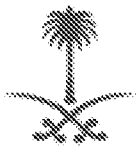
الهيئة السعودية للملكية الفكرية
Saudi Authority for Intellectual Property



المملكة العربية السعودية
Kingdom of Saudi Arabia

براءة اختراع

إن الرئيس التنفيذي للهيئة السعودية للملكية الفكرية و بموجب أحكام نظام براءات الإختراع و التصميمات التخطيطية للدارات المتكاملة و الأصناف النباتية و النماذج الصناعية الصادر بالمرسوم الملكي الكريم رقم م/27 وتاريخ 1425/05/29هـ و المعدل بقرار مجلس الوزراء رقم 536 و تاريخ 1439/10/19هـ ، و لائحته التنفيذية.
يقرر منح :

دبليو. ار. جراس اند كو - كون.
W.R. Grace & Co. - Conn.

براءة اختراع رقم : SA 12259

بتاريخ : 1444/07/16 هـ
الموافق : 2023/02/07 م

عن الإختراع المسمى :

عملية تطهير لجسيمات البوليمر

Process for Polymer Particle Purging

وفق ما هو موضح في وصف الاختراع المرفق، ولمالك البراءة الحق في الانتفاع بكامل الحقوق النظامية في المملكة العربية السعودية خلال فترة سريان الحماية.

الرئيس التنفيذي

د. عبدالعزيز بن محمد السويلم

الهيئة السعودية للملكية الفكرية
Saudi Authority for Intellectual Property

[19] **الهيئة السعودية للملكية الفكرية**
[11] **رقم البراءة:** SA 12259 B1

[12] **براءة اختراع**

[45] **تاريخ المنح:** 1444/07/16 هـ
الموافق: 2023/02/07 م

[21] رقم الطلب: 519401303
[22] تاريخ دخول المرحلة الوطنية: 1440/07/06 هـ
الموافق: 2019/03/13 م
[30] بيانات الأسبقية:
62/395,636 US 2016/09/16 م
[72] اسم المخترع: فان اجموند جان دبليو ، جواد جيفيرى دى ، كارتو جون كيه ، شيسمار دانيال جا
[73] مالك البراءة: دبليو. ار. جراس اند كو – كون
عنوانه: 7500 جراس درايف، كولومبيا، ماريلاند 21044، الولايات المتحدة الامريكية
جنسيته: امريكية
[74] الوكيل: تركي عبد الكريم عبد الرزاق العليوي

[86] رقم الطلب الدولي: PCT/US2017/050912
تاريخ إيداع الطلب الدولي: 2017/09/11 م
[87] رقم النشر الدولي: WO/2018/052836
تاريخ النشر الدولي: 2018/03/22 م
[51] التصنيف الدولي(IPC[8]):
B01J 008/018, B01J 008/038
C08F 002/001, B01J 008/022
[56] المراجع:
US 2008052058, US 6262190
US 2016108221, US 3770714
US 5548042, WO 2015081251
US 2014171602

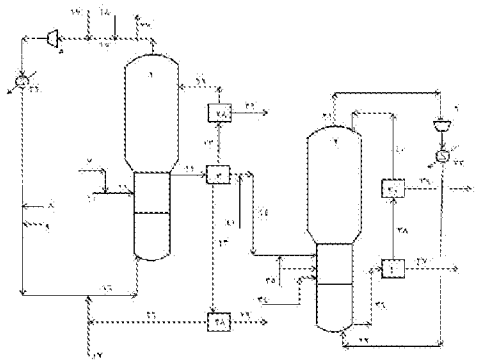
الفاحص: عبدالرحمن محمد الفيفي

[54] اسم الاختراع: عملية تطهير لجسيمات البوليمر

Process for Polymer Particle Purging

[57] الملخص: يتعلق الاختراع الحالي بعملية تتألف من بلمرة مونومرات الأوليفين olefin monomers ومونومرات مشتركة comonomers اختيارية في وعاء مفاعل reactor vessel أول، ومن ثم يتكون تيار منتج خام مكون من مواد صلبة مبلمرة polymerized solids ومونومر غير متفاعل unreacted monomer ومونومر مشترك comonomer اختياري ومواد صلبة مبلمرة polymerized solids مكونة من بوليمر الأوليفين olefin polymer ومركبات عضوية متطايرة volatile organic compounds (VOC) ونظام محفز catalyst system. ثم تُلامَس المواد الصلبة المبلمرة بمثبط محفز catalyst poison مختار من أول أكسيد الكربون carbon monoxide أو ثاني أكسيد الكربون carbon dioxide أو الأكسجين oxygen أو الماء أو الكحوليات alcohols أو الأمينات amines أو خلائط منها، ليتم تشكيل تيار مخمَّل. يتم الحفاظ على التيار المخمَّل passivated stream في حالة مستحثَّة داخل مفاعل reactor ثانٍ. ثم يُلامَس التيار المخمَّل داخل المفاعل الثاني بغاز دوّار يشتمل على مونومر غير متفاعل مدة زمن المكوث residence time، مما يقلل من تركيز المركبات العضوية المتطايرة في المواد الصلبة المبلمرة بنسبة 10٪ على الأقل من الوزن مقارنة بنسبتها قبل دخول المفاعل الثاني، ومن ثم تكوين تيار مواد صلبة نقية من بوليمرات الأوليفين. الشكل (1)

عدد عناصر الحماية (22)، عدد الأشكال (2)



عملية تطهير لجسيمات البوليمر

Process for Polymer Particle Purging

الوصف الكامل

خلفية الاختراع

يتعلق الاختراع بالتطهير الفعال لجسيمات البوليمرات polymer particles. وبشكل أكثر تحديدًا، يتعلق الاختراع بإزالة المركبات العضوية المتطايرة volatile organic compounds (VOC) من جسيمات بوليمر الأوليفين olefin polymer particles في مفاعل غازي المرحلة لطبقة مميعة fluidized bed gas-phase reactor.

يتميز دور المواد البلاستيكية plastics في الحياة اليومية للمستهلكين في العصر الحديث بأنه دور شامل. فحضورها ثابت في جميع الأنشطة تقريبًا مثل صناعة زجاجات البولي إيثيلين polyethylene bottles المستخدمة في تعبئة الحليب وصناعة أوعية البولي بروبيلين polypropylene(PP) والرقائق المستخدمة في تخزين الطعام والحفاظ عليه طازجًا أو البولي بيوتين polybutene المستخدم في صناعة موانع التسرب القابلة للتقشير peelable seals المستخدمة في التعبئة والتغليف وصناعة المواد اللاصقة المذابة بالحرارة hot-melt adhesives. لطالما جرى تطوير عمليات الإنتاج وأنظمة المحفز catalyst systems لإنتاج مجموعة متنوعة من درجات البلاستيك اللازمة لتلبية الاحتياجات التجارية المختلفة. ومع ذلك، وعلى الرغم من التطورات العديدة التي شهدها إنتاج مواد بوليمرات الأوليفين olefin polymer materials، فإن الشوائب كالمركبات العضوية المتطايرة قد تصاحب إنتاج البوليمر polymer. تُنتَج هذه الشوائب كجزء من عملية تصنيع البوليمر polymer manufacturing process، وقد تؤثر مستويات أعلى منها على جودة المنتج والقدرة على معالجة البوليمر بشكل فعال وعناصر التحكم البيئية. وللأسف، من الصعب أو المكلف الحد من هذه الشوائب في المنتج النهائي باستخدام الوسائل التقليدية.

كانت الجهود جارية لتطوير عمليات محسنة لإزالة الشوائب في تيار البوليمر polymer stream. وقد تجسدت هذه الجهود في استخدام أوعية تطهير purging vessels مخصصة، يُستخدم فيها البخار لتخميل المحفز داخل جزيئات البوليمر polymer particles والغاز الخامل inert gas لتطهير المواد البوليمرية polymeric material من المونومر monomer. تشمل الأمثلة على هذه الأنظمة براءات الاختراع الأمريكية أرقام 4332933 و4372758 و4758654 و5703203 و7786254؛ والنشرات الدولية أرقام 13843/93 و 65953/00و 199906595 و 2008/

080782ونشرتي طلبات براءات الاختراع الأمريكية 2008005058 و 0052058/2008؛ وبراءة الاختراع الأوروبية رقم 2370478. ومع ذلك، هناك حاجة مستمرة للعمليات التي تحد من شوائب البوليمرات. وقد ظهر بشكل غير متوقع أنه من خلال معالجة البوليمر في مفاعل غازي المرحلة لطبقة مميعة fluidized bed gas phase reactor مع تيار غازي دوّار circulating gas stream يحتوي على مونومر غير متفاعل unreacted monomer، يمكن إجراء عملية إزالة محسنة للشوائب. تعزز الاستفادة من قدرة المفاعل الخامل كوعاء للتطهير purging vessel مرونة العملية، ومن المحتمل أن تتيح تصميم/استخدام أوعية تطهير أصغر.

يكشف الطلب الأمريكي رقم 1أ2016108221 عن عملية بلمرة polymerization باستخدام مفاعلين على الأقل، صياغة محفز بموقع single-site catalyst formulation واحدة على الأقل وصياغة محفز غير متجانسة heterogeneous catalyst formulation واحدة على الأقل.

تتعلق براءة الاختراع الأمريكية رقم أ5548042 بعملية للإنتاج متعدد المراحل لبولي بروبيلين حيث بها يتم حفظ نشاط المحفز من مرحلة إلى مرحلة.

يتعلق الطلب الدولي رقم 1أ20150812511 ببوليمرات مشتركة تؤثر على بروبيلين propylene impact copolymers، وبتحديد أكثر بعملية لإنتاج بوليمرات مشتركة تؤثر على بروبيلين.

يتعلق الطلب الأمريكي رقم 1أ2014171602 بصفة عامة بإنتاج بولي إيثيلين و، بتحديد أكثر بحجم جسيم بولي إيثيلين polyethylene particle size في عملية بنظام مفاعل بلمرة بولي إيثيلين polyethylene polymerization reactor system به اثنين أو أكثر من مفاعلات البلمرة.

تتعلق براءة الاختراع الأمريكية رقم 6262190 بعمليات وجهاز لتشغيل عمليات بلمرة بطبقة متميعة fluidized bed polymerization بطور غازي عند ارتفاعات طبقة منخفضة في وعاء البلمرة polymerization vessel في حين تحفظ تميع طبقة ملائم.

الوصف العام للاختراع

في أحد النماذج التطبيقية، يتعلق الكشف عن موضوع البحث الحالي بعملية تتضمن ما يلي: بلمرة مونومرات الأوليفين olefin monomers ومونومرات مشتركة comonomers اختيارية في وعاء مفاعل reactor vessel أول، ومن ثم تكوين تيار منتج خام raw product stream مكون من مواد صلبة مبلمرة polymerized solids ومونومر غير متفاعل ومونومر مشترك اختياري ومواد صلبة مبلمرة مكونة من بوليمر الأوليفين olefin polymer والمركبات العضوية المتطايرة ونظام المحفز catalyst

system. ثم تُلامَس المواد الصلبة المبلمرة بمثبط محفز مختار من أول أكسيد الكربون carbon monoxide أو ثاني أكسيد الكربون carbon dioxide (CO_2) أو الأكسجين oxygen أو الماء water (H_2O) أو الكحوليات alcohols أو الأمينات amines أو خلائط منها، ليتم تشكيل تيار مخمَّل passivated stream. ويتم الحفاظ على التيار المخمَّل في حالة مميعة fluidized state داخل مفاعل ثانٍ. ثم يُلامَس التيار المخمَّل داخل المفاعل الثاني بغاز دوّار يشتمل على مونومر غير متفاعل مدة زمن المكوث، مما يقلل من تركيز المركبات العضوية المتطايرة في المواد الصلبة المبلمرة بنسبة 10٪ على الأقل من الوزن مقارنة بنسبتها قبل دخول المفاعل الثاني، ومن ثم تكوين تيار مواد صلبة نقية من بوليمرات الأوليفين purified olefin polymer solids stream.

في نموذج تطبيقي آخر، يتعلق موضوع البحث للكشف الحالي ببوليمر ناتج عن العملية المذكورة أعلاه.

وفي نموذج تطبيقي آخر، يتعلق موضوع البحث للكشف الحالي بعملية تتضمن ما يلي: بلمرة مونومرات الأوليفين والمونومرات المشتركة الاختيارية في نظام مفاعلين مكون من مفاعل أول ومفاعل ثان، حيث يتم توجيه ناتج بلمرة المفاعل الأول إلى المفاعل الثاني حيث يتم مزجه مع ناتج بلمرة المفاعل الثاني، ومن ثم تكوين تيار منتج خام مكون من مواد صلبة مبلمرة ومونومر غير متفاعل ومونومر مشترك اختياري ومواد صلبة مبلمرة تتكون من بوليمر الأوليفين والمركبات العضوية المتطايرة ونظام محفز. ثم يوجَّه المنتج الخام إلى مستودع تخزين، ومن ثم يتم تشكيل تيار مواد صلبة مبلمرة مخزَّن. وتوقَف البلمرة في المفاعل الثاني، وتوجَّه إليه المواد الصلبة المبلمرة المخزَّنة. ثم تلامَس المواد الصلبة المبلمرة المخزَّنة بمثبط محفز catalyst poison مختار من أول أكسيد الكربون أو ثاني أكسيد الكربون أو الأكسجين أو الماء أو الكحوليات أو الأمينات أو خلائط منها، ليتم تشكيل تيار مخمَّل. ويُحفَظ التيار المخمَّل في حالة مميَّعة داخل مفاعل ثانٍ، وفي النهاية يُلامَس التيار المخمَّل في المفاعل الثاني بغاز دوّار circulating gas يشتمل على مونومر غير متفاعل مدة زمن المكوث residence time، مما يقلل من تركيز المركبات العضوية المتطايرة في المواد الصلبة المبلمرة بنسبة 10٪ على الأقل من الوزن مقارنة بنسبتها قبل دخول المفاعل الثاني، ومن ثم يتكون تيار مواد صلبة نقية من بوليمرات الأوليفين.

وفي أحد النماذج التطبيقية الأخرى أيضًا، يتعلق موضوع البحث للكشف الحالي بعملية تتضمن بلمرة مونومرات الأوليفين ومونومرات مشتركة اختيارية في وعاء مفاعل أول، ومن ثم يتم تكوين تيار منتج خام مكون من مواد صلبة مبلمرة ومونومر غير متفاعل ومونومر مشترك اختياري ومواد صلبة مبلمرة

مكونة من بوليمر الأوليفين ومركبات عضوية متطايرة ونظام المحفز. ثم تُلامَس المواد الصلبة المبلمرة بمثبط محفز مختار من أول أكسيد الكربون أو ثاني أكسيد الكربون أو الأكسجين أو الماء أو الكحوليات أو الأمينات أو خلائط منها، ليتم تشكيل تيار مخمَّل. ويُحفَظ التيار المخمَّل في حالة مُستحثَّة داخل مفاعل ثانٍ لطبقة مميعة مع غاز دوّار يشتمل على مونومر غير متفاعل مدة زمن المكوث، مما يقلل من تركيز المركبات العضوية المتطايرة في المواد الصلبة المبلمرة بنسبة 10٪ على الأقل من الوزن مقارنة بنسبتها قبل دخول المفاعل الثاني، ومن ثم يتم تكوين تيار مواد صلبة نقية لبوليمرات الأوليفين.

شرح مختصر للرسومات

سيُفهَم الاختراع بالكامل من الوصف التفصيلي التالي، الذي يتم في ضوء الرسومات المصاحبة له، حيث:

يوضح الشكل 1 عملية إنتاج بولي أوليفين polyolefin production process تقليدية تتضمن مفاعلين reactors متسلسلين يتدفق فيهما منتج البوليمر polymer product من مفاعل أول إلى مفاعل ثانٍ، حيث تحدث بلمرة الأوليفين olefin polymerization الإضافية.

يوضح الشكل 2 مفاعلي بلمرة أوليفين olefin polymerization reactors تم تكوينهما تسلسليًا كما في الشكل 1، حيث يتدفق منتج البلمرة من المفاعل الأول إلى المفاعل الثاني الذي تُزال فيه الشوائب.

الوصف التفصيلي:

يتعلق موضوع البحث للمواصفات الحالية بعملية تطهير purging process ذات درجة حرارة عالية مميعة لتقليل أو إزالة المركبات العضوية المتطايرة الناتجة أثناء إنتاج المواد البوليمرية polymeric material.

المركبات العضوية المتطايرة

لغرض هذه المواصفات، يعني مصطلح المركبات العضوية المتطايرة إجمالي الهيدروكربونات hydrocarbons التي يتراوح عدد ذرات الكربون بها بين 7 إلى 12 والتي تشمل قليلات الوحدات للمواد ثنائية الكربون وثلاثية الكربون كما تم قياسها بواسطة تقنية قياس المركبات العضوية المتطايرة وتشمل جميع الأيزومرات المستخلصة بين حدّي الهيدروكربونات hydrocarbon التي تحتوي على ذرات كربون يتراوح عددها بين 7 إلى 12 باستخدام عمود استشراب غاز Gas chromatography column (GC) وظروف كما موضح أدناه.

البوليمرات المعالَجة Treated Polymers

تشمل البوليمرات التي يمكن معالجتها من خلال العملية ذات المواصفات الحالية البوليمرات أحادية الأوليفين 1-olefin polymers مثل البولي بروبيلين والبولي إيثيلين والبولي بيوتين؛ والبولي ستيرين polystyrene والبولي أيزوبرين polyisoprene والبولي بوتادين polybutadiene ومطاط الستايرين بوادين styrene-butadiene rubber (SBR) والبوليمرات الخاصة بها والبوليمرات المشتركة مع البوتيل butyl والأيزوبرين isoprene والنيتريل nitriles والديينات dienes والستايرينات styrenes والكربونات carbonates والأيزوسيانات isocyanates وكلوريد الفينيل vinyl chlorides وخلائط منها. عندما يكون البوليمر عبارة عن بولي بروبيلين، فإنه يفضل أن يتضمن العملية بوليمرات بولي بروبيلين متماثلة propylene homopolymers وبوليمرات مشتركة من البروبيلين propylene مع إيثيلين ethylene أو أوليفينات ألفا alpha-olefins بها من 4 إلى 10 ذرات كربون والبوليمرات الثلاثية terpolymers للبروبيلين مع الأوليفينات ذات ذرتي الكربون والأوليفينات olefins التي بها من 4 إلى 8 ذرات كربون. عندما يكون البوليمر هو البولي إيثيلين polyethylene، فإنه يفضل أن يتضمن بوليمرات إيثيلين متجانسة ethylene homopolymersوبوليمرات مشتركة أو بوليمرات ثلاثية للإيثيلين مع أوليفينات ألفا alpha-olefins بها من 3 إلى 10 ذرات كربون. وعندما يكون البوليمر هو البولي بيوتين، فإنه يفضل أن يتضمن بوليمرات متجانسة أحادية البيوتين butene-1 homopolymers وبوليمرات مشتركة أحادية البيوتين butene-1 copolymers أو بوليمرات ثلاثية مع أوليفينات ألفا بها من 5 إلى 8 ذرات كربون أو بها من 2 إلى 3 ذرات كربون. ويُفضل أن تشتمل البوليمرات التي تُعالَج بواسطة العملية على البولي بروبيلين والبولي إيثيلين والبولي بيوتين أو خلائط منها. ويفضل أكثر أن تكون البوليمرات عبارة عن بولي بروبيلين.

أنظمة المحفزات Catalyst Systems

تُنتَج البوليمرات المذكورة أعلاه في عمليات البلمرة polymerization processes، ومع استمرار تفاعل البلمرة، يتشكل البوليمر حول جسيمات المحفز، بحيث يصبح جسيم المحفز جزءًا من البوليمر نفسه. وهكذا، يظل نظام المحفز المستخدم في العملية الحالية نشطًا داخل البوليمر عند انتقال البوليمر من المفاعل الأول إلى المفاعل الثاني، ويمكن أن يتفاعل مع المونومر غير المتفاعل والمونومر المشترك في المفاعل الثاني.

ومن المفضل أن تكون أنظمة المحفز المستخدمة في العملية الحالية محفزات بلمرة الأوليفين olefin polymerization catalysts. وبشكل أكثر تفضيلاً، يمكن أن تشتمل محفزات بلمرة الأوليفين على المحفزات التي تحتوي على أملاح معدنية انتقالية للفلزات transition metal salts من المجموعات 4 إلى 7، وألكيل فلزي من فلز أساسي من المجموعات 1إلى 3 كمحفز مشترك، والمعروف باسم محفزات تسيغلر ناتا Ziegler Natta catalyst. يمكن أيضًا استخدام محفزات فيليبس Phillips catalysts، الناتجة عن تشريب أكسيد الكروم السداسي Chromium trioxide (CrO_3) على ثاني أكسيد السيليكون silicon dioxide (SiO_2)، بالإضافة إلى محفزات الموقع الواحد، مثل الميتالوسينات metallocenes والمحفزات الفلزية الانتقالية transition metal catalysts المتأخرة. ويفضل استخدام محفز واحد. والأفضل أن يكون المحفز المستخدم عبارة عن محفز تسيغلر ناتا غير المتجانس الذي يحتوي على دعم محفز صلب غير عضوي inorganic solid catalyst support ومانح (مانحي) إلكترونات داخلية internal electron donor(s) اختيارية مثل السكسينات succinates وثنائيات الإيثر diethers والفثالات phthalates وثنائيات الإستر العطرية للفينيلين phenylene aromatic diesters المبدل والبنزوات benzoates ومانح إلكترون خارجي external electron donor ومحفز مشترك لألومنيوم ألكيل alkyl aluminum co-catalyst. وعادة ما يشار إلى الجمع بين الدعم ومانح الإلكترون الداخلي كمحفز داعم. وبصورة أكثر تفضيلاً، يكون المحفز المشترك لألومنيوم الألكيل alkyl aluminum co-catalyst هو الألومنيوم ثلاثي الإيثيل tri-ethyl aluminum (TEAL). يمكن دمج المحفز الداعم ومانح الإلكترون الخارجي والمحفز المشترك في المفاعل لتشكيل المحفز النشط، أو يمكن أن تتم بلمرة المحفز الداعم أو تنشيطه مسبقًا. ويفضل ألا يشتمل نظام المحفز على أنظمة محفزات تحتوي على خلائط من مواد صلبة لجسيمائيات محفزين اثنين مختلفين أو أكثر حيث توجد المراكز النشطة على نفس الدعامة. ويشمل ذلك ما يسمى بالمحفزات ثنائية المعادن bimetallic catalysts التي تحتوي على مركبين فلزيين انتقاليين transition metal compounds، على سبيل المثال، مركب سيكلو بنتادينيل cyclopentadienyl complex لفلز انتقالي ومشتق غير ميتالوسيني لفلز انتقالي أو أنظمة تعتمد على محفز الميتالوسين/الكروم metallocene/chromium catalyst. وللمراكز النشطة في هذه الأنظمة استجابات مختلفة لمثبطات المحفزات catalytic inhibitors (المثبطات)، مثل الماء أو ثاني أكسيد الكربون، التي قد تتطلب انتقاءً دقيقًا لأساليب تخميل المحفز في المفاعل الثاني.

عملية تطهير البوليمرات Polymer Purging Process

تشمل عمليات البلمرة الحديثة التي تنتج مجموعة كاملة من منتجات البولي بروبيلين مفاعلات متعددة في العادة. وعلى الرغم من أن مفاعلاً واحدًا مناسب للبوليمرات المتجانسة، فإن هناك حاجة إلى مفاعلات إضافية من أجل تصنيع مكون الإيثيلين-البروبيلين-المطاط ethylene-propylene-rubber (EPR) المطاطي في البوليمرات المشتركة المتأثرة بالبولي بروبيلين polypropylene impact copolymers (ICP). تستخدم المفاعلات المتعددة (2 أو 3 أو 4) أيضًا في البوليمرات المشتركة ثنائية الوضع ومتعددة الأوضاع ومركب عشوائي مزدوج ومصفوفة البوليمرات المشتركة المتأثرة بالبولي بروبيلين ثنائية الوضع، وللبوليمرات المشتركة المتأثرة البولي بروبيلين التي تحتوي على أنواع متعددة من مكونات الإيثيلين-البروبيلين-المطاط (على سبيل المثال، مكونات الإيثيلين-البروبيلين-المطاط ذات محتوى المونومرات المشتركة المختلفة و/أو وزن جزيئي مختلف). المفاعلات المستخدمة لعنصر مكونات الإيثيلين-البروبيلين-المطاط في البوليمرات المشتركة المتأثرة بالبولي بروبيلين هي مفاعلات غازية المرحلة gas phase reactors في معظم العمليات. وعندما تُستَخدم خطوط المفاعلات المتعددة من أجل البوليمرات المتجانسة البسيطة (أحادية الوضع)، فإن المفاعلات التالية للمفاعل الأول غالبًا ما يتم تجاوزها. وتتمثل العملية المبتكرة موضوع هذه المواصفات في إعادة توظيف المفاعلات غازية المرحلة لتطهير المركبات العضوية المتطايرة من البولي بروبيلين مع الاستمرار في استخدام المونومر كوسيط (غاز) للتأين والتطهير، ولكن دون حدوث مزيد من البلمرة.

وفي عملية تطهير البوليمرات، يُنقَل البوليمر الناتج في مفاعل أو مفاعلات، إلى جانب المواد العضوية المتطايرة، إلى مفاعل تُفصَل فيه المواد غير المرغوب فيها من البوليمر. ويمكن أن يحتوي نظام المفاعل هذا على مفاعلي بوليمرات polymer reactors متصلين بشكل تسلسلي، حيث ينتج المفاعل الأول منتج البوليمر، ويُستَخدم المفاعل الثاني لتطهير الشوائب من منتج البوليمر. فعلى سبيل المثال، يُصنع بوليمر البروبيلين المتجانس propylene homopolymer في مفاعل أول في أعلى سلسلة المفاعلات. ثم يُنقَل البوليمر المتجانس، جنبًا إلى جنب مع المركبات العضوية المتطايرة مباشرة إلى مفاعل ثان حيث تُفصَل المركبات العضوية المتطايرة من بوليمر الأوليفين. لغرض هذه المواصفات، ما لم يلاحظ خلاف ذلك، يشير المصطلح "المفاعل الأول" إلى المفاعل الذي ينتج المادة البوليمرية polymeric material التي ستُعالَج في المفاعل الثاني لإزالة المركب العضوي المتطاير. وسوف يدرك أحد المتخصصين في المجال أنه يمكن استخدام المفاعل الأول

بمفرده أو كمفاعل نهائي في سلسلة من مفاعل واحد أو مفاعلين اثنين أو ثلاثة أو أربعة مفاعلات أو أكثر ينتج عنها منتج بوليمري متعدد المفاعلات، كما هو موصوف أعلاه لإنتاج -على سبيل المثال- بوليمرات المشتركة المتأثرة بالبولي بروبيلين أو الإيثيلين-البروبيلين-المطاط متبوعًا بالمفاعل الإضافي للتطهير. ويُفضل أن يحتوي نظام المفاعل على إجمالي مفاعلين إلى أربعة مفاعلات حيث يعمل أحد المفاعلات كمفاعل تطهير purging reactor.

ولأغراض هذه المواصفات، يعني مصطلح "المفاعل الثاني"، ما لم يذكر خلاف ذلك، المفاعل الذي يستلم ناتج المفاعل الأول. وكما نوقش أعلاه، يفضل أن يكون المفاعل الثاني مفاعلاً يُستخدَم عادة ضمن سلسلة مفاعلات بلمرة تكون خاملة مؤقتًا ومخصصة لتطهير البوليمر. وعند اكتمال عملية تطهير البوليمرات polymer purging operation، يمكن إعادة المفاعل الخامل إلى إجراء عمليات البلمرة.

يمكن أن تكون أوعية المفاعلين reactor vessels الأول والثاني في شكل أي وعاء مفاعل يُستخدم عادة في بلمرة الأوليفينات olefins؛ على سبيل المثال، مفاعل غازي المرحلة بطبقة مميّعة fluidized bed gas phase reactor أو مفاعل حلقي loop reactor أو مفاعل بطبقة محرَّك عموديًا vertical stirred bed reactor أو مفاعلات غازية المرحلة محرَّكة stirred gas phase reactors أفقيًا أو عموديًا أو مفاعلات محرَّكة متعددة المراكز multizone circulating reactors أو مفاعلات معقمة محرَّكة stirred autoclave reactors. ويفضل أن تكون أوعية المفاعلين الأول والثاني عبارة عن مفاعل غازي المرحلة بطبقة مميَّعة.

وبالتناوب، يمكن تشغيل نظام مفاعلات مكون من مفاعلين أو ثلاثة أو أربعة مفاعلات أو أكثر في البداية في سلسلة لإنتاج منتج بوليمر متعدد المفاعلات multi-reactor polymer product يتم بعد ذلك نقله إلى حاوية تطهير purge bin تقليدية وتخزينه في مستودع. وبعد اكتمال دورة تصنيع المنتجات متعددة المفاعلات، يتم تبديل نظام مفاعل البلمرة polymerization reactor system إلى نظام يحتوي على مفاعل خامل idle reactor. وبعد ذلك، وأثناء إجراء البلمرة في المفاعل الأول، يمكن استخدام المفاعل الثاني (الخامل) لتطهير الشوائب من المواد المخزنة في المستودع. وفي مثل هذا النظام، من الممكن أيضًا تغذية كل من المادة المخزنة والبوليمر من المفاعل الأول في وقت واحد.

ومن الأفضل أن يُنقَل بوليمر الأوليفين الذي يُنتَج في المفاعل الأول مباشرة إلى مفاعل ثانٍ يتم به تطهير المركبات العضوية المتطايرة والأوليغومرات oligomers من دون تخزين مؤقت في مستودع أو وعاء. يحتوي المنتج الخام الناتج من المفاعل الأول على مواد صلبة مبلمرة ومحفز ومونومر غير متفاعل ومواد صلبة مبلمرة تحتوي على بوليمرات الأوليفين ومواد عضوية متطايرة. وتوجد المركبات العضوية المتطايرة في المواد الصلبة المبلمرة من المفاعل الأول بكمية تتراوح بين 50 إلى 6000 جزء في المليون أو بين 50 إلى 1000 جزء في المليون أو بين 100 إلى 500 جزء في المليون، استنادًا إلى الوزن الكلي للمواد الصلبة المبلمرة.

يُعد المفاعل الثاني هو مفاعل غازي المرحلة gas phase reactor يتم فيه الحفاظ على المواد الصلبة المبلمرة في حالة مُستَحثَّة، حيث يعني مصطلح "الحالة المُستَحثَّة" لأغراض هذه المواصفات أن المواد الصلبة المبلمرة تُحفَظ في حالة حركة نسبية لجدران المفاعل. وفي حالة وجود مفاعل ثان مزود بجهاز للحث أو التحريك، سيتم الحفاظ على الحالة المُستَحثَّة بواسطة جهاز الحث agitation أو التحريك stirring و/أو بالغاز الدوّار. وفي حالة مفاعل بطبقة مميَّعة، يتم الحفاظ على الحالة المُستَحثَّة بواسطة التدفق الصاعد للغاز الدوار في وعاء المفاعل الثاني. ويلامس الغاز الدوار المواد الصلبة المبلمرة، مما يقلل من تركيز المركبات العضوية المتطايرة في المواد الصلبة المبلمرة وينقلها إلى الغاز الدوار. ويتحرك الغاز الدوار بسرعة كبيرة ودرجة حرارة عالية بما فيه الكفاية لإجراء تطهير فعال. وبدلاً من ذلك، يكون وعاء المفاعل الثاني عبارة عن مفاعل غازي المرحلة مستَحثّ أو محرَّك يتم فيه تحريك المواد الصلبة المبلمرة في المفاعل أو حثها للحفاظ على حالة مستحَثَّة. ثم تُلامَس المواد الصلبة المبلمرة مرة أخرى بغاز دوار كما هو موصوف أعلاه لإزالة المركبات العضوية المتطايرة. ويتم الحفاظ على المواد الصلبة المبلمرة في الحالة المستّحثَّة عند درجة حرارة أقل من نقطة انصهار melting point البوليمر، بحيث يمكن أن يحدث النقل الشامل للشوائب من البوليمر إلى الغاز. ويفضل أن تكون درجة حرارة المواد الصلبة المبلمرة والغاز الدوار المستخدم في تسخينها أعلى من درجة حرارة المفاعل الأول، ويفضل أكثر أن تكون عند درجة حرارة تتراوح بين 20 إلى 140 درجة مئوية ويفضل أكثر مما سبق أن تكون عند درجة حرارة تتراوح بين 70 إلى 120 درجة مئوية وأكثر تفضيلاً بين 90 درجة إلى 120 درجة مئوية. ويتراوح ضغط تشغيل المفاعل الثاني بين 0 إلى 3548.7 كيلو باسكال (500 رطل لكل بوصة مربعة)، ويفضل أن يتراوح بي 1480.28 إلى 3548.7 كيلو باسكال (200 إلى 500 رطل لكل بوصة مربعة)

ويفضل أكثر أن يتراوح بين 2169.75 إلى 3548.7 كيلو باسكال (300 إلى 500 رطل لكل بوصة مربعة). تكون السرعة السطحية للغاز الدوار في المفاعل الثاني أكبر من 0.3 م/ث ويفضل أن تكون أكبر من 0.3 م/ث إلى 1 م/ث ويفضل أكثر أن تكون أكبر من 0.3 إلى 0.6 م/ث. وبدلاً من ذلك، يمكن أن تكون السرعة السطحية أكبر من 1.0 م/ث، أي في الوضع السريع للطبقة المميعة. سيتراوح متوسط زمن المكوث في المفاعل الثاني، المعرَّف بأنه وزن طبقة المفاعل reactor bed مقسومًا على معدل الإنتاج الشامل، بين 0.1 ساعة إلى 5 ساعات، ويفضل أن يتراوح بين 0.5 إلى 5.0 ساعات ويفضل أكثر أن يتراوح بين 0.75 ساعة إلى 8.0 ساعات والأكثر تفضيلاً أن يتراوح بين 4 إلى 8 ساعات. ويفضل إزالة المركبات العضوية المتطايرة من المواد الصلبة المبلمرة عن طريق رفع سرعة الغاز السطحية ورفع درجة حرارة الغاز. يحتوي الغاز الدوار المستخدم في تمييع المواد الصلبة على مونومر (مونومرات) غير متفاعل ومركبات عضوية متطايرة ومواد أخرى شديدة التطاير تغلي عند حوالي 50 درجة مئوية أو أقل، وغيرها من الشوائب مثل الميثان methane والهيدروجين hydrogen والنيتروجين nitrogen (N_2) والإيثان ethane والبروبان propane والبيوتان butane والأيزوبنتان isopentane وغيرها من الألكانات alkanes. وبالإضافة إلى ذلك قد يحتوي أيضًا على محفزات مثل الألومنيوم ثلاثي الإيثيل؛ والمواد المانحة الخارجية مثل السيلانات silanes والإسترات esters؛ وعوامل تقييد النشاط activity limiting agents، مثل إسترات الحمض الكربوكسيلية carboxylic acid esters والبولي(جليكولات الألكين) poly(alkene glycols) وإسترات الديول diol esters. ويوجد المونومر (المونومرات) غير المتفاعل في الغاز الدوار في نطاق يتراوح بين 50.0 إلى 99.5٪ حسب الوزن ويفضل أن يكون 70.0 إلى 99.0٪ حسب الوزن والأكثر تفضيلاً أن يكون من 80.0 إلى 99.0٪ حسب الوزن، بناءً على الوزن الكلي للغاز الدوار. وعلى نحو مفضل، يتم اختيار المونومرات غير المتفاعلة من الإيثيلين ethylene والبروبيلين propylene وأوليفينات ألفا التي تحتوي على ذرات كربون من 4 إلى 10 ذرات أو خلائط منها. وعلى نحو أكثر تفضيلاً، يتم اختيار المونومرات غير المتفاعلة unreacted monomers من الإيثيلين أو البروبيلين أو خلائط منها. وأكثر من ذلك تفضيلاً أن تكون المونومرات غير المتفاعلة هي البروبيلين.

يحتوي المنتج النهائي الذي يخرج من المفاعل الثاني كتيار من المواد الصلبة لبوليمرات الأوليفينات المنقّاة purified olefin polymer solids على المواد الصلبة من بوليمرات الأوليفين مع مستوى

منخفض من المركبات العضوية المتطايرة مقارنة بالمواد الصلبة لبوليمرات الأوليفين قبل المعالجة في المفاعل الثاني. بعد المعالجة في المفاعل الثاني، يُخفَض تركيز المركبات العضوية المتطايرة في بوليمر الأوليفين بنسبة لا تقل عن 10٪ حسب الوزن مقارنة بمستوى المركبات العضوية المتطايرة في المواد الصلبة لبوليمرات الأوليفين قبل المعالجة. وعلى نحو مفضل، خُفض تركيز المركبات العضوية المتطايرة بنسبة لا تقل عن 20٪ حسب الوزن. وبدلاً من ذلك، يتراوح مستوى خفض المركبات العضوية المتطايرة في بوليمر الأوليفين من 25.0 إلى 85.0٪ حسب الوزن أو 25.0 إلى 55.0٪ حسب الوزن مقارنة بمستوى المركبات العضوية المتطايرة قبل التطهير. وفي العادة، يتراوح مقدار المركبات العضوية المتطايرة في المواد الصلبة المبلمرة المعالجة بين 10 إلى 1000 جزء في المليون. ومن المفضل أن يتراوح تركيز المركبات العضوية المتطايرة في المواد الصلبة المبلمرة المعالَجة بين 10 إلى 500 جزء في المليون.

وبالإضافة إلى المواد الصلبة لبوليمرات الأوليفين olefin polymer solids، فإن المنتج النهائي يحتوي على كميات مُدخَلة من الغازات الدوارة، كما هو موضح أعلاه. ويمكن إجراء المزيد من المعالجة للمنتج النهائي من خلال فصل المواد الصلبة لبوليمرات الأوليفينات من الغاز الدوار المدخَل لتشكيل تيار منفصل للمواد الصلبة لبوليمرات الأوليفينات وتيار غاز منفصل. وفي خطوة استعادة البخار، يُعالَج تيار الغاز المنفصل لزيادة فصل المونومر غير المتفاعل من المركبات العضوية المتطايرة وغيرها من المواد الغازية الموجودة في تيار الغاز المنفصل، وبالتالي تشكيل تيار أحادي المونومر وتيار تطهير purge stream يحتوي على الجزء المتبقي من تيار الغاز المنفصل.

يمكن معالجة المواد الصلبة في المفاعل الثاني إما بشكل مستمر أو على دفعات. ويمكن أيضًا تخزين المواد الصلبة من المفاعل الأول مؤقتًا في وعاء أو مستودع قبل معالجتها في المفاعل الثاني. وعندما تُخزَّن المواد الصلبة مؤقتًا في الوعاء أو المستودع، يمكن معالجة المواد الصلبة اختياريًا بشكل مبدئي، على سبيل المثال، باستخدام تيار من النيتروجين الرطب أو البخار في حاوية تطهير قبل الوعاء أو المستودع، لتخميل المحفز في المواد الصلبة، قبل توجيهها إلى المفاعل الثاني.

حقن مثبطات المحفزات Catalyst Poisons

يجب ألا تستمر التفاعلات المحفزة catalytic reactions التي تحدث في المفاعل الأول بحرية في المفاعل الثاني. ومع ذلك، ونظرًا لأن المحفز موجود في المواد الصلبة المبلمرة، ويحتفظ بطبيعته

المتفاعلة تجاه المونومر غير المتفاعل، فمن الضروري حقن مثبط المحفز في المفاعل الثاني لتثبيط تفاعلات البلمرة المتبقية التي تؤدي إلى تكوين المركبات العضوية المتطايرة أو شوائب أخرى. يُحقَن مثبط المحفز بمعدل كافٍ لتقليل تفاعل البلمرة أو إنهائه. ومن الأفضل أن يُحقَن مثبط المحفز الكافي لإنهاء تفاعل البلمرة. ولغرض هذه المواصفات، يعني المصطلح "إنهاء" تفاعل البلمرة أن يضاف المثبط بالكمية المطلوبة على الأقل لتثبيط المحفز والمحفز المشترك، إن وجد، بصورة كبيرة بحيث لا يكون هناك نشاط بلمرة. وعلى نحو مفضل، عندما يكون مطلوبًا إنهاء تفاعل البلمرة بشكل كبير، يتم استخدام المثبط بكمية مماثلة لكمية القياس التكافؤية لإلغاء تنشيط المحفز والمحفز المشترك أو تزيد عنها، على سبيل المثال، في نطاق يتراوح بين 0.5 إلى حوالي 50 ضعف الكمية التكافؤية المستخدمة المطلوبة. عند استخدام محفز مشترك، يُفضل أن يضاف المحفز عند نسبة مولية للمثبط/المحفز المشترك تُقدر بحوالي 0.5 على الأقل ويفضل أكثر أن تكون النسبة من 0.5 إلى 50 ويُفضل أكثر من هذا أن تكون من 1.0 إلى 40.0 والأكثر تفضيلاً أن تكون من 3.0 إلى 30.0. وتشمل الأمثلة على المثبط أول أكسيد الكربون أو الماء أو الأكسجين أو الكحولات أو الأمينات أو ثاني أكسيد الكربون. ويفضل أن يكون المثبط أول أكسيد الكربون أو ثاني أكسيد الكربون. وفي العادة، يُحقَن مثبط المحفز في خط التغذية الذي يوجه المواد الصلبة المبلمرة إلى المفاعل الثاني بعد الخروج من المفاعل الأول. وبدلاً من ذلك، يمكن حقن مثبط المحفز مباشرة في المفاعل أو في خط إعادة تدوير الغاز. ويمكن نقل مثبط المحفز ذاتيًا أو بواسطة سائل ناقل يحتوي على النيتروجين أو الهيدروجين أو البروبيلين أو الإيثيلين أو خلائط منها.

بالرجوع الآن إلى الشكل 1، فإنه يوضح عملية بلمرة تقليدية متعددة المفاعلات للبروبيلين. وسوف يفهم أحد المتخصصين في المجال أنه على الرغم من أن الشكل يوضح تكوينًا يمكن فيه إنتاج البوليمرات المشتركة في كلا المفاعلين، فإنه يشمل العملية التي تُنتَج فيها بوليمرات متجانسة أحادية الأوليفينات 1- olefin homopolymers في أي من المفاعلين أو في كليهما وأنه يمكن بلمرة مونومرات أخرى خلاف البروبيلين والإيثيلين. وفضلاً عن ذلك، يمكن معالجة مونومرات إضافية لإنتاج البوليمرات الثلاثية. وفي الشكل، يوجَّه التيار الناقل لمحفز البروبيلين 10 ونظام المحفز 7 من خلال الخط 11 إلى المفاعل 1. وتتم تغذية البروبيلين في التيار 16 بواسطة التيار 42. كما يتم توجيه الهيدروجين 18 ومونومر مشترك إضافي اختياري 17، مثل الإيثيلين، إلى المفاعل 1. وتتم بلمرة المونومرات في المفاعل 1 لتشكيل المواد الصلبة المبلمرة. يتدفق خليط 12 من المواد الصلبة المبلمرة

ومونومر غير متفاعل وهيدروجين وبوليمر بروبيلين ومركبات عضوية متطايرة إلى الفاصل 3 حيث يتم فصل تيار الغاز 13 عن المواد الصلبة 14 وتوجيهه إلى خطوة استعادة البخار vapor recovery step 28. ويتم توجيه المواد الصلبة 14 المحتوية على مونومر غير متفاعل إلى مدخَل والمركبات العضوية المتطايرة إلى المفاعل 2. وفي خطوة استرداد البخار 28، يُفصَل تيار الغاز 13 المحتوي على المونومر غير المتفاعل والمركبات العضوية المتطايرة وغيرها من المواد المتطايرة والغازات إلى تيار تطهير 29 وتيار مونومر مغذّى Enriched monomer stream 26. ويتم توجيه تيار التطهير 29 إلى معدات المعالجة النهائية. ويتم إرجاع تيار المونومر المغذّى 26 إلى المفاعل 1. ويتدفق الغاز العلوي 15 من المفاعل 1 من خلال الضاغط compressor 5 والمبرد 32. وأسفل المبرد cooler 32، يُضاف مانح الإلكترونات electron donor 9 والمحفز المشترك 8 إلى تيار الغاز المعاد تدويره. ويتم توجيه الغاز المضغوط والمبرد المعاد تدويره مع مانح الإلكترونات 9 والمحفز المشترك 8 في صورة تيار 16 إلى المفاعل 1 لتمييع الطبقة. ويمكن إزالة تيار التطهير بالغاز 27 من المفاعل 1.

في المفاعل 2، تتم البلمرة الثانية حيث يتم توجيه تيار البروبيلين propylene stream 34وتيار المونمر المشترك comonomer stream الاختياري 19 وتيار الهيدروجين 20 إلى المفاعل 2. يتم توجيه التيار 23 الذي يحتوي على المواد الصلبة المبلمرة والمونومر غير المتفاعل والمركبات العضوية المتطايرة وغيرها من المواد المتطايرة والغازات إلى الفاصل 4 حيث يتم فصل المواد الصلبة المبلمرة 24 من التيار 35 الذي يحتوي على المونومر غير المتفاعل والمركبات العضوية المتطايرة وغيرها من المواد المتطايرة والغازات. وتُجمَع المواد الصلبة 24 للمعالجة النهائية التي تشمل إضافة الإضافات والقذف. ويتم توجيه تيار الغاز 35 إلى خطوة استعادة البخار 30، حيث يتم فصله إلى تيار مونومر مغذَّى 25 وتيار تطهير 31. يتم توجيه تيار التطهير 31 لإجراء مزيد من المعالجة في اتجاه التيار لأسفل. ويتم تحويل تيار غاز المونومر المغذَّى 25 الذي يحتوي على مونومر (مونومرات) غير متفاعل إلى المفاعل 2 مرة أخرى. ويتدفق الغاز العلوي 21 من المفاعل 2 من خلال الضاغط 6 والمبرِّد 33، مع توجيه التيار المضغوط والمبرَّد 22 إلى المفاعل 2 لتمييع الطبقة.

بالرجوع الآن إلى الشكل 2، فإنه يوضح نموذجًا تطبيقيًا لموضوع البحث الحالي. وتُعرَض عملية البلمرة التقليدية للبروبيلين propylene polymerization process في المفاعل 1 كما في الشكل 1. ويتم توجيه تيار 14 يحتوي على مواد صلبة مبلمرة ومركبات عضوية متطايرة ومونومرات غير

متفاعلة ومواد متطايرة وغازات أخرى إلى المفاعل 2. ويُضاف البروبيلين 34 اختياريًا عند الضرورة للحفاظ على الضغط. وبدلاً من ذلك أو بالإضافة إلى التيار 14، يمكن توجيه تيار المواد الصلبة المبلمرة سابقًا 41 من مستودع أو وعاء إلى المفاعل 2. ويُحقَن تيار مثبط المحفز 35 في التيار 14 قبل التدفق إلى المفاعل 2 ويمكن أيضًا توجيه مثبط المحفز 35 مباشرة إلى المفاعل 2. ولا يتم توجيه المحفز والمحفز المشترك والهيدروجين إلى المفاعل 2. يتم الحفاظ على الطبقة المميَّعة في المفاعل 2 عند درجات الحرارة ومستويات الضغط وطوال مدد المكوث التي نوقشت أعلاه عن طريق تدوير تيار الغاز العلوي 21 من خلال ضاغط 6 ومبرد 33 وتوجيه الغاز الدوار المضغوط والمبرَّد 22 إلى المفاعل 2. بينما في المفاعل 2، تُنقَل المركبات العضوية المتطايرة من المواد الصلبة المبلمرة إلى الغاز الدوار 22. ويتم توجيه تيار المنتج النهائي 36 الذي يحتوي على المواد الصلبة المبلمرة والمونومر غير المتفاعل والمركبات العضوية المتطايرة المتبقية وغيرها من المواد المتطايرة والغازات إلى الفاصل 4 حيث يتم فصل المواد الصلبة لبوليمرات الأوليفينات 37 من التيار 38 الذي يحتوي على المونومر غير المتفاعل والمركبات العضوية المتطايرة وغيرها من المواد المتطايرة والغازات. وتُجمَع المواد الصلبة لبوليمرات الأوليفينات 37 للمعالجة النهائية في اتجاه التيار التي تشمل إضافة الإضافات والقذف. ويتم توجيه تيار الغاز 38 إلى خطوة استعادة البخار 30، حيث يتم فصله إلى تيار تطهير 39 وتيار مونومرات مغذَّى 40. يتم توجيه تيار التطهير 39 لإجراء مزيد من المعالجة في اتجاه التيار لأسفل. ويتم تحويل تيار غاز المونومر المغذَّى 40 الذي يحتوي على مونومر (مونومرات) غير متفاعل إلى المفاعل 2 مرة أخرى. تشتمل خطوة استرداد البخار 30 في العادة على استخدام معدات التجزئة fractionation equipment مثل أعمدة التقطير distillation columns والمكثفات condensers لإنتاج تيار واحد على الأقل من غاز المونومر المغذّى قليل الشوائب (غير المونومرية) وتيار تطهير purge stream غني بالشوائب. وبدلاً من ذلك، يمكن إدخال المواد الصلبة المبلمرة التي سبق إنتاجها 41 من وعاء تخزين storage vessel أو مستودع silo إلى المفاعل 2 لإزالة المركبات العضوية المتطايرة. ويمكن تغذية هذه المواد الصلبة بالتزامن مع المواد المنتجة حاليًا من المفاعل 1 أو من دونها، إذا كان المفاعل 1 خاملاً. يمكن تهيئة المفاعل 2 كما في الشكل 1 ليعمل في دور تبادلي كمفاعل بلمرة polymerization reactor أو وعاء معالجة بالتطهير purge-treatment vessel. وبعبارة أخرى، يمكن تحويل وظيفة

المفاعل 2 روتينيًا من مفاعل بلمرة، إلى وعاء معالجة بالتطهير لمنتج المفاعل الأول عندما يكون هناك مفاعل واحد فقط مطلوبًا للبلمرة، ثم يعود مرة أخرى إلى تنفيذ وظيفة مفاعل بلمرة.

وتوضح الأمثلة التالية بمزيد من التفصيل وتشرح عملية تطهير تيار بوليمر من الشوائب. سيتعرف المتخصصون في هذا المجال على العديد من المجموعات المتنوعة بين سطور الاختراع وعلى نطاق المطالبات.

الأمثلة

قياس معدل تدفق الذوبان Melt Flow Rate (MFR)

يُقاس معدل تدفق الذوبان وفقًا لطريقة الاختبار الجمعية الأمريكية لاختبار المواد American Society for Testing and Materials (ASTM) دي D-1238-1 عند 230 درجة مئوية مع وزن 2.16 كجم للبوليمرات القائمة على البروبيلين.

قياس عناصر الزيلين القابلة للذوبان Xylene Solubles

تُذاب كمية مقدرة من العينة في الزيلين في ظروف ارتجاع التدفق. ثم يُبرَّد المحلول في ظروف خاضعة للسيطرة ويتم الحفاظ عليه عند درجة حرارة توازن قدرها 25 درجة مئوية بحيث يحدث تبلور الجزء غير القابل للذوبان. وعندما يتم تبريد المحلول، يترسب الجزء غير القابل للذوبان ويعزل عن طريق الترشيح. ثم يتبخر الزيلين من المرشح تاركًا الجزء القابل للذوبان ضمن الرواسب. وتُحدَّد النسبة المئوية لهذا الجزء في البوليمر عن طريق القياس بميزان الثقل النوعي.

قياس محتوى الإيثيلين

يستخدم تحديد محتوى الإيثيلين في البوليمرات المبلمرة بالطريقة المشتركة التحليل الطيفي spectroscopy بالأشعة تحت الحمراء infrared (IR)، ويستند إلى الارتفاعات القصوى أو نطاق في طيف 700–750 سم$^{-1}$، وذلك باستخدام معايرة معايير بتركيزات معروفة. العينات عبارة عن رقائق مقولبة بالضغط. تُقاس العينات باستخدام معايرة قانون بير لامبرت الأحادية باستخدام الصيغة Y=mx+b، حيث يرمز Y إلى تركيز الحليلة ويرمز m إلى منحدر خط المعايرة ويرمز b إلى تقاطع خط المعايرة ويرمز x إلى بيانات الأشعة تحت الحمراء (ارتفاع ذروة/طول مسار الحليلة).

قياس المركبات العضوية المتطايرة

يستند إجراء قياس المركبات العضوية المتطايرة في كل من راتنج بوليمرات الأوليفينات olefin polymer resin المحبب والمكوَّر على الطريقة الجمعية الأمريكية لاختبار الموادD 4526 المعدلة كما هو موضح أدناه لتصحيح المواد المتطايرة الذائبة في الراتنج وفقًا لقانون هنري.

1. أخذ العينات

تؤخذ عينات الراتنج ويُحكم إغلاق حاوية أخذ العينات لتجنب فقدان المواد المتطايرة المتبقية. تستخدم حواجز مغلفة بالتفلون Teflon أو الألومنيوم aluminum لتجنب امتصاص المواد المتطايرة في الحواجز. يجب أن يواجه الجانب المغلف من الحاجز جانب القارورة الداخلي. وتؤخذ عينة راتنج تتراوح بين 0.5 إلى 2 جرام، ويفضل أن تكون قريبة من 1 جرام.

2. الإجراء

أ) معاملات التشغيل Operating Parameters

تُحلَّل عينة الراتنج بواسطة الفصل بالغاز باستخدام المعاملات التالية.

الجهاز:	Agilent Technologies 7890A مع مدخل شعيري منفصل capillary split inlet ومستشعري تأين لهب flame ionization detectors وجهاز أخذ عينات بفراغ رأسي أوتوماتيكي automatic headspace sampler Agilent G1888 أو ما يماثله. يُستَخدَم نظام بيانات إلكتروني electronic data system بالتزامن مع عملية الفصل بالغاز.
الكواشف Detectors:	تأين اللهب
الأعمدة:	(1.) GS-Gas Pro، الطول 60 م × القطر الداخلي 0.32 مم (2.) DB-1، الطول 60 م × القطر الداخلي 0.32 مم، سُمك الطبقة الرقيقة 5 ميكرومترات تقترن الأعمدة باستخدام أنبوب سيليكا silica tubing منصهرة مخمّل 1 م × 0.32 مم باستخدام موصل زجاجي على شكل Y. ويتحقق التدفق المكافئ لكل عمود

	عن طريق قطع بعض الطول من العمود مع أدنى معدل تدفق (في العادة 1–2 متر من DB-1).
درجات الحرارة:	
الحاق Injector:	200 درجة مئوية
الكاشف Detector:	280 درجة مئوية
الفرن:	درجة الحرارة الأولية 40 درجة مئوية (تثبت لمدة دقيقتين) 2 درجة مئوية/دقيقة حتى 70 درجة مئوية؛ 6 درجات مئوية/دقيقة حتى 130 درجة مئوية (تثبت 4 دقائق)؛ 10 درجات مئوية/دقيقة حتى 250 درجة مئوية (تثبت 10 دقائق)؛
الغاز الناقل Carrier gas:	الهيليوم Helium، معدل التدفق ≈3.1 مل/دقيقة لكل عمود (وضع التدفق الثابت)
غازات الكواشف Detector gase:	
الهيدروجين:	40 مل/دقيقة
الهواء،	450 مل/دقيقة
الهيليوم أو النيتروجين المضاف للتعويض	45 مل/دقيقة، تدفق مدمج (أي تدفق العمود + تدفق التعويض)
حجم العينة: 1 مإل (من جهاز أخذ العينات ذي الفراغ الرأسي)	
التدفق بفتحات التنفيس بالمدخل المنفصل:	60 مل/دقيقة
الفراغ الرأسي	
ضغط القارورة	0.12 ميجاباسكال (18 رطلاً لكل بوصة مربعة)

درجة حرارة الفرن	70 درجة مئوية، محبَّب
	110 درجات مئوية، مكوَّر
درجة حرارة الحلقة	90 درجة مئوية، محبَّب
	120 درجة مئوية، مكوَّر
درجة حرارة النقل	90 درجة مئوية، محبَّب
	120 درجة مئوية، مكوَّر
مدة التوازن بالقارورة	60 دقيقة، محبَّب
	180 دقيقة، مكوَّر
	3 دقائق، غاز المعايرة
	15 دقيقة، محلول المعايرة القطبي (السائل)
زمن دورة استشراب غاز	63 دقيقة (حسب الجهاز)
مدة الضغط بالقارورة Vial Pressurization time	20 دقيقة
زمن تعبئة القارورة	0.2 دقيقة
زمن التوازن بالقارورة	0.1 دقيقة
زمن الحقن	0.1 دقيقة

ب) المعايرة والتوحيد القياسي

يُستخدَم معيارا معايرة مختلفان لهذه الطريقة: الأول هو معيار غاز يحتوي على الهيدروكربونات التي يوجد بها من ذرة كربون واحدة إلى 5 ذرات كربون؛ والثاني هو معيار سائل يحتوي على حليلات قطبية polar analytes وهيدروكربونات يتجاوز عدد ذرات الكربون بها 5 ذرات يجب قياسها.

تتأثر المعايرة بدرجات حرارة موازنة عينات مختلفة؛ وقد تكون هناك حاجة لإجراء معايرتين منفصلتين يتم فيهما تحليل كل من العينات المحببة والمكورة روتينيًا.

1) معايرة الهيدروكربونات الخفيفة (معيار الغاز)

يتم إجراء المعايرة باستخدام معيار غاز معتمد يحتوي على كمية بين 50 إلى 100 جزء في المليون من الحجم للميثان والإيثان والإيثيلين وبروبان وبروبيلين وإن بيوتان n-butane والأيزوبيوتان isobutane و1-بوتين 1-butene و2- بيوتين مقرون cis-2-butene و2-بيوتين مفروق trans-2-butene وأيزوبيوتين isobutene وإيزوبنتين isopentane في مصفوفة نيتروجين nitrogen matrix.

تُعبأ القارورة ذات الفراغ الرأسي بغاز المعايرة عن طريق سد قارورة فارغة واستخدام إبرتين ضيقتي المنفذ (تزود إحداهما الغاز من أسطوانة المعايرة وتوفر الأخرى تدفق تنفيس). يعد توصيل إبرة التنفيس بمقياس تدفق مفيدًا لقياس التدفق. يُحرَّر ما لا يقل عن 10 أحجام قارورة من غاز المعايرة عبر القارورة ذات الفراغ الرأسي. يوقَف تدفق غاز المعايرة وتُزال إبرته من القارورة الأولى؛ ثم تُزال إبرة التنفيس vent needle بعد السماح بمرور ما يكفي من الوقت (بضع ثوان) لتتوازن القارورة مع الضغط الجوي. يتم تسجيل درجة حرارة الغرفة والضغط الجوي عند ملء قارورة المعايرة. يتم تحليل قارورة المعايرة باستخدام الفراغ الرأسي ومعلمات استشراب غاز أعلاه (يجب تقصير وقت موازنة الفراغ الرأسي إلى 3 دقائق).

يجب إعداد قوارير المعايرة في وقت واحد قبل تحليلها مباشرة بعد تعبئتها لمنع انقسام الحليلات إلى جزء السيليكون من الحواجز.

إذا تم الإبلاغ عن التركيزات المرجعية للمكونات في غاز المعايرة على أنها جزء من المليون في الجزيء أو جزء في المليون في الحجم، يجب تحويل هذه التركيزات إلى ميكروجرام / لتر. استخدم المعادلة [1] لهذا التحويل.

$$C_M = (MW * P * C_V) / (0.08205 * T) \quad [1]$$

حيث:

C_M = تركيز المكون بنسبة قياس ميكروجرام / لتر

C_V = تركيز المكون بقياس جزء في المليون من الحجم

MW = الوزن الجزيئي للعنصر المتطاير، جرام/مول

P = الضغط الجوي للغرفة بقياس وحدة "الجوي"

ثابت غاز خامل 0.08205 L جوي /K مول

T = درجة حرارة الغرفة بقياس الكلفن (درجة الحرارة [كلفن] = 273.15 + درجة الحرارة [درجة مئوية])

2) معايرة الهيدروكربونات والمركبات القطبية الأثقل (معيار السائل)

يتم إعداد معيار معايرة سائل يحتوي على حوالي 1٪ بالوزن من الميثانول methanol أو الإيثانول ethanol أو الأسيتون acetone أو الكحول ثلاثي البيوتيل tert-butyl alcohol أو أسيتات الميثيل methyl acetate أو أكسيد الأيزوبيوتيل isobutylene oxide أو الإيزوبوتانال isobutyraldehyde أو 2-بيوتانون 2-butanone (ميثيل إيثيل كيتون methyl ethyl ketone (MEK) أو الإيثيل أسيتات ethyl acetate أو كحول الأيزوبيوتيل isobutyl alcohol أو الإيثيل إيثر ثلاثي البيوتيل tert-butyl ethyl ether أو الكحول ثلاثي الأميل tert-amyl alcohol أو إن البينتان n-pentane أو الأيزوبينتان isopentane أو ثنائي الميثيل بينتان 2-methylpentane أو الهيكسان 1 1-hexene أو إن الهيكسان n-hexane في الكلوروبنزين chlorobenzene أو ثلاثي الديكان tetradecane أو مذيب آخر مناسب. يمكن أيضًا تضمين الهيدروكربونات ذات السلاسل المستقيمة المشبعة (التي تحتوي على 7-9 ذرات كربون) في هذه المواصفة القياسية واستخدامها لتحديد مناطق الذروة المجمعة للعمود DB-1. وبدلاً من ذلك، يمكن حقن محاليل بها 7، 8، 9، 12 ذرة كربون في الكلورو بنزين لتحديد زمن الاحتفاظ بهذه الأوليغومرات، ويمكن تطبيق أسلوب مماثل على الأوليغومرات أو المركبات الأخرى. تزول الهيدروكربونات غير المشبعة والمتفرعة قبل الهيدروكربونات ذات السلاسل المستقيمة المشبعة. قد لا يكون من الضروري تضمين جميع التحاليل المذكورة أعلاه بالضرورة في محلول المعايرة هذا. قد توجد حليلات متباينة مختلفة وفقًا لعوامل تصنيع معينة تستخدم لإنتاج منتجات البوليمر النهائية. في حالة اختبار الكريات، تشتمل منتجات التحلل الباروكسيدي الرئيسية على الأسيتون وكحول ثلاثي البيوتيل وأسيتات الميثيل وأسيتات الإيثيل والميثيل إيثيل كيتون.

يتم استخدام محقنة صغيرة لنقل 5 إلى 9 µلترات من المعيار إلى قارورة ذات فراغ رأسي وتغطيتها على الفور. حساب التركيز غازي المرحلة بقياس ميكروجرام / لتر باستخدام المعادلة 2.

$$C_M = V_C * d_s * C_C / V_V \quad [2]$$

حيث:

V_C= حجم معيار المعايرة المضافة إلى القارورة، µL.

C_C= تركيز المكون في معيار المعايرة السائلة µجرام/جرام

V_V= حجم القارورة ذات الفراغ الرأسي، ملليلتر (عادة 21.4 ملليلترًا ولكنها تختلف باختلاف المورد)

d_s= كثافة المذيب المستخدم لإعداد المعيار القطبي (جم/ ملليلتر)

تُستَخدَم طريقة معايرة قياسية خارجية بها تركيزات ميكروجرام/لتر لمكونات غاز المعايرة والمعيار السائل لحساب عوامل الاستجابة.

$$R = C_M / A \quad [3]$$

حيث:

R = عامل استجابة المكون

C_M = تركيز المكون في المعايرة، بقياس ميكروجرام / لتر

A = منطقة ذروة المكون

يمكن تطبيق عامل الاستجابة المحسوب على إن هيكسان في عمود DB-1 على مناطق الهيدروكربونات التي تحتوي على 7 و8 و9 و12 و15–18 ذرة كربون. في العمود Gas Pro، يتم استخدام عامل الاستجابة لمركب إن بينتان في منطقة الذروة الأخرى المجمعة للهيدروكربونات ذات عدد 5 ذرات كربون و1–هيكسان لمنطقة الذروة الأخرى المجمعة للهيدروكربونات ذات عدد 6 ذرات كربون (تلك التي لها نطاق زمني للاحتفاظ بين إن هيكسان و1–هيكسان)، ويستخدم عامل الاستجابة لإن هيكسان لمنطقة الذروة الأخرى المجمعة للهيدروكربونات ذات عدد 6 ذرات كربون (تلك التي لها نطاق زمني للاحتفاظ بين إن هيكسان وإن هيبتان). يتم تطبيق عامل الاستجابة للبينتان ثنائي الميثيل 2-methylpentane على ذروة بينتانات الميثيل methylpentanes على العمود Gas Pro (حيث يزول البينتان ثنائي الميثيل والبينتان ثلاثي الميثيل 3-methylpentane ويتم جمعهما معًا).

C) الإجراء

تُحلَّل محتويات القارورة ذات الفراغ الرأسي باستخدام معلمات استشراب غاز والفراغ الرأسي أعلاه. بعد التحليل، يتم الحصول على وزن عينة الراتنج عن طريق وزن القارورة العينة وتفريغها وإعادة وزنها. يتم تحديد المكونات ذات الاهتمام من خلال وقت الاحتفاظ.

3. الحساب

أ) حساب التركيز

تُستَخدَم طريقة تحليل بيانات data analysis method خارجية على نظام بيانات الفصل chromatographic data system لتحديد منطقة الذروة. تُحسَب تركيزات المكونات في القارورة ذات الفراغ الرأسي من عوامل الاستجابة القياسية الخارجية.

$$C_G = R * A \quad [4]$$

حيث C_G = تركيز المكون في الفراغ الرأسي، ميكروجرام/لتر

تستخدم معادلة التوزيع [5] لحساب كمية كل مكون في مرحلة البوليمر الصلب في القارورة من تركيزه في الفراغ الرأسي بالقارورة (المرحلة الغازية). يتم الحصول على ثابت التوزيع من خلال: قياسات من تجارب النبضات الحادة وحساب من ثابت قانون هنري المعروف أو التقدير باستخدام نقطة الغليان للمكون وثوابت التوزيع ونقاط غليان مكونين على الأقل من المكونات المشابهة كيميائيًا.

$$K_c = \{W_S / V_S\} / \{W_G / V_G\} \quad [5]$$

حيث:

Kc	=	ثابت التوزيع لهذا المكون المتقلب
W_S	=	كتلة المكون في المرحلة الصلبة في القارورة ذات الفراغ الرأسي، ميكروجرام
V_S	=	حجم البوليمر الصلب في القارورة، ملليلتر
	=	كتلة عينة الراتنج بالجرام/ رو
rho	=	كثافة البوليمر عند درجة حرارة القياس، جرام/ملليلتر
V_G	=	حجم المرحلة الغازية في القارورة، ملليلتر = $V_V - V_S$
W_G	=	كتلة المكون في المرحلة الغازية في القارورة ذات الفراغ الرأسي، ميكروجرام

بالنظر إلى كثافة البوليمر عند 23 درجة مئوية، يمكن حساب الكثافة عند درجات حرارة تصل إلى 110 درجات مئوية باستخدام المعادلة [6].

$$\text{رو}_T = \text{رو}_{23} - 0.000214 * (\text{درجة الحرارة (درجة مئوية)} - 23) \quad [6]$$

يتم حساب تركيز المكون المتطاير المذاب في الراتنج عندما تم أخذ عينة منه في القارورة ذات الفراغ الرأسي من المعادلة 7.

$$C_R = 0.001 * C_G * \{ V_G + K_c * V_S \} / m_R \quad [7]$$

حيث:

C_R	=	تركيز المكون في الراتنج عندما يتم أخذ عينات منه في القارورة

		ذات الفراغ الرأسي، ميكروجرام / جرام
m_R	=	كتلة عينة الراتنج، جرام
		0.001 لتر/ملليلتر

ب) تصحيح منطقة ذروة الميثانول Methanol عند وجود الأيزوبيوتان Isobutane

يزول الميثانول والإيزوبيوتان معًا في العمود DB-1. عندما يكون الأيزوبيوتان موجودًا، يجب طرح مساهمته في منطقة الذروة للحصول على منطقة الذروة الناتجة عن الميثانول. وتنشأ هذه المساهمة عن طريق حساب نسبة منطقة ذروة الأيزوبيوتان إلى منطقة ذروة الميثان من مخطط الاستشراب GasPro وضرب تلك النسبة في منطقة ذروة الميثان لمخطط الفصل DB-1. تُستخدم منطقة الذروة المصححة للميثانول (المعادلة [8]) في المعادلة [4] لحساب تركيز الميثانول في الفراغ الرأسي.

$$A_{MeOH,DB1} = A_{MEOH/iBu,DB} - A_{Methane,DB1} \times \frac{A_{iBu,GP}}{A_{Methane,GP}} \qquad [8]$$

حيث:

$A_{MeOH,DB1}$	=	منطقة مصححة لذروة الميثانول على مخطط الاستشراب DB1
$A_{MeOH/iBu,DB1}$	=	منطقة ذروة الزوال المشترك للميثانول والأيزوبيوتان على مخطط الاستشراب DB1
$A_{iBu,GP}$	=	مساحة ذروة الأيزوبيوتان على مخطط الاستشراب GasPro
$A_{Methane,DB1}$	=	منطقة ذروة الميثان على مخطط الاستشراب DB1
$A_{Methane,GP}$	=	منطقة ذروة الميثان على مخطط الاستشراب GasPro

الأمثلة

كان المحفز المستخدم في عمليات المعالجة بالبلمرة ومثبطات المحفزات من الأمثلة المثال المقارن 1 إلى المثال المقارن 3 و المثال المبتكر 1 إلى المثال المبتكر 8 عبارة عن محفز تسيغلر ناتا الصلب

الذي يحتوي على المغنسيوم والتيتانيوم وثلاثي الميثيل 5-ثلاثي البيوتيل -1 وثنائي البنزوات ثنائي الفينيلين 3-methyl-5-tert butyl-1,2 phenylene dibenzoate كمانح إلكترونات داخلي. تم وصف المحفز وإعداده في براءة الاختراع الأمريكية رقم 8،536،372. ويبلغ متوسط حجم جسيمات المحفز الاسمي للمحفز 12 ميكرونًا. كمحفز مشترك، تم استخدام الألومنيوم ثلاثي الإيثيل في جميع الأمثلة. كمانح إلكترون خارجي مختلط mixed external electron donor (MEED) تم استخدام خليط ميريستات الأيزوبروبيل isopropyl myristate (IPM) 98 مول٪ كعامل تحديد نشاط إستر ألكيل alkyl ester activity limiting agent (ALA) وبروبيل ثلاثي ميثوكسيسيلان n-propyltrimethoxysilane (NPTMS) 2٪ مول كما تم استخدام سيلان إس سي ايه SCA في الأمثلة المثال المقارن 1 و المثال المقارن 2 والمثال المبتكر 1 إلى المثال المبتكر 7 وميريستات الأيزوبروبيل 80 مول٪ وثنائي السيكلو بنتيل ثنائي ميثوكسي dicyclopentyldimethoxy silane (DCPDMS) 20 مول٪ في الأمثلة المثال المقارن 3 و المثال المبتكر 8.

في جميع الأمثلة، تم حقن نظام المحفز في مفاعل غازي المرحلة بطبقة مميعة ومقياس تجريبي لقياس الغاز باستخدام مضخة حقنة syringe pump وتمت ملامسته مع البروبيلين ومونومر إيثيلين اختياريًا لإنتاج بوليمر بولي بروبيلين متجانس وبوليمر إيثيلين بروبيلين عشوائي مشترك على الترتيب.

في الأمثلة المقارنة، يتم جمع المنتج من هذا المفاعل الأول، وأخذ عينات منه وتحليله للتعرف على خصائصه ومستويات المركبات العضوية المتطايرة به.

في الأمثلة المبتكرة، تم ربط مفاعل غازي المرحلة بطبقة مميعة ومقياس تجريبي في سلسلة بالمفاعل الأول وتم تمرير المنتج من المفاعل الأول إلى وعاء المفاعل الثاني. في وعاء المفاعل الثاني، تم إنهاء التفاعل عن طريق الملامسة مع تيار إما من ثاني أكسيد الكربون أو الماء كمثبط محفز بمعدل تكون فيه نسبة التغذية المولية لمثبط المحفز / الألومنيوم ثلاثي الإيثيل أعلى من 0.5. تم قياس تياري ثاني أكسيد الكربون أو الماء ونقلهما إلى وعاء المفاعل الثاني عن طريق تيار نيتروجين مرتفع الضغط.

في الأمثلة المبتكرة، يُحفظ المنتج الذي يمر من المفاعل الأول إلى المفاعل الثاني في المفاعل الثاني عند درجات حرارة تتراوح بين حوالي 90 درجة مئوية و120 درجة مئوية لمدة زمنية تتراوح بين 1.5 ساعة و2.5 ساعة.

يتم سرد ظروف العملية التفصيلية بما في ذلك درجات الحرارة والضغط الجزئي وأزمنة المكوث المستخدمة في الأمثلة في الجدول 1.

تم جمع عينات من الفراغ الرأسي من المنتج من المفاعل الأول للأمثلة المقارنة ومن المفاعل الثاني للأمثلة المبتكرة. تم قياس مستويات المركبات العضوية المتطايرة باستخدام الطريقة الموضحة أعلاه. يتم سرد خصائص المنتج ومستويات المركبات العضوية المتطايرة في الجدول 2.

مثال مقارن 1: تم إنتاج بوليمر بولي بروبيلين متجانس Polypropylene homopolymer بتدفق ذوبان اسمي قدره 30 ديسي جرام/دقيقة وعناصر الزيلين القابلة للذوبان نسبتها 2.5٪ بالوزن في المفاعل الأول مع خليط ميريستات الأيزوبروبيل 98 مول٪ وبروبيل ثلاثي ميثوكسيسيلان 2٪ مول كمانح إلكترون خارجي مختلط. جُمِعَ المنتج من المفاعل الأول وأُخذِت عينات منه لتحليل خصائصه وقياس المركبات العضوية المتطايرة به، الذي استخدم كأساس للمقارنة بين الأمثلة المبتكرة من المثال المبتكر 1 إلى المثال المبتكر 6.

الأمثلة المبتكرة من المثال المبتكر 1 إلى المثال المبتكر 3: تم إنتاج بوليمر بولي بروبيلين متجانس بتدفق ذوبان اسمي قدره 30 ديسي جرام/دقيقة وعناصر الزيلين القابلة للذوبان نسبتها 2.5٪ بالوزن في المفاعل الأول مع خليط ميريستات الأيزوبروبيل 98 مول٪ وبروبيل ثلاثي ميثوكسيسيلان 2٪ مول كمانح إلكترون خارجي مختلط. تم تمرير المنتج إلى مفاعل ثان استُخدِم فيه ثاني أكسيد الكربون كمثبط محفز وحقن بمعدل تغذية 13.6 جرامًا/ساعة لإنهاء التفاعل. تم تثبيت المفاعل الثاني عند درجة حرارة حوالي 90 درجة مئوية و110 درجات مئوية و120 درجة مئوية، للأمثلة المبتكرة المثال المبتكر 1 و المثال المبتكر 2 و المثال المبتكر 3 على الترتيب. أُخذِت عينات للمنتج من المفاعل الثاني للتعرف على الخصائص وقياس المركبات العضوية المتطايرة. يتم الإبلاغ عن خفض المركبات العضوية المتطايرة في الجدول 2 لكل مثال مبتكر كنسبة خفض٪ من المركبات العضوية المتطايرة من المثال المقارن 1.

الأمثلة المبتكرة من المثال المبتكر 4 إلى المثال المبتكر 6: تم إنتاج بوليمر بولي بروبيلين متجانس بتدفق ذوبان اسمي قدره 30 ديسي جرام/دقيقة وعناصر الزيلين القابلة للذوبان نسبتها 2.5٪ بالوزن في المفاعل الأول مع خليط ميريستات الأيزوبروبيل 98 مول٪ وبروبيل ثلاثي ميثوكسيسيلان 2٪ مول كمانح إلكترون خارجي مختلط. تم تمرير المنتج إلى المفاعل الثاني الذي استُخدِم فيه الماء كمثبط محفز وحقن بمعدل تغذية 1 جرام/ساعة لإنهاء التفاعل. تم تثبيت المفاعل الثاني عند درجة حرارة 90 درجة مئوية و110 درجات مئوية و120 درجة مئوية، للأمثلة المبتكرة المثال المبتكر 4 و المثال المبتكر 5 و المثال المبتكر 6 على الترتيب. أُخذِت عينات للمنتج من المفاعل الثاني للتعرف على الخصائص وقياس المركبات العضوية

المتطايرة. يتم الإبلاغ عن خفض المركبات العضوية المتطايرة في الجدول 2 لكل مثال مبتكر كنسبة خفض٪ من المركبات العضوية المتطايرة من المثال المقارن 1.

الجدول 1											
إعداد أمثلة البولي بروبيلين											
		المثال المقارن 1	المثال المبتكر 1	المثال المبتكر 2	المثال المبتكر 3	المثال المبتكر 4	المثال المبتكر 5	المثال المبتكر 6	المثال المقارن 2	المثال المبتكر 7	المثال المقارن 3	المثال المبتكر 8
نوع المنتج		اتش بي HP	HP	HP	HP	HP	HP	HP	آر سي بي RCP	RCP	HP	HP
ظروف المفاعل 1												
نسبة التغذية بالمحفز	[جرام/ساعة]	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.18	0.18	0.34	0.34
درجة حرارة المفاعل	[بالدرجة المئوية]	70	70	70	70	70	70	70	70	70	72	72
وزن الطبقة	[كجم]	31	31	31	31	31	32	31	32	32	24	24
زمن البقاء	[ساعة]	1.9	2.0	2.2	1.9	2.1	1.8	2.0	1.6	1.6	1.5	1.5
سرعة الغاز السطحية	[م/ث]	0.36	0.35	0.35	0.35	0.36	0.36	0.36	0.35	0.35	0.36	0.36
الضغط الكلي	[كيلو باسكال (رطل لكل بوصة مربعة)]	2916.48 (423)	2916.48 (423)	2916.48 (423)	2909.59 (422)	2916.48 (423)	2909.59 (422)	2916.48 (423)	2916.48 (423)	2916.48 (423)	2923.38 (424)	2923.38 (424)
الضغط الجزئي لـ C3	[كيلو باسكال (رطل لكل بوصة مربعة)]	2199.43 (319)	2206.32 (320)	2213.22 (321)	2206.32 (320)	2199.43 (319)	2206.32 (320)	2199.43 (319)	2206.32 (320)	2206.32 (320)	2213.22 (321)	2213.22 (321)
H2/C3	[مول/مول]	0.039	0.037	0.037	0.037	0.045	0.039	0.039	0.066	0.066	0.103	0.103
C2/C3	[مول/مول]								0.025	0.025		

نسبة التغذية بالألومنيوم ثلاثي الإيثيل	[مول/ساعة]	0.011	0.011	0.011	0.011	0.011	0.011	0.011	0.008	0.008	0.016
نسبة التغذية بالألومنيوم ثلاثي الإيثيل/التيتانيوم	[مول/مول]	50	49	49	50	50	50	49	50	50	50
نسبة التغذية بالألومنيوم ثلاثي الإيثيل/مانح الإلكترون الخارجي المختلط	[مول/مول]	3	2	2	3	3	3	4	4	2	2
معدل الإنتاج	[كجم/ساعة]	16	16	14	17	15	18	15	20	20	16
إنتاجية المحفز	[طن/كجم]	68	66	58	69	61	73	63	107	107	46
ظروف المفاعل 2											
درجة حرارة المفاعل	[بالدرجة المئوية]		90	110	121	90	110	121	110		110
وزن الطبقة	[كجم]		33.1	34.2	34.7	32.8	34.2	34.4	34.6		34.1
زمن البقاء	[ساعة]		2.09	2.43	2.08	2.22	1.94	2.27	1.75		2.15
سرعة الغاز السطحية	[م/ث]		0.39	0.39	0.38	0.39	0.39	0.38	0.38		0.38
الضغط الجزئي لـ C3	[كيلو باسكال (رطل لكل بوصة مربعة)]		1378.95 (200)	1378.95 (200)	1378.95 (200)	1378.95 (200)	1378.95 (200)	1378.95 (200)	1378.95 (200)		1378.95 (200)
H2/C3	[مول/مول]		0.037	0.036	0.036	0.036	0.037	0.036	0.036		0.037
C2/C3	[مول/مول]								0.001		

نوع مثبط المحفز			ثاني أكسيد الكربون	ثاني أكسيد الكربون	ثاني أكسيد الكربون	الماء	الماء	الماء	الماء		الماء
معدل التغذية بمثبط المحفز	[جرام/ساعة]		14	14	14	1	1	1	1		1
نسبة التغذية بمثبط المحفز/الألومنيوم ثلاثي الإيثيل بالمفاعل 1	[مول/مول]		27.5	27.5	27.5	4.9	4.9	4.9	6.7		3.5

المثال المقارن 2 والمثال المبتكر 7: تم إنتاج بوليمر الإيثينيل العشوائي بتدفق ذوبان اسمي قدره 55 ديسي جرام/دقيقة ومحتوى الإيثينيلى ethylene content نسبته 4.2٪ بالوزن في المفاعل الأول مع خليط ميريستات الأيزوبروبيل 98 مول٪ وبروبيل ثلاثي ميثوكسيسيلان 2٪ مول كمانح إلكترون خارجي مختلط. بالنسبة للمثال المبتكر 7، تم تمرير المنتج إلى المفاعل الثاني الذي استُخدِم فيه الماء كمثبط محفز وحقن بمعدل تغذية 1 جرام/ساعة لإنهاء التفاعل. تم تثبيت المفاعل الثاني عند درجة حرارة 110 درجات مئوية. أُخذِت عينات للمنتج من المفاعل الأول للمثال المقارن 2 وأُخذِت عينات للمنتج من المفاعل الثاني للمثال المبتكر 7. يتم الإبلاغ عن خفض المركبات العضوية المتطايرة في الجدول 2 للمثال المبتكر 7 كنسبة خفض٪ من المركبات العضوية المتطايرة للمثال المقارن 2.

المثال المقارن 3 والمثال المبتكر 8: تم إنتاج بوليمر بولي بروبيلين متجانس بتدفق ذوبان اسمي قدره 80 ديسي جرام/دقيقة وعناصر الزيلين القابلة للذوبان نسبتها 1.5٪ بالوزن في المفاعل الأول مع خليط ميريستات الأيزوبروبيل 80 مول٪ وثنائي السيكلو بنتيل ثنائي ميثوكسي 20 مول٪ كمانح إلكترون خارجي مختلط. بالنسبة للمثال المبتكر 8، تم تمرير المنتج إلى المفاعل الثاني الذي استُخدِم فيه الماء بمعدل مول لإنهاء التفاعل. تم تثبيت المفاعل الثاني عند درجة حرارة 110 درجات مئوية. أُخذِت عينات للمنتج من المفاعل الأول للمثال المقارن 3 وأُخذِت عينات للمنتج من المفاعل الثاني للمثال المبتكر 8. يتم الإبلاغ عن خفض المركبات العضوية المتطايرة في الجدول 2 للمثال المبتكر 8 كنسبة خفض٪ من المركبات العضوية المتطايرة للمثال المقارن 3.

الجدول 2

خصائص أمثلة البولي بروبيلين

		المثال المقارن 1	المثال المبتكر 1	المثال المبتكر 2	المثال المبتكر 3	المثال المبتكر 4	المثال المبتكر 5	المثال المبتكر 6	المثال المقارن 2	المثال المبتكر 7	المثال المقارن 3	المثال المبتكر 8
انسياب المصهور	[ديسي جرام/دقيقة]	25.7	27.5	32.3	22.7	31.4	32.9	30.7	52.2	51.6	80.3	78.8
عناصر الزيلين القابلة للذوبان	[٪ من الوزن]	3.0	2.6	2.2	2.8	3.0	2.8	3.0	7.3	7.3	1.5	1.5
محتوى الإيثيلين	[٪ من الوزن]								4.2	4.2		
المركبات العضوية المتطايرة												
بها 7 ذرات كربون	[جزء في المليون]	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	3.0	0.0	1.4	0.0
بها 8 ذرات كربون	[جزء في المليون]	1.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	24.3	0.4	2.4	0.0
بها 9 ذرات كربون	[جزء في المليون]	103.7	22.8	8.2	0.4	2.3	0.1	0.0	57.5	10.2	160.4	7.8
بها 12 ذرة كربون	[جزء في المليون]	141.0	86.1	59.9	204.6	142.9	146.7	83.4	141.7	68.8	198.5	86.2
المركبات العضوية المتطايرة	[جزء في المليون]	247.5	109.0	68.1	205.1	145.2	146.8	83.4	226.4	79.4	362.7	94.0
خفض المركبات العضوية المتطايرة	[٪]	–	٪56	٪73	٪17	٪41	٪41	٪66	–	٪65	–	٪74

وكما يتضح من الأمثلة المذكورة أعلاه، يمكن تصنيع بوليمرات البولي أوليفين ومعالجتها وفقًا لموضوع البحث الحالي مع انخفاض مستوى المركبات العضوية المتطايرة. توضح الأمثلة المبتكرة المثال المبتكر

1 إلى المثال المبتكر 3 المستخدم بها ثاني أكسيد الكربون كمثبط أن درجة حرارة المفاعل الثاني المثالية لإزالة المركبات العضوية المتطايرة هي 110 درجات مئوية تقريبًا. توضح الأمثلة المبتكرة المثال المبتكر 4إلى المثال المبتكر 6 المستخدم بها الماء كمثبط أن درجة حرارة المفاعل الثاني المثالية لإزالة المركبات العضوية المتطايرة هي 120 درجة مئوية تقريبًا.

وقد تبين أنه باستخدام وعاء مفاعل ثانٍ لملامسة بوليمر ممرَّر من مفاعل أول مع مثبط محفز والحفاظ على البوليمر طوال زمن مكوث في المفاعل الثاني عند درجة حرارة أعلى من درجة حرارة المفاعل الأول، يمكن الحصول على بوليمر بولي بروبيلين مع خفض مستوى المركبات العضوية المتطايرة.

ستكون الميزات والفوائد والتجسيدات الأخرى للاختراع المذكورة هنا واضحة بلا عناء لمن يمارس المهارات الاعتيادية بعد قراءة الإفصاح السابق. وفي هذا الصدد، وفي حين أننا تناولنا التجسيدات المحددة للاختراع بشيء من التفصيل، إلا أنه يمكن أن تتأثر المجموعات المتنوعة والتعديلات المتعلقة بهذه التجسيدات دون المساس بروح الاختراع ومضمونه من حيث الوصف والمطالبة.

عناصر الحماية

1. عملية تشتمل على:

أ. بلمرة polymerizing مونومرات الأوليفين olefin monomers (42) ومونومرات مشتركة comonomers اختيارية (17) في وعاء مفاعل reactor vessel أول (1)، ومن ثم تكوين تيار منتج خام raw product stream (12) مكون من مواد صلبة مبلمرة polymerized solids ومونومر غير متفاعل unreacted monomer ومونومر مشترك comonomer اختياري والمواد الصلبة المبلمرة polymerized solids المكونة من بوليمر الأوليفين olefin polymer والمركبات العضوية المتطايرة volatile organic compounds (VOC) ونظام محفز catalyst system؛

ب. تحويل تيار المنتج الخام raw product stream إلى مفاعل ثاني يلامس المواد الصلبة المبلمرة polymerized solids (14) بمثبط محفز catalyst poison (35) مختار من أول أكسيد الكربون carbon monoxide أو ثاني أكسيد الكربون carbon dioxide أو الأكسجين oxygen أو الماء أو الكحولات alcohols أو الأمينات amines أو خلائط منها، ليتم تشكيل تيار مخمَّل passivated stream وتم إيقاف البلمرة polymerization عن طريق حقن مثبط محفز catalyst poison؛

ج. الحفاظ على التيار المخمَّل passivated stream في حالة مستحثَّة في المفاعل الثاني (2)؛ و

د. ملامَسة التيار المخمَّل passivated stream داخل المفاعل الثاني بغاز دوّار circulating gas (22) يشتمل على مونومر غير متفاعل unreacted monomer موجود بكمية من 50.0 إلى 99.5٪ بالوزن بناءً على إجمالي وزن الغاز الدوّار لمدة زمن المكوث residence time، مما يقلل من تركيز المركبات العضوية المتطايرة volatile organic compounds في المواد الصلبة المبلمرة polymerized solids تبدأ من 10٪ على الأقل من الوزن مقارنة بنسبتها قبل دخول المفاعل reactor الثاني، ومن ثم يتكون تيار مواد صلبة نقية لبوليمرات الأوليفين purified olefin polymer solids stream، بحيث تكون أوعية المفاعل reactor vessels الأول والثاني عبارة عن مفاعلات بطور غاز بطبقة متميعة fluidized bed gas phase reactors؛

حيث تكون المركبات العضوية المتطايرة volatile organic compounds (VOC) هي إجمالي n-C_7 إلى n-C_{12} هيدروكربونات hydrocarbons تشتمل على أوليجومرات oligomers من مادة C_2 وC_3، وتتضمن كل تصفية الأيزومرات isomers بين قمم هيدروكربون n-C_7 hydrocarbon إلى n-

C_{12} باستخدام عمود استشراب غاز Gas chromatography column (GC)؛ وحيث يتم ملامسة مثبط المحفز catalyst poison مع المواد الصلبة المبلمرة polymerized solids أثناء نقل تيار المنتج الخام raw product stream إلى المفاعل الثاني أو يتم ملامسة مثبط المحفز catalyst poison مع المواد الصلبة المبلمرة polymerized solids في المفاعل الثاني.

2. عملية عنصر الحماية 1 حيث يتم الحفاظ على التيار المخمَّل passivated stream في الحالة المستحثَّة داخل المفاعل الثاني مع الغاز الدوار circulating gas.

3. عملية عنصر الحماية 1 حيث يتم الحفاظ على التيار المخمَّل passivated stream في الحالة المستحثَّة agitated state داخل المفاعل الثاني بالحث أو التحريك الميكانيكي.

4. عملية عنصر الحماية 1 حيث تتم ملامسة مثبط المحفز catalyst poison مع المواد الصلبة المبلمرة polymerized solids أثناء نقل تيار المنتج الخام raw product stream إلى المفاعل الثاني.

5. عملية عنصر الحماية 1 حيث تتم ملامسة مثبط المحفز catalyst poison بالمواد الصلبة المبلمرة polymerized solids في المفاعل الثاني.

6. عملية عنصر الحماية 1 حيث يتم اختيار المونومر غير المتفاعل unreacted monomer من البروبيلين propylene أو الإيثيلين ethylene أو أوليفينات ألفا alpha-olefins التي عدد ذرات الكربون بها بين 4 إلى 10 أو خلائط منها.

7. عملية عنصر الحماية 1 حيث توجد المركبات العضوية المتطايرة volatile organic compounds في المواد الصلبة المبلمرة polymerized solids بكمية بين 50 إلى 6000 جزء في المليون، حسب الوزن الكلي للمواد الصلبة المبلمرة polymerized solids.

8. عملية عنصـــر الحماية 7 حيث توجد المركبات العضـــوية المتطايرة volatile organic compounds في المواد الصـلبة المبلمرة polymerized solids بكمية بين 50 إلى 1000 جزء في المليون، حسب الوزن الكلي للمواد الصلبة المبلمرة polymerized solids.

9. عملية عنصـــر الحماية 8 حيث توجد المركبات العضـــوية المتطايرة volatile organic compounds في المواد الصـلبة المبلمرة polymerized solids بكمية بين 100 إلى 500 جزء في المليون، حسب الوزن الكلي للمواد الصلبة المبلمرة polymerized solids.

10. عملية عنصـــر الحماية 2 حيث يتم الحفاظ على التيار المخمَّل passivated stream في الحالة المستحثة agitated state عند درجة حرارة تتجاوز درجة حرارة المفاعل الأول.

11. عملية عنصر الحماية 10 حيث درجة الحرارة بين 20 درجة مئوية إلى 140 درجة مئوية.

12. عملية عنصر الحماية 11 حيث درجة الحرارة بين 90 درجة مئوية إلى 120 درجة مئوية.

13. عملية عنصر الحماية 11 حيث درجة الحرارة بين 70 درجة مئوية إلى 120 درجة مئوية.

14. عملية عنصـــر الحماية 1 حيث زمن المكوث residence time في المفاعل الثاني بين 0.1 إلى 5.0 ساعات.

15. عملية عنصـــر الحماية 1 حيث يتم إنهاء البلمرة polymerization عن طريق حقن مثبط المحفز catalyst poison.

16. عملية عنصـر الحماية 10 حيث يشـتمل نظام المحفز catalyst system على محفز مشـترك co-catalyst يتم توجيهه إلى المفاعل الأول، ويتم حقن مثبط المحفز catalyst poison في وعاء

المفاعل reactor vessel الثاني بمعدل يحقق نسبة مولية للمثبط إلى المحفز المشترك co-catalyst تبدأ من 0.5.

17. عملية عنصـــر الحماية 5 حيث يتم نقل مثبط المحفز catalyst poison إلى وعاء المفاعل الثاني مع مائع reactor vessel نقل مختار من النيتروجين nitrogen والهيدروجين hydrogen والبروبيلين propylene والإيثيلين ethylene وخلائط منها.

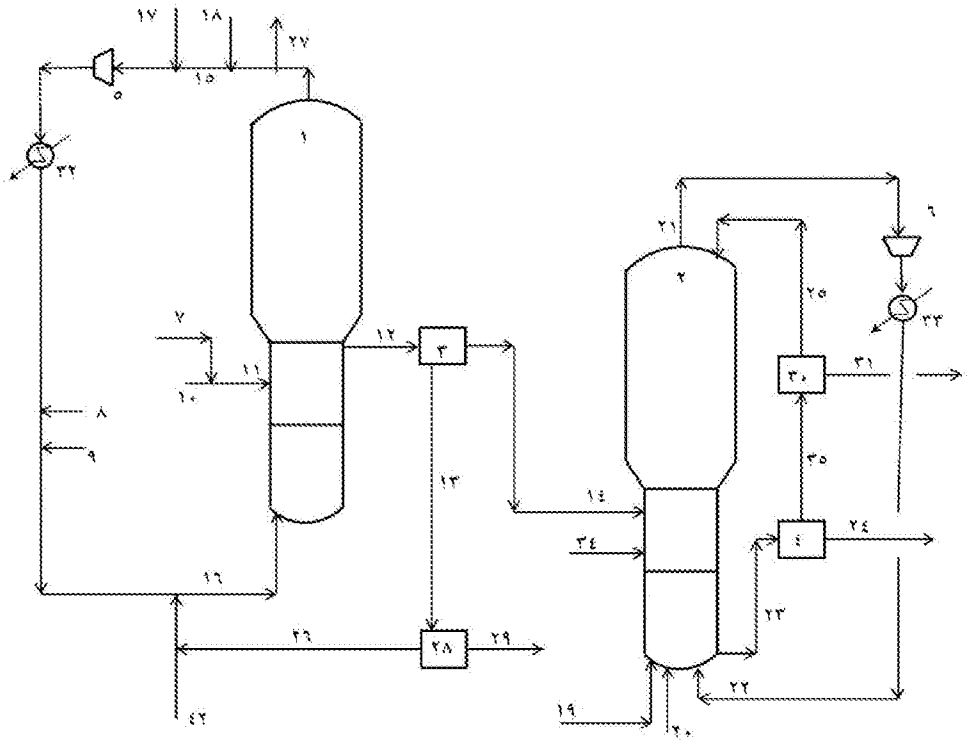
18. عملية عنصـــر الحماية 2 حيث يدور غاز التدوير circulating gas خلال وعاء المفاعل reactor vessel الثاني بسرعة سطحية superficial velocity من 0.3 إلى 1 م/ث.

19. عملية عنصر الحماية 18 حيث السرعة السطحية superficial velocity بين 0.3 إلى 0.6 م/ث.

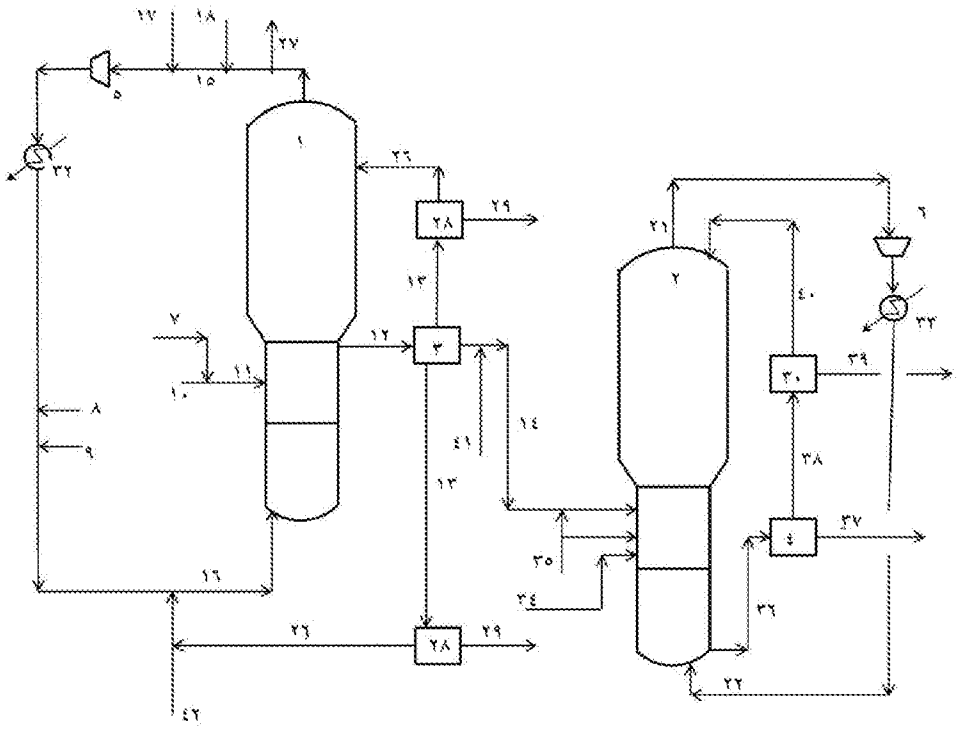
20. عملية عنصر الحماية 2 حيث يدور غاز التدوير circulating gas خلال وعاء المفاعل reactor vessel الثاني بسرعة سطحية superficial velocity تتجاوز 1 م/ث.

21. عملية عنصر الحماية 1 حيث تشتمل المواد الصلبة المبلمرة polymerized solids المطلوب ملامستها مع مثبط المحفز catalyst poison على تيار ثانٍ للمواد الصلبة المبلمرة polymerized solids من وعاء تخزين storage vessel أو مستودع silo.

22. عملية عنصـــر الحماية 1 حيث يكون وعاء المفاعل reactor vessel الثاني عبارة عن وعاء مفاعل reactor vessel يُســـتخدَم عادة كمفاعل بلمرة polymerization reactor غازي المرحلة بطبقة مميَّعة fluidized bed gas phase أو مفاعل بلمرة غازي المرحلة stirred gas phase polymerization reactor محرك أفقيًا أو رأسيًا.


١٧
١٨
٢٧
١٥
٥
٣٢
١
٢١
٢
٦
٢٥
٣٣
٧
١١
١٠
١٢
٣
٣٠
٣١
٨
٩
١٣
١٤
٣٥
٣٤
٤
٢٤
٢٣
١٦
٢٦
٢٨
٢٩
٢٢
١٩
٢٠
٤٢

الشكل ١


١٧
١٨
٢٧
٥
١٥
٣٢
١
٢٦
٢٨
٢٩
١٣
٢
٢١
٦
٤٠
٣٣
٣٠
٣٩
٧
١١
١٠
١٢
٣
٨
٩
٤١
١٤
٣٨
٣٧
٤
١٣
٣٥
٣٤
٣٦
١٦
٢٦
٢٨
٢٩
٢٢
٤٢

الشكل ٢

مدة سريان هذه البراءة عشرون سنة من تاريخ إيداع الطلب

وذلك بشـرط تسـديد المقابل المالي السـنوي للبراءة وعدم بطلانها أو سـقوطها لمخالفتها لأي من أحكام نظام براءات الاختراع والتصميمات التخطيطية للدارات المتكاملة والأصناف النباتية والنماذج الصناعية أو لائحته التنفيذية.

صادرة عن

الهيئة السعودية للملكية الفكرية

ص ب ٦٥٣١ ، الرياض ١٣٣٢١ ، المملكة العربية السعودية

SAIP@SAIP.GOV.SA