määränä, joka on suurempi kuin se määrä, joka voi liueta polymeeriin.

34. Patenttivaatimuksen 32 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polymerointiprosessi toteutetaan inertin hiukkas-
maisena aineena läsnä ollessa.

35. Patenttivaatimuksen 32 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että läsnä on vähintään yhtä nestekomponenttia määränä,

joka riittää parantamaan polymeerihiukkasten morfologiaa verrattuna muuten olennaisesti samaan prosessiin, jossa kuitenkin nestekomponentti on korvattu inertillä, lauhtumattomalla kaasulla.

36. Parannusmenetelmä polymeerin tuottamiseksi yhden tai useamman monomeerin välisellä eksotermisellä reaktiolla leijutettuna käsittävässä reaktioastiassa, johon kuuluva polymerointivyöhyke sisältää kasvavista polymeerihiukkasista muodostuvan petin, tämän menetelmän käsittäessä vaiheet, joissa:

a) yhtä tai useampaa monomeeria johdetaan jatkuvasti tai keskeytyvästi tähän polymerointivyöhykkeeseen;

b) vähintään yhtä polymerointikatalyyttia johdetaan jatkuvasti tai keskeytyvästi tähän polymerointivyöhykkeeseen;

c) polymeerituotetta poistetaan jatkuvasti tai keskeytyvästi tästä polymerointivyöhykkeestä;

d) polymerointivyöhykkeestä poistetaan jatkuvasti kaasuja, jotka puristetaan kokoon ja jäädytetään niiden kierrättämiseksi takaisin polymerointivyöhykkeeseen;

e) kaasuvirtaus polymerointivyöhykkeen läpi pidetään jatkuvasti riittävänä petin säilyttämiseksi leijutetussa tilassa, tämän kaasuvirtauksen käsittäessä polymerointivyöhykkeestä poistettujen kaasujen kierrätyksen,

jolloin, kun tällaisessa menetelmässä petiä leijuttavassa tilassa pitävä kaasuvirtaus menetetään, niin eksotermisen polymerointireaktio nostaa polymeerihiukkasten lämpötilan sellaiseen arvoon, jossa hiukkasetsulavat, tämän parannuksen ollessa tunnettu siitä, että

c) huolta pidetään siitä, että polymerointivyöhykkeessä on läsnä vähintään yhtä nestekomponenttia, joka pystyy olemaan nestefaasina tässä polymerointivyöhykkeessä, määränä, joka

riittää estämään tai viivästyttämään leijuttamattomassa tilassa olevien polymeerihiukkasten lämpötilan kohoamisen/kohoamista sellaiseen arvoon, jossa nämä leijuttamattomassa tilassa olevat polymeerihiukkaset sulavat.

37. Patenttivaatimuksen 36 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polymeeri on polyolefiini.

38. Menetelmä polymeerin tuottamiseksi yhden tai useamman monomeerin välisellä eksotermisellä reaktiolla leijupetin käsittävissä reaktioastiassa, johon kuuluva polymerointivyöhyke sisältää kasvavista polymeerihiukkasista muodostuvan petin, t u n n e t t u siitä, että menetelmä käsittää vaiheet, joissa:

a) yhtä tai useampaa monomeeria johdetaan jatkuvasti tai keskeytyvästi tähän polymerointivyöhykkeeseen;

b) vähintään yhtä polymerointikatalyyttia johdetaan jatkuvasti tai keskeytyvästi tähän polymerointivyöhykkeeseen;

c) huolta pidetään siitä, että polymerointivyöhykkeessä on läsnä vähintään yhtä nestekomponenttia, joka pystyy olemaan nestefaasina tässä polymerointivyöhykkeessä, määränä, joka riittää parantamaan polymeerin tuotantonopeutta vähintään noin 5 % verrattuna tuotantonopeuteen muuten olennaisesti samassa prosessissa, jossa kuitenkin tämä vähintään yksi nestekomponentti on korvattu inertillä, lauhtumattomalla kaasulla, tämän vähintään yhden nestekomponentin lasketun kastepisteen poike-
tessa noin 2 °C polymerointivyöhykkeen keskimääräisestä yleislämpötilasta tässä polymerointivyöhykkeessä vallitsevissa olo-
suhteissa;

d) polymeerituotetta poistetaan jatkuvasti tai keskeytyvästi tästä polymerointivyöhykkeestä;

e) polymerointivyöhykkeestä poistetaan jatkuvasti kaasuja, jotka puristetaan kokoon ja jäähdytetään niiden kierrättämi-

seksi takaisin polymerointivyöhykkeeseen; ja

f) kaasuvirtaus polymerointivyöhykkeen läpi pidetään jatkuvas-
ti riittävänä petin säilyttämiseksi leijutetussa tilassa,
tämän kaasuvirtauksen käsittäessä polymerointivyöhykkeestä
poistettujen kaasujen kierrätyksen.

39. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u
siitä, että vähintään yksi monomeeri on valittu eteenin, pro-
peenin, buteeni-1:n, isobuteenin, 1,3-butadieenin ja isopree-
nin joukosta.

40. Patenttivaatimuksen 39 mukainen menetelmä, t u n n e t t u
siitä, että polymeeri on polyeteeni.

41. Patenttivaatimuksen 40 mukainen menetelmä, t u n n e t t u
siitä, että polymerointivyöhykkeessä on läsnä vähintään yhtä
nestekomponenttia määränä, joka riittää parantamaan poly-
eteenin tuotantonopeutta vähintään noin 10 % verrattuna tuotan-
tonopeuteen muuten olennaisesti samassa prosessissa, jossa
kuitenkin tämä vähintään yksi nestekomponentti on korvattu
inertillä, lauhtumattomalla kaasulla.

42. Patenttivaatimuksen 39 mukainen menetelmä, t u n n e t t u
siitä, että tämän vähintään yhden nestekomponentin laskettu
kastepiste poikkeaa noin 0,5 °C polymerointivyöhykkeen keski-
määräisestä yleislämpötilasta tässä polymerointivyöhykkeessä
vallitsevissa olosuhteissa.

43. Menetelmä polymeerin tuottamiseksi yhden tai useamman mono-
merin välisellä reaktiolla leijupetin käsittävässä reaktio-
astiassa, johon kuuluva polymerointivyöhyke sisältää kasva-
vista polymeerihiukkasista muodostuvan petin, t u n n e t t u
siitä, että tämä menetelmä käsittää vaiheet, joissa:

a) yhtä tai useampaa monomeeria johdetaan jatkuvasti tai kes-
keytyvästi tähän polymerointivyöhykkeeseen;

b) vähintään yhtä polymerointikatalyyttia johdetaan jatkuvasti tai keskeytyvästi tähän polymerointivyöhykkeeseen;

c) huolta pidetään siitä, että kaikkialla polymerointivyöhykkeessä on läsnä vähintään yhtä nestekomponenttia neste- ja kaasufaaseina, tämän vähintään yhden nestekomponentin ollessa läsnä kaasuissa sellaisena määränä, ettei kaasumaiseen väliaineeseen tapahdu nestefaasina olevan nestekomponentin olennaista nettohöyrystymistä reaktiovyöhykkeessä;

d) polymeerituotetta poistetaan jatkuvasti tai keskeytyvästi tästä polymerointivyöhykkeestä;

e) polymerointivyöhykkeestä poistetaan jatkuvasti kaasuja, jotka puristetaan kokoon ja jäädytetään niiden kierrättämiseksi takaisin polymerointivyöhykkeeseen; ja

f) kaasuvirtaus polymerointivyöhykkeen läpi pidetään jatkuvasti riittävänä petin säilyttämiseksi leijutetussa tilassa, tämän kaasuvirtauksen käsittäessä polymerointivyöhykkeestä poistettujen kaasujen kierrätyksen.

44. Patenttivaatimuksen 43 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että tämän vähintään yhden nestekomponentin laskettu kastepiste poikkeaa noin 0,5 °C polymerointivyöhykkeen keskimääräisestä yleislämpötilasta tässä polymerointivyöhykkeessä vallitsevissa olosuhteissa.

45. Patenttivaatimuksen 43 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polymeeri on polyolefiini.

46. Patenttivaatimuksen 45 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vähintään yksi monomeeri on valittu eteenin, proppeenin, buteeni-1:n, isobuteenin, 1,3-butadieenin ja isopreenin joukosta.

47. Menetelmä polymeerin tuottamiseksi yhden tai useamman monomeerin välisellä eksotermisellä reaktiolla leijupetin käsittävissä reaktioastiassa, johon kuuluva polymerointivyöhyke sisältää kasvavista polymeerihiukkasista muodostuvan petin, t u n n e t t u siitä, että tämä menetelmä käsittää vaiheet, joissa:

a) yhtä tai useampaa monomeeria johdetaan jatkuvasti tai keskeytyvästi tähän polymerointivyöhykkeeseen;

b) vähintään yhtä polymerointikatalyyttia johdetaan jatkuvasti tai keskeytyvästi tähän polymerointivyöhykkeeseen;

c) huolta pidetään siitä, että polymerointivyöhykkeessä on läsnä vähintään yhtä nestekomponenttia, jonka pitoisuus on sellainen, että se riittää suojaamaan katalyytin haitallisen suurilta paikallisilta lämpötiloilta;

d) polymeerituotetta poistetaan jatkuvasti tai keskeytyvästi tästä polymerointivyöhykkeestä;

e) polymerointivyöhykkeestä poistetaan jatkuvasti kaasuja, jotka puristetaan kokoon ja jäädytetään niiden kierrättämiseksi takaisin polymerointivyöhykkeeseen; ja

f) kaasuvirtaus polymerointivyöhykkeen läpi pidetään jatkuvasti riittävänä petin säilyttämiseksi leijutetussa tilassa, tämän kaasuvirtauksen käsittäessä polymerointivyöhykkeestä poistettujen kaasujen kierrätyksen.

48. Patenttivaatimuksen 47 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polymeeri on polyolefiini.

49. Patenttivaatimuksen 48 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että katalyytti käsittää yhtä tai useampaa metalloseeniyhdistettä.

50. Patenttivaatimuksen 49 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vähintään yksi monomeeri on valittu eteenin, propeenin, buteeni-1:n, isobuteenin, 1,3-butadieenin ja isopreenin joukosta.

51. Patenttivaatimuksen 47 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että nestekomponentti kykenee höyrystymään riittävästi polymerointivyöhykkeen olosuhteissa, paikallisten alueiden, joissa lämpötila on suurempi, lämpötiloissa siten, että se estää olennaisesti suurempien lämpötilojen synnyn.

52. Menetelmä polymeerin tuottamiseksi kahden tai useamman monomeerin välisellä reaktiolla leijupetin käsittävässä reaktioastiassa, johon kuuluva polymerointivyöhyke sisältää kasvavista polymeerihiukkasista muodostuvan petin, t u n n e t t u siitä, että tämä menetelmä käsittää vaiheet, joissa:

a) kahta tai useampaa monomeeria johdetaan jatkuvasti tai keskeytyvästi tähän polymerointivyöhykkeeseen;

b) vähintään yhtä polymerointikatalyyttia johdetaan jatkuvasti tai keskeytyvästi tähän polymerointivyöhykkeeseen;

c) huolta pidetään siitä, että polymerointivyöhykkeessä on läsnä vähintään yhtä nestekomponenttia, joka kykenee sorboitumaan kasvavien polymeerihiukkasten pinnalle ja vaikuttamaan vähintään yhden monomeerin sisältymisnopeuteen vähintään yhteen muuhun monomeeriin verrattuna;

d) polymeerituotetta poistetaan jatkuvasti tai keskeytyvästi tästä polymerointivyöhykkeestä;

e) polymerointivyöhykkeestä poistetaan jatkuvasti kaasuja, jotka puristetaan kokoon ja jäähdytetään niiden kierrättämiseksi takaisin polymerointivyöhykkeeseen; ja

f) kaasuvirtaus polymerointivyöhykkeen läpi pidetään jatkuvas-

ti riittävänä petin säilyttämiseksi leijutetussa tilassa, tämän kaasuvirtauksen käsittäessä polymerointivyöhykkeestä poistettujen kaasujen kierrätyksen.

53. Patenttivaatimuksen 52 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että sekapolymeeri on olefiinien sekapolymeeri.

54. Patenttivaatimuksen 53 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vähintään yksi monomeeri on valittu eteenin, propeenin, buteeni-1:n, isobuteenin, ja isopreenin joukosta.

55. Patenttivaatimuksen 54 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vähintään yksi monomeeri on pääasiassa nestemäistä polymerointivyöhykkeen olosuhteissa ja vähintään yksi monomeeri on pääasiassa kaasumaista polymerointivyöhykkeen olosuhteissa.

56. Patenttivaatimuksen 55 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polymerointivyöhykkeessä on läsnä nestettä, joka voi sekoittua tähän vähintään yhteen nestemäiseen monomeeriin.

57. Patenttivaatimuksen 56 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että eteeni on eräs monomeeri ja vähintään yhdessä muussa monomeerissa on reaktiivinen olefiinisidos ja 3-36 hiiliatomia.

58. Patenttivaatimuksen 57 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että muu monomeeri on propeenin.

59. Patenttivaatimuksen 57 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että muu monomeeri on esipolymeeri.

60. Menetelmä polymeerin tuottamiseksi yhden tai useamman monomeerin välisellä reaktiolla leijupetin käsittävässä reaktioastias-
sassa, johon kuuluva polymerointivyöhyke sisältää kasvavista polymeerihiukkasista muodostuvan petin, t u n n e t t u siitä, että tämä menetelmä käsittää vaiheet, joissa:

a) yhtä tai useampaa monomeeria johdetaan jatkuvasti tai keskeytyvästi tähän polymerointivyöhykkeeseen;

b) vähintään yhtä polymerointikatalyyttia johdetaan jatkuvasti tai keskeytyvästi tähän polymerointivyöhykkeeseen, tämän polymerointikatalyytin ollessa ioneihin tai vapaisiin radikaaleihin perustuvaa katalyyttia;

c) huolta pidetään siitä, että polymerointivyöhykkeessä on läsnä vähintään yhtä nestekomponenttia, jota on kosketuksessa katalyytin kanssa määränä, joka riittää siihen, että katalyytti voi saada aikaan polymeroitumisen;

d) polymeerituotetta poistetaan jatkuvasti tai keskeytyvästi tästä polymerointivyöhykkeestä;

e) polymerointivyöhykkeestä poistetaan jatkuvasti kaasuja, jotka puristetaan kokoon niiden kierrättämiseksi takaisin polymerointivyöhykkeeseen; ja

f) kaasuvirtaus polymerointivyöhykkeen läpi pidetään jatkuvasti riittävänä petin säilyttämiseksi leijutetussa tilassa, tämän kaasuvirtauksen käsittäessä polymerointivyöhykkeestä poistettujen kaasujen kierrätyksen.

61. Menetelmä polymeerin tuottamiseksi yhden tai useamman monomeerin välisellä reaktiolla leijupetin käsittävässä reaktioastiassa, johon kuuluva polymerointivyöhyke sisältää kasvavista polymeerihiukkasista muodostuvan petin, t u n n e t t u siitä, että tämä menetelmä käsittää vaiheet, joissa:

a) yhtä tai useampaa monomeeria johdetaan jatkuvasti tai keskeytyvästi tähän polymerointivyöhykkeeseen;

b) vähintään yhtä polymerointikatalyyttia johdetaan jatkuvasti tai keskeytyvästi tähän polymerointivyöhykkeeseen;

c) huolta pidetään siitä, että polymerointivyöhykkeessä on läsnä vähintään yhtä nestekomponenttia määränä, joka riittää nostamaan petin tiheyden suuremmaksi kuin tiheys, johon päästään muuten samankaltaisessa prosessissa, jossa kuitenkin nestekomponentti on korvattu inertillä, lauhtumattomalla kaasulla;

d) polymeerituotetta poistetaan jatkuvasti tai keskeytyvästi tästä polymerointivyöhykkeestä;

e) polymerointivyöhykkeestä poistetaan jatkuvasti kaasuja, jotka puristetaan kokoon ja jäähdytetään niiden kierrättämiseksi takaisin polymerointivyöhykkeeseen; ja

f) kaasuvirtaus polymerointivyöhykkeen läpi pidetään jatkuvasti riittävänä petin säilyttämiseksi leijutetussa tilassa, tämän kaasuvirtauksen käsittäessä polymerointivyöhykkeestä poistettujen kaasujen kierrätyksen.

62. Patenttivaatimuksen 61 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että nestekomponenttia on läsnä sellainen määrä, että petin tiheys suurenee vähintään 10 % arvon 1,0 ja FBD_S väliinseen erotukseen nähden, missä FBD_S on petin tiheys, johon päästään käyttämällä inerttiä, lauhtumatonta kaasua nestekomponentin sijasta.

63. Patenttivaatimuksen 62 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että nestekomponenttia on läsnä sellainen määrä, että petin tiheys suurenee vähintään 20 % arvon 1,0 ja FBD_S väliinseen erotukseen nähden, missä FBD_S on petin tiheys, johon päästään käyttämällä inerttiä, lauhtumatonta kaasua nestekomponentin sijasta.

64. Patenttivaatimuksen 62 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että olennaisesti koko polymerointivyöhykkeessä läsnä

oleva nestekomponentti on absorboitunut tai sorboitunut poly-
meerihiukkasten sisään tai niiden pinnalle.

65. Patenttivaatimuksen 62 mukainen menetelmä, t u n n e t t u
siitä, että polymeeri on polyolefiini ja se on valmistettu
eksotermisellä reaktiolla.

66. Patenttivaatimuksen 63 mukainen menetelmä, t u n n e t t u
siitä, että vähintään yksi monomeeri on valittu eteenin, pro-
peenin, buteeni-1:n, isobuteenin, 1,3-butadienin ja isopree-
nin joukosta.

