

PATENTOVÝ SPIS

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **1997-621**
(22) Přihlášeno: **26.09.1995**
(30) Právo přednosti: **03.10.1994 US 1994/316769**
(40) Zveřejněno: **14.10.1998**
(**Věstník č. 10/1998**)
(47) Uděleno: **14.11.2005**
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **11.01.2006**
(**Věstník č. 1/2006**)
(86) PCT číslo: **PCT/US1995/012242**
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 1996/010591**

(11) Číslo dokumentu:

296 150

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

C08F 10/00 (1974.07)
C08F 2/34 (1974.07)

(73) Majitel patentu:

EXXON CHEMICAL PATENTS INC., Baytown, TX,
US

(72) Původce:

Griffin John Robert, Baytown, TX, US
Dechellis Marc Louis, Houston, TX, US
Muhle Michael Elroy, Kingwood, TX, US

(74) Zástupce:

JUDr. Petr Kalenský, Hálkova 2, Praha 2, 12000

(54) Název vynálezu:

**Způsob polymerování alfa-olefinů v přítomnosti
metallocenového katalyzátoru**

(57) Anotace:

Řešení se týká způsobu polymerování α -olefinů za přítomnosti metallocenového katalyzátoru v reaktoru s plynnou fází s fluidním ložem a fluidním prostředím, kde fluidní prostředí slouží pro řízení chladicí kapacity reaktoru, kdy se použije ve fluidním prostředí množství kapaliny vpouštěné do reaktoru, které alespoň 2 % hmotn., přepočteno na celkovou hmotnost fluidního prostředí, a udržuje se funkce hustoty pevných podílů (Z) na hodnotě, která je rovna nebo větší než je vypočtená limitní funkce hustoty pevných podílů.

CZ 296150 B6

Způsob polymerování α -olefinů v přítomnosti metallocenového katalyzátoru

Oblast techniky

- 5 Vynález se týká způsobu polymerování α -olefinů v plynné fázi v přítomnosti metallocenového katalyzátoru v reaktoru s fluidním ložem a fluidním prostředím. Řešení přináší úspory a zvyšuje kapacitu produkce polymeru v reaktoru.

Dosavadní stav techniky

- 10 Objem způsobu polymerace ve fluidním loži znamenali možnost výroby celé řady polymerů. Způsob polymerace plynů ve fluidním loži je spojen s podstatnými úsporami energie ve srovnání s jinými postupy a také velmi významně snižuje náklady na investice při výrobě polymerů.
- 15 Polymerování v plynném fluidním loži se obvykle provádí kontinuálním způsobem. V jedné části takového cyklu se cyklizující proud plynu vyhřívá teplem z polymerace. Teplo se odvádí v další části cyklu chladicím systémem vně vlastního reaktoru.
- 20 Obvykle při výrobě polymeru v plynném fluidním loži z monomerů α -olefinů se vede kontinuálně plynný proud jednoho nebo více monomerů fluidním ložem za podmínek, vhodných pro reakci za přítomnosti katalyzátoru. Plynný proud se potom vypouští z fluidního lože a recykluje zpět do reaktoru. Současně se z reaktoru odebírá polymerní produkt a přidává se nový monomer, jímž se nahrazuje monomer zreagovaný.
- 25 Odstraňování tepla, vzniklého reakcí, je důležité aby se udržela teplota proudu plynu v reaktoru pod hranicí, za které dochází k degradaci polymeru i katalyzátoru. Dále je třeba zabránit tvorbě shluků částic polymeru, které nelze odebrat z reaktoru jako produkt. Toho lze dosáhnout řízením teploty toku plynu v reakčním loži, aby se pracovalo pod teplotou, za které dochází k fúzi nebo slepování částic polymeru, vzniklých polymerační reakcí. Tomu je třeba rozumět tak, že množství polymeru, jež vznikne v fluidním loži během polymerace, je ve vztahu k množství tepla, které se dá odebrat z reakčního pásma fluidního lože uvnitř reaktoru.
- 30 Obvykle, lze teplo odejmout z proudu recyklovaných plynů ochlazením tohoto proudu vně reaktoru. Požadavkem pro práci s fluidním ložem je, aby rychlost plynného proudu byla dostačující k držení lože ve fluidním stavu. V běžném reaktoru s fluidním ložem je množství kapaliny, jež cirkuluje se zřetelem na odejmutí polymeračního tepla větší, než je množství kapaliny, potřebné jako základ fluidního lože a pro dostatečné promíchávání pevných látek v kapalném loži. Ovšem se zřetelem na prevenci nadměrného strhávání pevných částic plynným proudem ven z fluidního lože se musí rychlost regulování plynného proudu upravovat. Tudíž při ustáleném stavu polymerace ve fluidním loži, kdy teplo vzniklé polymerační reakcí je v podstatě úměrné rychlosti tvorby polymeru, je vzniklé teplo rovné teplu, absorbovanému plynným proudem a ztraceno jiným způsobem tak že teplota kapalného lože zůstává konstantní.
- 35 Obvykle, lze teplo odejmout z proudu recyklovaných plynů ochlazením tohoto proudu vně reaktoru. Požadavkem pro práci s fluidním ložem je, aby rychlost plynného proudu byla dostačující k držení lože ve fluidním stavu. V běžném reaktoru s fluidním ložem je množství kapaliny, jež cirkuluje se zřetelem na odejmutí polymeračního tepla větší, než je množství kapaliny, potřebné jako základ fluidního lože a pro dostatečné promíchávání pevných látek v kapalném loži. Ovšem se zřetelem na prevenci nadměrného strhávání pevných částic plynným proudem ven z fluidního lože se musí rychlost regulování plynného proudu upravovat. Tudíž při ustáleném stavu polymerace ve fluidním loži, kdy teplo vzniklé polymerační reakcí je v podstatě úměrné rychlosti tvorby polymeru, je vzniklé teplo rovné teplu, absorbovanému plynným proudem a ztraceno jiným způsobem tak že teplota kapalného lože zůstává konstantní.
- 40 Jeden čas se mělo za to, že teplota plynného proudu vně reaktoru, jinak také označovaná jako recyklační proudová teplota, se nemůže snížit pod rosný bod recyklačního proudu. Rosným bodem recyklačního proudu je teplota, za které dochází ke kondenzování kapaliny v recyklovaném plynném proudě. Předpokládalo se, že zanesení kapaliny do plynné fáze recyklovaného proudu při způsobu polymerování v kapalném loži vyústí nevyhnutelně k ucpání potrubí recyklovaného proudu, výměníku tepla, prostoru pod kapalným ložem nebo distribučního plynného plynového zařízení. V důsledku toho postup za teploty nad rosným bodem recyklovaného proudu, s úmyslem vyhnout se problémům s přítomností kapaliny v plynném recyklovaném proudě, měl za následek, že produkční rychlost v komerčních reaktorech nebylo možno podstatněji zvýšit bez zvýšení parametrů reaktoru.
- 45 Jeden čas se mělo za to, že teplota plynného proudu vně reaktoru, jinak také označovaná jako recyklační proudová teplota, se nemůže snížit pod rosný bod recyklačního proudu. Rosným bodem recyklačního proudu je teplota, za které dochází ke kondenzování kapaliny v recyklovaném plynném proudě. Předpokládalo se, že zanesení kapaliny do plynné fáze recyklovaného proudu při způsobu polymerování v kapalném loži vyústí nevyhnutelně k ucpání potrubí recyklovaného proudu, výměníku tepla, prostoru pod kapalným ložem nebo distribučního plynného plynového zařízení. V důsledku toho postup za teploty nad rosným bodem recyklovaného proudu, s úmyslem vyhnout se problémům s přítomností kapaliny v plynném recyklovaném proudě, měl za následek, že produkční rychlost v komerčních reaktorech nebylo možno podstatněji zvýšit bez zvýšení parametrů reaktoru.
- 50 Jeden čas se mělo za to, že teplota plynného proudu vně reaktoru, jinak také označovaná jako recyklační proudová teplota, se nemůže snížit pod rosný bod recyklačního proudu. Rosným bodem recyklačního proudu je teplota, za které dochází ke kondenzování kapaliny v recyklovaném plynném proudě. Předpokládalo se, že zanesení kapaliny do plynné fáze recyklovaného proudu při způsobu polymerování v kapalném loži vyústí nevyhnutelně k ucpání potrubí recyklovaného proudu, výměníku tepla, prostoru pod kapalným ložem nebo distribučního plynného plynového zařízení. V důsledku toho postup za teploty nad rosným bodem recyklovaného proudu, s úmyslem vyhnout se problémům s přítomností kapaliny v plynném recyklovaném proudě, měl za následek, že produkční rychlost v komerčních reaktorech nebylo možno podstatněji zvýšit bez zvýšení parametrů reaktoru.

V minulosti se mělo za to, že nadměrná množství kapalin v recyklačním proudě mohou narušit fluidní postup do té míry, že se kapalně lože zhroutí za sintrování pevných částic polymeru ve formě pevné hmoty způsobující zhroucení funkce reaktoru. Tento široce rozšířený názor o zabránění kapalině v recyklačním proudě je uveden v následujících spisech: US 3 922 322, US 4 35 560, US 4 359 561 a US 5 028 670, a přihlášce EP 0 050 477 a EP 0 100 879.

Na rozdíl od tohoto názoru bylo prokázáno, jak popisuje Jenkins III a kol. ve spisu US 4 543 399 a US 4 588 790, že je možno ochladit recyklační proud na teplotu pod rosným bodem při polymeračním postupu ve fluidním loži, vyústí v kondenzování části recyklačního proudy. Toto je popsáno v uvedených dvou Jenkinsových III patentech. Výsledný proud, obsahující usušenou kapalinu se vrací zpět do reaktoru bez výše zmíněného aglomerování a/nebo ucpávání, jak se předpokládalo při zavádění kapaliny do postupu polymerování ve fluidním loži. Způsob účelového zavádění kapaliny do recyklačního proudy nebo do reaktoru je znám v průmyslu jako „kondenzační postup“ při zpracování plynové fáze polymeračního postupu.

Výše zmíněné Jenkinsovy III a kol. patentové spisy uvádějí, že pokud se teplota recyklačního proudy sníží pod bod rosného bodu „kondenzačního postupu“, je možné zvýšit produkce polymeru ve srovnání s postupem „nekondenzačního postupu“ v důsledku zvýšené kapacity chlazení. Jenkins III a kol. také zjistili, že podstatné zvýšení z hlediska prostorově-časového výtěžku lze dosáhnou množství produkce polymeru v daném objemu reaktoru, za použití „kondenzačního postupu“ s malými nebo žádnými změnami vlastností produktu.

Kapalná fáze směsi dvoufázového recyklačního proudy směsi plyn/kapalina při „kondenzačním postupu“ zůstává stržená nebo suspendovaná v plyné fázi směsi. Chlazení recyklačního proudy, za vzniku dvoufázové směsi vyústí v rovnováhu kapalina/pára. Ke zplynění kapaliny dojde jen v tom případě, je-li dodáno teplo nebo sníží-li se tlak. Zvýšení prostorově-časového výtěžku, dosaženého Jenkinsem III a kol. je výsledkem zvýšení chladicí kapaliny recyklačního proudy, která je způsobena jak většími teplotními rozdíly mezi přiváděným recyklačním proudem a teplotu fluidního lože a vaporizací kondenzované kapaliny, stržené do recyklačního proudy.

Jenkins a kol. dokládají nesnáze a celou komplexnost kontroly při pokusech rozšířit stálé operační pásmo k optimalizování prostorově-časového výtěžku v reaktoru s plynou fází.

Podle Jenkinse a kol. se recyklační plyn ochladí a vnáší do reaktoru za teploty pod rosným bodem, takže se kondenzované kapalně podíly uvnitř reaktoru vypaří. Chladicí kapacitu recyklačního plynu lze dále zvýšit za dané teploty chladicím prostředím převodu tepla. Jednou možností je přidání nepolymerovatelných materiálů (izopentanu) ke zvýšení hodnoty rosného bodu. V důsledku většího chlazení lze tak odejmout více tepla, a tím je též možný z hlediska prostorově-časového výtěžku vyšší výtěžek. Jenkins a kol. doporučují nepřevýšit 20 % hmotn., výhodně 2 až 12 % hmotn. kondenzovaných kapalných podílů v recyklačním plynu. Některá z potenciálních nebezpečí zahrnují tvorbu „bláta“ za udržení dostatečně vysoké recyklační rychlosti plynu nebo vyvarování se hromadění kapalných podílů na distribuční desce. Jenkins a kol. se nevyjadřují k tomu, kde leží horní hranice pro nepolymerovatelné nebo polymerovatelné kondenzovatelné materiály, jakož i k otázce, jak optimalizovat prostorově-časový výtěžek za použití kondenzačního způsobu.

Reaktor pro zpracování plynu v fluidním loži lze kontrolovat směrem k žádné teplotě tání a hustotě polymeru za optimální produkce. Velkou péčí je třeba věnovat, abychom se vyhnuli podmínkám, které vedou ke vzniku shluků nebo nánosů nebo v ještě horším k nestabilnímu fluidnímu loži, které se zhroutí nebo způsobí, že se částice polymeru navzájem spojí. Musí se tedy kontrolovat fluidní lože tak, aby se snížila na minimum tvorba shluků nebo nánosů, aby se předešlo zhroucení funkce lože nebo se odstranila nutnost zakončit reakci a vyprázdnit reaktor. To je také důvod, proč je třeba, aby komerční reaktory byly navrženy tak, aby pracovaly dobře v rozsahu zjištěných pracovních pásem a aby reaktory byly uzpůsobeny na používání bezpečným a popsáním způsobem.

I při pečlivém zajištění podmínek bezpečného provozu je třeba komplexní kontrola se zřetelem na nesnáze a nejistotu při experimentování, pokud je třeba zjistit nové a zlepšené pracovní podmínky.

- 5 Jsou zde cílové hodnoty, dané polymerem a katalyzátorem pro pracovní teplotu, poměr komonomeru nebo komonomerů k monomeru a poměr vodíku k monomeru. Reaktor a chladicí soustava je v tlakovém zařízení. Jejich obsah se monitoruje, a to bez zbytečného sledování fluidizace měřením kromě jiného
- 1) tlaku nahoře,
 - 10 2) rozdíly tlaku v různých výškách podél lože,
 - 3) teploty směrem vzhůru ložem,
 - 4) teploty ve fluidním loži, jakož i teploty směrem dolů ložem,
 - 5) složení plynu,
 - 6) rychlosti přívodu plynu. Tato měření se provádějí se zřetelem na kontrolu přidávání katalyzátoru, parciálního tlaku monomeru a rychlosti recyklovaného plynu, kromě dalších. Odstraňování polymeru je v některých případech vynuceno hustotou pevných usazenin (nefluidních) nebo hustotou vlastních fluidních usazenin v závislosti na vlastním zařízení, což je třeba dobře sledovat, jako i hladiny popele v polymeru. Celé zařízení je uzavřená soustava. Při operačních změnách postupu z hlediska jedné nebo více změřených hodnot se dojde k následné změně dalších hodnot někde jinde. Sledování optimalizace kapacity zařízení závisí na maximálním omezení rušivých faktorů.

Není jednotný názor na to, co způsobuje shluky nebo vznik nánosů. Shlukování jednotlivých částic polymeru je přítomno zřejmě proto, že nedostačující převod tepla je způsobený neodpovídající fluidizací kapalného lože. Dosud nebyly zjištěny jasné závislosti mezi usazováním jednotlivých částic a měřením a výskytem shlukování nebo tvorby nánosů. Používá se zde celek zjištění změřených hodnot a kontroly s přihlédnutím k bezpečnému provozu použitého zařízení pro účel výroby.

Průmyslová zařízení pro práci v plynné fázi jsou nákladná a vysoce produktivní. Rizika spojená s experimentováním v takovýchto zařízení jsou vysoká, protože protože prostoje ve výrobě přijdou drahο. Je proto nesnadné experimentálně prozkoumat návrh a operační hranice s ohledem na náklady a rizika.

Je žádoucí zajistit způsob určení stálých pracovních podmínek pro polymeraci v plynném fluidním loži za účelem ulehčení nalezení optimálního návrhu celého zařízení a pro stanovení procesních podmínek daného návrhu zařízení. Také je žádoucí vyvinout postup polymerování v plynném fluidním loži s maximální produktivitou reaktoru.

Smyslem předloženého vynálezu je stanovit stabilní operační pásma pro způsob polymerace v plynném fluidním loži a navrhnout zařízení, nalézt kritéria zařízení pro provoz s malým rizikem selhání, současně s vysokou časovou produktivitou zařízení a/nebo vyvarovat se jakýchkoliv omezení celkové kapacity zařízení způsobené produktivitou reaktoru.

Podstata vynálezu

Vynálezem je způsob polymerování α -olefinů v přítomnosti metallocenového katalyzátoru. Podstatou předloženého vynálezu je způsob polymerování α -olefinů v přítomnosti metallocenového katalyzátoru v reaktoru s plynnou fází s fluidním ložem a fluidním prostředím, kde fluidní prostředí slouží pro řízení chladicí kapacity reaktoru, kdy způsob sestává z použití kapaliny ve fluidním prostředí v množství vstupujícím do reaktoru, které je větší než 2 % hmotn., vztaženo na celkovou hmotnost fluidního prostředí a funkce hustoty pevných podílů (Z) se udržuje na hodnotě, která je rovna nebo větší než je vyčtený limit funkce pevných podílů.

Množství kapaliny je větší než 15 % hmotn., výhodně větší než 20 % hmotn., zejména je v rozsahu 25 až 40 % hmotn., vztaženo na celkovou hmotnost fluidního prostředí.

- 5 Způsob polymerování α -olefinů v přítomnosti metallocenového katalyzátoru v reaktoru s plynnou fází s fluidním ložem a fluidním prostředím majícím plynnou a kapalnou fází, vstupující do reaktoru, zahrnuje následující stupně
 - a) řízení chladicí kapacity fluidního prostředí řízením poměru plynné a kapalné fáze;
 - b) výpočet limitu funkce hustoty pevných podílů;
 - 10 c) udržování nebo monitorování funkce hustoty pevných podílů (Z); a
 - d) úprava funkce hustoty pevných podílů (Z) pro udržení na hodnotě vyšší nebo rovné vypočtenému limitu funkce hustoty pevných podílů.

- 15 Vynález popisuje způsob polymerování α -olefinů za přítomnosti metallocenového katalyzátoru v plynné fázi v reaktoru s fluidním ložem a fluidním prostředím, kde změna entalpie fluidního média vypouštěného a vpouštěného do reaktoru je větší než 81 410 kg.m.s⁻²/kg (35 Btu/lb), výhodně nad 93 040 kg.m.s⁻²/kg (40 Btu/lb).

- 20 Vynález se dále týká způsobu polymerování α -olefinů za přítomnosti metallocenového katalyzátoru v reaktoru s plynnou fází s produkčním poměrem nad 2441 kg/hod.m².

- 25 Dalším provedením předloženého vynálezu je stanovení stálých pracovních podmínek pro reaktor s plynnou fází ve fluidním loži tím, že se stanoví všechny vlastnosti nutné pro stabilitu fluidního lože za kontroly složení fluidního prostředí nebo recyklovaného proudu pro zajištění rozsahu hodnot pro dodržení stabilních pracovních podmínek.

- 30 Předložený vynález provádí způsob kontrolování reaktoru pro polymerování v plynné fázi ve fluidním loži, a to sledováním podmínek v reaktoru, které naznačují počátek nebo selhání reakce, jakož i sledováním složení fluidního média nebo recyklačního proudu jako odezvu na počátek reakce a s vyvarováním se selhání. Podle výhodného provedení se sleduje funkce hustoty hmoty. Tato funkce se udržuje rovná nebo výhodně nad hodnotou, která závisí na teplotě, tlaku, variabilních vlastnostech částic, jako je jejich velikost, hustota v pevném stavu a hustota usazené hmoty, dále jako jsou variabilní vlastnosti plynu, tedy složení a rychlost plynu, jak je dále definována.

- 35 Vynález dále zajišťuje způsob stanovení stabilních pracovních podmínek pro polymeraci s plynnou fází ve fluidním loži kondenzovaným postupem, která sestává ve zjišťování změn hustoty fluidizované hmoty v reaktoru spolu se změnami složení fluidního média; a zvýšení chladicí kapacity recyklačního proudu, bez překročení hranice, ve které je snížení hustoty fluidizované hmoty ireverzibilní. Obecně plavidlo pro snížení funkce hustoty hmoty pod minimum nebo limitní hodnoty, jak jsou definovány v předloženém vynálezu může v sobě zahrnovat riziko přerušení funkce fluidního lože, čemuž je třeba se vyhnout.
- 40

- 45 Další provedení vynálezu popisuje způsob polymerace s plynnou fází ve fluidním loži, kdy se vede plynný proud, obsahující monomer reaktorem s kapalným ložem za přítomnosti metallocenového katalyzátoru a za podmínek vhodných pro reakci za vzniku polymerního produktu a proudu, obsahujícího nezreagované monomerní plyny, za stlačení a ochlazení proudu, smíchání proudu s přiváděnými složkami a navrácení plynné fáze a kapalné fáze do uvedeného reaktoru, přičemž zlepšení záleží v tom, že se ochlazení provede tak, že kapalná fáze je větší než 2 %, s výhodně větší než 15 %, zejména větší než 20 % uváděno hmotnostně, na celkovou hmotnost recyklovaného proudu, složení tohoto proudu je takové, že funkce hustoty hmoty se udržuje nad limitní hodnotou, jak se popisuje dále.
- 50

Podle jiného provedení vynálezu se popisuje postup polymerace α -olefinu nebo α -olefinů za přítomnosti metalocenového katalyzátoru v reaktoru s plynnou fází s fluidním ložem a fluidním médiem, zahrnujícím plynnou fází a kapalnou fází vstupující do rektoru, přičemž způsob zahrnuje:

- 5 a) kontrolování chladicí kapacity fluidního prostředí sledováním poměru plynné fáze ke kapalně fázi,
- b) propočet limitní funkce hustoty pevného podílu,
- c) udržování nebo sledování funkce hustoty pevného podílu (Z),
- d) úpravu funkce hustoty pevného podílu (Z) za udržování funkce hustoty pevného podílu (Z) na hodnotě vyšší nebo rovné vypočtenému limitu funkce hustoty pevného podílu.

10 Podle dalšího provedení způsobu podle předloženého vynálezu se popisuje kontinuální postup polymerování α -olefinu nebo α -olefinů za přítomnosti metalocenového katalyzátoru v reaktoru s plynnou fází s fluidním ložem a fluidním médiem, obsahujícím plynnou fází a kapalnou fází, vstupující do reaktoru, kdy způsob obsahuje:

- 15 a) kontrolování chladicí kapacity uvedeného fluidního prostředí kontrolováním poměru plynné fáze ke kapalně fázi, a
- b) udržování funkce hustoty pevného podílu (Z) na hodnotě vyšší nebo rovné vypočtenému limitu funkce hustoty pevného podílu.

20 Další provedení podle předloženého vynálezu popisuje kontinuální způsob se zřetelem na zvýšení produktivity reaktoru při polymeraci v reaktoru s plynnou fází ve fluidním prostředí a fluidním ložem, kdy způsob zahrnuje zavádění plynného proudu s obsahem monomeru do reakčního pásma za přítomnosti metalocenového katalyzátoru za vzniku polymerního produktu, odebrání produktu, odebrání fluidního média obsahujícího nezreagovaný monomer z reakčního pásma, smí-
25 sení fluidního média s uhlovodíkem a polymerovatelným monomerem nebo polymerovatelnými monomery za tvorby kapalně a plynné fáze a recyklování fluidního média do uvedeného reaktoru, přičemž tento způsob obsahuje:

- a) zavedení uhlovodíku do fluidního prostředí pro zvýšení chladicí kapacity fluidního média nad alespoň $93\,040\text{ kg}\cdot\text{m}\cdot\text{s}^{-2}/\text{kg}$ ($40\text{ Btu}/1\text{b}$),
- 30 b) zvýšení rychlosti odebrání polymerního produktu nad alespoň $2441\text{ kg}/\text{hod}\cdot\text{m}^2$,
- c) propočet limitu funkce hustoty pevného podílu,
- d) úprava funkce hustoty pevného podílu (Z) pro udržování na hodnotě vyšší než rovné vypočtenému limitu funkce hustoty pevných podílů.

35 Popsané výhody předloženého vynálezu budou jasné a lépe srozumitelné s následujícího podrobného popisu ve spojitosti s připojeným vyobrazením, kde obr. 1 je schéma výhodného provedení reaktoru, používaného v praxi při způsobu polymerace v plynné fázi ve fluidním loži pro výrobu polymerů podle předloženého vynálezu.

40 V následujícím jsou tytéž části v popisu a na obrázku označeny stejnými číslicemi. Obrázek není proveden v měřítku a některé části byly provedeny ve zvětšeném měřítku ve snaze lépe ilustrovat způsob podle předloženého vynálezu.

Vynález není omezen na určitý typ nebo druh polymerace nebo kopolymerace, je zejména vhodný pro polymerační reakce, zahrnující polymerování jednoho nebo více monomerů, například typu olefinových monomerů, jako je ethylen, propylen, 1-buten, 1-penten, 4-methyl-1-penten, 1-hexen, 1-okten a styren. Další skupina monomerů může zahrnovat polární vinyly, konjugované i nekonjugované dieny, acetylen a monomery typu aldehydů.

50 Katalyzátorem, použitým při zlepšeném způsobu podle vynálezu může být metalocenová složka, obsahující jednoduché nebo násobné cyklopentadienylové komponenty, reagující buď s alkylova-

nou, nebo alkoxylovanou kovovou složkou nebo se složkou iontové sloučeniny. Tyto katalyzátory mohou zahrnovat částečně nebo zcela aktivované kompozice prekurzoru, katalyzátory mohou být modifikovány předpolymerováním nebo zakapslením a katalyzátory mohou být na nosiči.

- 5 Rovněž předložený vynález není omezován na specifický typ polymerační reakce, diskuze způsobu podle zlepšeného provedení předloženého vynálezu je zaměřena na polymeraci v plynné fázi monomerů olefinů, například polyethylenu, kde je předložený vynález zejména vhodný. Podstatné zvýšení produktivity reaktoru je možné, bez nepříznivého ovlivnění kvality produktu nebo jeho vlastností.

- 10 Pro dosažení vyšších chladicích kapacit a tedy i vyšší produktivity reaktoru může být žádoucí zvýšit rosný bod recyklačního proudu, což umožní možnost odejmutí vyššího podílu tepla z fluidního lože. Pro účely této přihlášky jsou pojmy „recyklační proud“ a „fluidní médium“ zaměnitelné. Rosný bod recyklačního proudu se dá zvýšit zvýšením operačního tlaku v soustavě reakce/recyklování a/nebo zvýšením procentuálního obsahu kondenzovatelných kapalných podílů a snížením obdobného obsahu nekondenzovatelných plynů v recyklačním proudu způsobem popsaným Jenkins a kol. ve spisech US 4 588 790 a US 4 543 399. Kondenzovatelná kapalina může být inertní vzhledem ke katalyzátoru, reagujícím složkám a vzniklému reakčnímu produktu; může také obsahovat komonomery. Kondenzovatelnou kapalinu lze zavést do soustavy reakce/recyklování v kterémkoli místě a okamžiku soustavy, jak to bude později doloženo ve spojitosti s obr. 1. Pro účely tohoto vynálezu se pojmem kondenzovatelné kapaliny míší nasycené nebo nenasyčené uhlovodíky. Jako příklady vhodných inertních kondenzovatelných kapalin lze uvést těkavé kapalně uhlovodíky, které lze vybrat ze skupiny nasycených uhlovodíků se dvěma až osmi uhlíkovými atomy. Vhodnými nasycenými uhlovodíky jsou propan, n-butan, izobutan, n-pentan, izopentan, neopentan, n-hexan, izohexan další nasycené uhlovodíky se šesti atomy uhlíku, n-heptan a n-oktan, jakož i další nasycené uhlovodíky se sedmi a osmi atomy uhlíku nebo jejich směsi. Výhodnými inertními kondenzovatelnými uhlovodíky jsou nasycené uhlovodíky se čtyřmi a šesti atomy uhlíku. Kondenzovatelné kapaliny mohou rovněž obsahovat polymerovatelné a kondenzovatelné komonomery, jako jsou olefiny, α -olefiny, diolefiny, dále diolefiny obsahující alespoň jeden α -olefin nebo jejich směsi, obsahující některý z výše uvedených monomerů, které mohou být částečně nebo zcela vtěsnány do polymerního produktu.

- Při praktickém provádění způsobu podle předloženého vynálezu se množství plynu v recyklačním proudu a rychlost recyklačního proudu udržuje na hladině dostačující k udržení kapalně fáze směsi v suspenzi plynné fáze, až dospěje recyklační proud do fluidního lože, takže se kapalina nehromadí v záhlaví dna reaktoru pod distribuční deskou. Rychlost recyklačního proudu musí být dostatečně vysoká, aby udržela a promíchávala fluidní lože uvnitř reaktoru. Rovněž je žádoucí, aby kapalina, která se zavádí do fluidního lože, byla dispergována a zplyněna rychle.

- 40 Při kontrolování složení, teploty, tlaku a povrchové rychlosti plynu ve vztahu ke složení a fyzikálním charakteristikám polymeru je důležité udržovat fluidní lože životaschopné. Fluidní lože v aktivním stavu nebo stále pracovní podmínky jsou definovány tím, že se udržují suspendované částice fluidního lože, dobře promíchané, ve stabilním stavu za reaktivních podmínek, aniž by docházelo k tvorbě podstatných množství aglomerátů (tedy shluků nebo nánosů), které by přerušily funkci reaktoru a další provádění způsobu.

- Podle jednoho z výhodných provedení se může kondenzovat nad 15 % hmotn., výhodně nad 20 % hmotn. recyklačního proudu, případně tento podíl může být v kapalně fázi, aniž by došlo k přerušování fluidního postupu, to za předpokladu, že se nepřekročí bezpečné pracovní rozmezí stálých pracovních pásem podle stanovení pomocí měření hustoty pevných podílů ve fluidním loži.

- Během postupu polymerování reaguje menší podíl (obvykle do 10 %) plynného proudu, stoupajícího vzhůru fluidním ložem. Podíl tohoto proudu, který nezreagoval, tj. větší podíl, stoupá do prostoru nad fluidním ložem do tak zvaného volného pásma, jež může být pásmem snižujícím rychlost. V tomto volném pásmu mohou spadnout zpět do fluidního lože větší pevné částice

polymeru, které byly vymrštěny vzhůru nad lože prsknutím vzduchových bublinek a pronikly tak povrchem nebo byly strženy plynným proudem. Menší pevné částice polymeru, označované v průmyslu jako „jemné“ jsou strhávány pryč spolu s recyklačním proudem, protože jejich konečné rychlosti usazení jsou nižší než rychlosti recyklačního proudu v uvedeném volném pásmu.

Pracovní teplota při postupu se nastaví nebo upraví na teplotu pod táním nebo slepováním se vzniklých částic polymeru. Dodržování této teploty je důležité, protože se tím předejde ucpání reaktoru shluky polymerních částic, jejichž růst je velmi rychlý, dosahuje-li teplota vyšších hladin. Tyto shluky mohou být postupem doby příliš velké, než by bylo možno je odstranit z reaktoru jako polymerní produkt a mohou způsobit zhroucení způsobu i reaktoru. Také tyto shluky, pokud se dostanou při postupu směrem dále jako polymerní produkt mohou přerušit, například soustavu přepravy, zařízení pro sušení nebo vytlačování. Stěny reaktoru lze upravit podle US 4 876 320, který se pro úplnost cituje.

Podle jednoho výhodného provedení způsobu podle předloženého vynálezu je vstupní místo recyklačního proudu výhodně pod nejnižším místem fluidního lože tak, aby došlo k jednotnému toku recyklačního proudu reaktorem, aby se tím udrželo fluidní lože v suspendovaném stavu a zajistila se tak jednotnost recyklačního proudu, jak stoupá vzhůru recyklačním ložem. Podle jiného provedení podle vynálezu se může recyklační proud rozdělit do dvou nebo více oddělených proudů a jeden nebo více z nich se vede přímo do fluidního lože za předpokladu, že rychlost plynu pod fluidním ložem i tímto ložem je dostačující, aby se lože udrželo v suspenzi. Například lze rozdělit recyklační proud na kapalný a plynný proud a ty lze zavádět odděleně do reaktoru.

Při praktickém provádění zlepšeného způsobu podle předloženého vynálezu se recyklační proud, obsahující směs plynné a kapalně fáze, uvnitř reaktoru pod distribuční deskou může tvořit odděleným injikováním kapaliny a recyklačního plynu za podmínek, kdy vznikne proud, obsahující obě tyto fáze.

Výhody předloženého vynálezu nejsou nijak omezeny na výrobu polyolefinů. Řešení podle vynálezu lze použít v praxi ve spojení s jakoukoli exotermní reakcí, jež se provádí v plynném fluidním loži. Výhody postupu při použití pro kondenzování i při jiných postupech obecně stoupají přímo s blízkostí rosného bodu teploty recyklačního proudu a reakční teplotou uvnitř fluidního lože. Pro daný rosný bod mohou výhody postupu podle předloženého vynálezu stoupat přímo v závislosti na procentu kapaliny v recyklačním proudě, jak se vrací zpět do reaktoru. Vynález dovoluje použití vysokých % kapalného podílu.

Reaktor s plynným fluidním ložem se zvláště dobře hodí pro výrobu polymerů způsobem podle předloženého vynálezu. Je to jasně patrné z obr. 1, vztahová značka 10. Je třeba poznamenat, že reakční systém, znázorněný obr. 1, je pouze míněn jako příklad. Způsob podle předloženého vynálezu je právě tak dobře vhodný pro jakýkoli běžný reakční systém s fluidním ložem.

Na obr. 1, reaktor 10 zahrnuje reakční pásmo 12 a volné pásmo, které v tomto případě je také zónou snižující rychlost 14. Poměr výšky k průměru reakčního pásma 12 může velmi kolísat v závislosti na požadované produkční kapacitě a na době prodlení. Reakční pásmo 12 zahrnuje fluidní lože, obsahující rostoucí částice polymeru, vzniklé částice polymeru a malé množství katalyzátoru. Fluidní lože v reakčním pásmu 12 je nadnášeno recyklačním proudem nebo fluidním prostředím 16, obvykle vzniklým z přívodu a recyklačních kapalin. Recyklační proud se dostává do reaktoru distribuční deskou 18 v části dna reaktoru a tato deska napomáhá jedné fluidizaci, a nadnáší také fluidní lože v reakčním pásmu 12. Se zřetelem na udržení fluidního lože v reakčním pásmu 12 v suspendovaném nebo životaschopném stavu přerušuje obvykle povrchová rychlost plynu, proudícího reaktorem minimální proudění, jež je nutné pro fluidizaci.

Polymerní částice v reakčním pásmu 12 pomáhají předcházet tvorbě lokalizovaných „horkých míst“, zachycují a distribuují částice katalyzátoru fluidním ložem. Při zahájení postupu se reaktor

10 naplní základním podkladem polymerních částic, než se začne zavádět recyklační proud 16. Tyto polymerní částice jsou obvykle tytéž, jako jsou nové polymerní částice, jak se mají tvořit, avšak, jsou-li jiné, jsou strženy s nově vzniklým prvním produktem po zahájení recyklování, přidání katalyzátoru a ustavení reakce. Tato směs se obvykle oddělí od později vzniklé nové produkční směsi pro jiné použití. Katalyzátory, obvykle používané ke zlepšení způsobu podle předloženého vynálezu, jsou zpravidla citlivé na přítomnost kyslíku a proto se katalyzátor výhodně skladuje v zásobníku katalyzátoru 20 pod ochrannou vrstvou plynu, inertního vzhledem k skladovanému katalyzátoru, jako jsou bez omezení, dusík nebo argon.

10 Metalocenové katalyzátory jsou například typicky sloučeniny přechodných kovů a prostorově náročnými ligandy, odpovídající obecnému vzorci



kde L je prostorový ligand; A je odštěpující se skupina nebo ligand vázaný na M a schopný vložit olefin mezi vazbu M-A, M znamená přechodný kov, m i n jsou takové čísla, že celkový počet valencí ligandu odpovídá valencím přechodného kovu. Výhodně je katalyzátor čtyř-koordinovaný, takže sloučenina je ionizovatelná do stavu s nábojem 1+.

Kterékoliv dva z ligandů L a/nebo A mohou být vzájemně spojeny můstkem. Metalocenové sloučeniny mohou být plně „sendvičovými“ látkami se dvěma nebo více ligandy L, a to mohou být ligandy cyklopentadienylové, cyklopentadienové nebo substituované cyklopentadienylové, nebo „polosendvičové“ sloučeniny, mající jeden ligand L, což je cyklopentadienylový ligand, případně substituovaný heteroatomem nebo uhlovodíkovou skupinou, jako je indenyllový ligand, ligand benzindenyllový nebo fluorenylový a podobně nebo jakýkoliv jiný ligand schopný vazby η^5 na přechodný kovový atom (M). Jeden nebo více z těchto prostorově náročných ligandů je n-vázán na atom přechodného kovu. Každá skupina L může být substituována kombinací substituentů, které mohou být totožné nebo různé a zahrnují vodík, lineární, rozvětvenou nebo cyklickou skupinu alkylovou, alkenylovou nebo arylovou. Atom kovu (M) může být přechodný kov ze skupiny 4, 5 nebo 6 nebo kov lanthanidové a aktiniové řady, výhodně pak přechodný kov ze skupiny 4, zejména titan, zirkonium nebo hafnium v jakémkoli oxidačním stavu, výhodně +4. Při jednom z provedení je přechodným kovem zirkon, cyklem je cyklopentadienylový kruh, substituovaný dvěma nebo více alkylovými zbytky, výhodně dvěma různými alkylovými zbytky. Na přechodný kov mohou být vázány další ligandy, jako odštěpující se skupina, jako je bez omezení některý z aminů, fosfinů, etherů apod. Navíc kromě vazby na přechodný kov mohou být takové ligandy případně vázány na A nebo L.

35 Metalocenovým katalyzátorem je alespoň jedna složka metalocenového katalyzátoru nebo metalocenový katalyzátor, jak je popsán výše, obsahující jednu nebo více z cyklopentadienylových skupin v kombinaci s přechodným kovem. Mohou to být metalocenové katalyzátory, které lze aktivovat aktivátorem, jako je alumoxan nebo jeho derivát, ionizujícím aktivátorem, Lewisovou kyselinou nebo kombinací těchto, za tvorby aktivovaného polymeračního katalyzátorového systému, který může být zakotven na nosiči, typicky povahy anorganického oxidu nebo chloridu, nebo na pryskyřičném materiálu, jako je polyethylen. Příklady metalocenových katalyzátorů bez jakéhokoli omezení, jakož i typy katalytických soustav jsou podrobně diskutovány v US spisech US 4 808 561, US 5 017 714, US 5 055 438, US 5 064 802, US 5 124 418, US 5 153 157 a US 45 5 324 800, na které se zde odkazuje.

Fluidizace fluidního lože v reakčním pásmu 12 se dosáhne vysokou rychlostí připouštěného recyklačního proudu 16 do reaktoru a reaktorem 10. Typicky při tomto postupu převyšuje rychlost recyklačního proudu 16 desetkrát až padesátkrát rychlost, za které je vlastní přívod vpouštěn do recyklačního proudu 16. Tato vysoká rychlost recyklačního proudu 16 stačí pro povrchovou rychlost plynu, jež je nutná pro suspendování a promíchání fluidního lože v reakčním pásmu 12 do fluidního stavu.

Fluidní lože má obecný vzhled podobný prudce vroucí kapalině s hustou masou částic v individuálním pohybu, což je způsobeno perkolací a probubláváním plynu fluidním ložem. Jak recyklační proud 16 prochází fluidním ložem v reakčním pásmu 12, dochází zde k poklesu tlaku. Tento pokles tlaku je rovný, nebo mírně vyšší než je hmotnost fluidního lože v reakčním pásmu 12 dělená plochou průřezu reakčního pásma 12, což znamená, že pokles tlaku je závislý na geometrii reaktoru.

K obr. 1: přívod, který se má zpracovávat, se přidává do recyklačního proudu 16 v místě 22. Plynový analyzátor 24 přijímá vzorky plynu z recyklačního potrubí 16, zaznamenává složení recyklačního proudu 16, tudý procházejícího. Plynový analyzátor 24 je uzpůsoben k regulaci složení recyklačního proudu v potrubí 16 a přívodu k udržení stálého stavu složení recyklačního proudu 16 v reakčním pásmu 12. Plynový analyzátor 24 zpravidla analyzuje vzorky, odebrané z recyklačního proudu v potrubí 16 v místě mezi volným pásmem 14 a výměníkem tepla 26, výhodně mezi kompresorem 28 a výměníkem tepla 26.

Recyklační proud 16 stoupá vzhůru reakčním pásmem 12 za absorbování tepla, jež vzniklo při postupu polymerování. Část recyklačního proudu 16, jež nezreaguje v reakčním pásmu 12, opouští reakční pásmo 12 a stoupá vzhůru za ztráty rychlosti do volného pásma 14. Jak je to popsáno výše, v tomto pásmu 14 v důsledku ztráty rychlosti větší podíl ztrženého polymeru spadne zpět do fluidního lože v reakčním pásmu 12, čímž se sníží možnost stržení pevných částic polymeru do recyklačního proudu v potrubí 16. Reakční proud 16, jak byl již jednou stržen z horní části reaktoru nad volným pásmem 14, se potom stlačí kompresorem 28 a prochází výměníkem tepla 26, kde se teplo, vzniklé polymerační reakcí a stlačením plynů odebere z recyklačního proudu 16 před vrácením recyklačního proudu 16 zpět do reakčního pásma 12 v reaktoru 10. Výměník tepla 26 je běžného typu a může se umístit do linie recyklačního proudu 16 jak ve svislé, tak i ve vodorovné poloze. Podle alternativního provedení způsobu podle předloženého vynálezu lze použít více než jedno pásmo výměníku tepla nebo kompresních pásem při recyklování proudu 16.

Z obr. 1 plyne: recyklační proud 16 se po vypuštění z výměníku tepla 26 vrací dnem do reaktoru 10. Výhodně je pod deskou pro distribuci plynu 18 umístěn deflektor kapalného toku 30. Ten zabraňuje tomu, aby se polymer usazováním neshlukl v pevnou hmotu a udržuje suspenzi polymerních částic v kapalině v recyklačním proudu 16 pod distribuční deskou 18. Výhodným typem zmíněného deflektoru je tvar anulárního disku, viz například US 4 933 149. Použití takového anulárního typu disku zajišťuje jak středový tok směrem vzhůru, tak i vnější obvodový tok. Střední tok směrem vzhůru pomáhá strhávání kapalných kapiček v záhlaví u dna a vnější periferní tok napomáhá k minimalizování polymerních částic v záhlaví u dna. Distribuční destička 18 rozptyluje recyklační proud 16, čímž se znemožní proud, který se vpouští do reakčního pásma 12, aby stoupal přímo vzhůru, jakož i se znemožní tryskání, jež by narušilo fluidizaci fluidního lože v reakčním pásmu 12.

Teplota fluidního lože je závislá na teplotě, za které se částice slepují a v podstatě závisí na třech faktorech:

- 1) na aktivitě katalyzátoru a rychlosti injikování katalyzátoru, čímž se kontroluje rychlost polymerování a s tím spojená rychlost vzniku tepla,
- 2) na teplotě, tlaku a složení recyklačních doplňovacích toků, zaváděných do reaktoru, a
- 3) na objemu recyklačního proudu, který prochází fluidním ložem. Množství kapaliny, jež se zavádí do lože s recyklačním proudem nebo odděleně, jak je uvedeno výše, zejména ovlivňuje teplotu, protože kapalina se vypařuje v reaktoru, a to slouží ke snížení teploty fluidního lože. Obvykle se ke kontrole produkce polymeru používá rychlost přidávání katalyzátoru.

Teplota fluidního lože v reakčním pásmu 12 podle výhodného provedení zůstává konstantní v rovnovážném stavu neustálým odebráním reakčního tepla. K rovnovážnému stavu reakčního

pásma 12 dojde, když množství tepla, vzniklého při postupu je v rovnováze s množstvím tepla odebraného. Tento rovnovážný stav vyžaduje, aby celkové množství materiálu, přidávaného do postupu polymerace, bylo vyváжено množstvím polymeru a dalších materiálů, odebíraných ze soustavy. V důsledku toho je teplota, tlak a složení v kterémkoliv bodu způsobu z hlediska času konstantní. Není zde žádný podstatný teplotní gradient ve většině fluidního lože v reakčním pásmu 12, ale je zde teplotní gradient u dna fluidního lože v reakčním pásmu 12 v pásmu nad distribuční deskou plynu 18. Tento gradient je důsledkem rozdílu mezi teplotou recyklačního proudu 16, vpouštěného distribuční deskou 18 u dna reaktoru 10 a teplotou fluidního lože v reakčním pásmu 12.

Výkonná funkce reaktoru 10 vyžaduje dobrou distribuci recyklačního proudu 16. Pokud se dovo-
lí, aby narůstající nebo vznikající částice polymeru a částice katalyzátoru sedaly ve fluidním loži,
může dojít ke splynutí polymeru. Důsledkem toho může být a i v extrémním případě tvorba
pevné hmoty uvnitř reaktoru. Reaktor běžné provozní velikosti obsahuje tisíce kilogramů poly-
merních pevných podílů v každém čase. Odstranění pevné hmoty polymeru takové velikosti je
spojeno s nesmírnými potížemi, vyžadujícími velkou námahu s velkou dobou odstavení provozu
a tedy prodlením ve výrobě. Stanovením stálých operačních podmínek za pomoci měření hustoty
fluidizovaného pevného podílu lze dospět ke zlepšenému způsobu polymerování, kdy se udrží
fluidizace i podpora fluidního lože v reakčním pásmu 12 v reaktoru 10.

Podle výhodného provedení se použijí změny hustoty fluidizovaného pevného podílu pro různé
druhy polymeru a/nebo katalyzátoru k optimalizování způsobu, jeho podmínek a pro celé zaříze-
ní. Hustota fluidizovaného pevného podílu je poměr změřeného poklesu tlaku směrem vzhůru
středovou částí reaktoru k výšce takové fixované části. Je to střední hodnota, jež může být větší
nebo menší než je místní hustota pevné hmoty v kterémkoliv místě fixované části reaktoru. Tomu
je třeba rozumět tak, že za určitých podmínek, jak je to odborníkům v oboru jasné, se může
měřením zjistit střední hodnota, jež je vyšší nebo nižší než lokalizovaná hustota pevné látky
v loži. Zjistili jsme, že jak se koncentrace kondenzované složky zvyšuje v plynném proudu,
procházejícím ložem, lze dosáhnout definovatelného bodu, za kterým hrozí nebezpečí selhání
celého postupu, zvyšuje-li se koncentrace dále. Tento bod je charakterizován ireverzibilním
poklesem hustoty fluidizovaných pevných podílů se zvýšením kondenzovatelných kapalin a
jejich koncentrace v plynu. Obsah kapalin v recyklačním proudu vpouštěném do reaktoru nemusí
být přímo rozhodující. K poklesu hustoty fluidizovaných pevných podílů obvykle dochází bez
pozorovatelné odpovídající změny hustoty usazených pevných podílů granulí konečného produk-
tu. Takže změna fluidního chování se, jež se projeví poklesem hustoty fluidizovaných pevných
podílů nemusí zřejmě zahrnovat jakoukoliv permanentní změnu charakteristik polymerních částic.

Koncentrace kondenzovatelných kapalin v plynu, za které dochází k poklesu hustoty fluidizova-
ných pevných podílů, závisí na typu polymeru, který se má vyrobit a na dalších podmínkách při
postupu. Ty lze zjistit monitorováním hustoty fluidizovaných pevných podílů, jako je koncentra-
ce kondenzovatelných kapalin v plynu zvyšujících se pro daný typ polymeru a další pracovní
podmínky.

Hustota fluidizovaných pevných podílů záleží na dalších proměnných veličinách navíc ke kon-
centraci kondenzovatelných kapalných podílů v plynu, to zahrnuje například povrchovou rychlost
plynu proudícího reaktorem, jakož i charakteristiky částic, jako je jejich velikost, hustota, dále
hustota sedajících pevných částic, dále hustota plynu, viskozita, teplota a tlak. Takže při testech
stanovujících změny hustoty fluidizovaných pevných podílů, které lze připsat na vrub změnám
koncentrací kondenzovatelných kapalin v plynu, je třeba se vyvarovat podstatnějších změn dal-
ších podmínek. Do rozsahu předloženého vynálezu spadá monitorování dalších proměnných veli-
čin, ze kterých lze odvodit hustotu fluidizovaných pevných hmot, což ovlivňuje nestabilitu lože.
Pro účely tohoto vynálezu monitorování nebo udržování hustoty fluidizovaných pevných látek
zahrnuje monitorování nebo udržování těchto proměnných veličin, jak jsou popsány výše, které
ovlivňují hustotu fluidizovaných pevných podílů nebo se používají ke stanovení hustoty fluidizo-
vaných pevných podílů.

Zatím co mírný pokles hustoty fluidizovaných pevných podílů se může připustit bez ztráty kontroly, jiné další změny ve složení plynu nebo dalších faktorů, které rovněž zvyšují teplotu rosného bodu mohou být doprovázeny ireverzibilním poklesem hustoty fluidizovaných pevných podílů, vznikem „horkých míst“ v reaktorovém loži, tvorbou spojených aglomerátů a případně i selháním celého reaktoru.

Další praktické důsledky přímo spojené se snížením hustoty fluidizovaných pevných podílů mohou zahrnovat snížení polymerové kapacity soustavy reaktoru s pevně stanoveným objemem a snížení doby chodu reaktoru typu polymer/katalyzátor a s přihlédnutím ke konstantní rychlosti tvorby polymeru. V posléze uvedeném případě u použitého katalyzátoru se může projevit pokles jeho účinnosti za současného zvýšení zbytků katalyzátoru v polymerním produktu. Při výhodném provedení postupu je žádoucí minimalizovat koncentraci kondenzovatelných kapalin v plynu s přihlédnutím k požadované cílené produkci reaktoru s tím spojených požadavků na chlazení.

Využitím variability hustoty fluidizovaných pevných podílů lze definovat přesné pracovní podmínky. Pokud byly zjištěny vhodné kombinace, lze to využít k dosažení mnohem vyšších kapacit chlazení recyklačního proudu (aniž by došlo k nestabilitě vlastního lože), a to chlazením takové kompozice z větší míry. Kondenzovatelné, nepolymerovatelné materiály lze přidávat ve vhodných množstvích v daném stupni k dosažení vyšší produktivity reaktoru za uchování dobrých podmínek fluidního lože setrávání v limitních hodnotách stanoveného pracovního pásma. Lze dosáhnout vyšší produktivity reaktoru při postupu, nebo se zřetelem na vlastní provoz lze napláňovat vyšší kapacitu celého zařízení pro reaktor s poměrně malým průměrem nebo lze stávající reaktor modifikovat k dosažení zvýšené kapacity, aniž by se měnila jeho velikost, viz spis US 5 352 749 z roku 1994 a US dokumenty US 5 763 543 a US 5 450 922.

Bylo zjištěno, že při vyšší produktivitě reaktoru, pokud se pracuje v rozsahu zde definovaných změn hustoty fluidizovaných pevných podílů, lze nahromadit podíly kondenzovaných kapalin typicky větší než 2%, 5%, 10%, 12%, 15%, 18%, 20%, 22%, 25%, 27%, 30% nebo dokonce 35%, přičemž nedochází k podstatnějšímu zvýšení množství shluků nebo nánosů rozrušením fluidního lože. Hladina kondenzované kapaliny, přepočtená na celkovou hmotnost recyklačního proudu nebo fluidního prostředí se pohybuje v rozsahu 2 až 50 % hmotn. výhodně v rozsahu nad 10 až 50 % hmotn., výhodněji nad 15 až 40 % hmotn., ještě výhodněji nad 20 až 40 % hmotn. a nejvýhodněji nad 25 až 40 % hmotn.

Hustota fluidizovaných pevných podílů se zjistí využitím měření tlakových rozdílů části fluidního lože, které není náchylné k poruchám nad distribuční deskou. Zatímco obvykle variace hustoty fluidizovaných pevných látek v dolní části lože jsou náznakem rozrušení lože nad distribuční deskou, je-li měření hustoty fluidizovaných pevných podílů nad distribuční deskou použito jako stabilní referenční hodnota, bylo nyní v překvapení nalezeno, že změny hustoty fluidizovaných pevných podílů v horní části jsou v souladu se změnami kompozice proudu a mohou se použít ke stanovení nekonečných a definovaných stálých operačních pásem.

Funkce (Z) hustoty pevných podílů je zde definována výrazem

$$Z = \left[\frac{(\rho_{bf} - \rho_g) / \rho_{bs}}{(\rho_s - \rho_g) / \rho_s} \right]$$

kde ρ_{bf} znamená hustotu fluidizovaných pevných podílů,

ρ_{bs} znamená hustotu sedlých pevných podílů,

ρ_g znamená hustotu plynu a

ρ_s znamená hustotu pevných (pryskyřičných) podílů. Funkci (Z) hustoty pevných podílů lze propočítat z měření celého postupu a jeho produktů.

Podle jednoho provedení vynálezu je funkce (Z) hustoty pevných podíl, definována jako

$$Z \leq \frac{0.59 - \rho_g / \rho_{bs}}{1 - \rho_g / \rho_s}$$

kde použité symboly mají výše uvedené významy.

5

Podle předloženého vynálezu se lze vyvarovat přerušení a rozrušení fluidizace udržováním funkce (Z) hustoty pevných podílů nad minimálními nebo limitními hodnotami, jak jsou doloženy v následujících tabulkách A a B, založených na propočtených hodnotách pro X a Y.

10 Pro účely tohoto vynálezu a připojených nároků jsou veličiny X a Y definovány následujícími výrazy:

$$X = \text{LOG} \left[\frac{d_p \rho_g U_o}{\mu} \right]$$

$$Y = \text{LOG} \left[\frac{g d_p^3 \rho_g \rho_{bs} (\rho_s - \rho_g)}{\rho_s \mu^2} \right]$$

15 kde d_p znamená hmotnost částice průměrného průměru, g znamená gravitační zrychlení ($9,805 \text{ m.s}^{-2}$), U_o znamená povrchovou rychlost plynu a μ je viskozita plynu.

Pro účely předloženého vynálezu a patentových nároků je vypočtená limitní funkce hustoty pevných podílů založená na hodnotách X a Y, vypočtených použitím výše uvedených matematických rovnic. Vypočtená limitní hodnota je číslo stanovené z tabulek: A a/nebo B za použití vypočtených hodnot pro X a Y.

20

V tabulce A jsou hodnoty vypočtených limit funkcí hustoty pevných podílů pro rozsahy jak X tak i Y. V tabulce B jsou hodnoty vypočtených limit pro funkce hustoty pevných podílů pro výhodné rozsahy X a Y.

25

Zatímco tabulky A a/nebo B představují pouze vybrané hodnoty pro X a Y, pak odborník v oboru zjistí, že obvykle bude třeba interpolovat hodnoty X a Y pro získání odpovídajícího limitu hodnoty funkce Z.

30 Při výhodném provedení se funkce hustoty pevných podílů (Z) udržuje na hodnotě větší nebo rovné, výhodně větší než je hodnota v tabulkách A a/nebo B za použití hodnot pro X a Y.

Při jiném provedení se funkce hustoty pevných podílů (Z) udržuje na hranici vyšší než 1 % nad limitem funkce hustoty pevných podílů, jak je to patrné z tabulek A a B, výhodněji vyšší než 2 %, ještě výhodněji vyšší než 4 % a nejvýhodněji vyšší než 5 %.

35

Podle dalšího provedení se pohybuje funkce hustoty pevných podílů (Z) v rozmezí od 0,2 do 0,7, výhodně v rozmezí od 0,3 do 0,6, nejvýhodněji od výše než 0,4 až 0,6.

40 Průměr částic (d_p) může být v rozsahu od 100 do 3000 mikronů, výhodně od 500 do 2500 mikronů, výhodněji od 500 do 2000 mikronů a nejvýhodněji od 500 do 1500 mikronů.

Viskozita plynu (μ) může být v rozsahu od 0,01 do 0,2 mPa.s, výhodně 0,01 až 0,018 a nejvýhodněji od 0,11 do 0,015 mPa.s.

Hustota sedlých pevných podílů (ρ_{bs}) může být v rozsahu od 160,2 do 561 kg.m⁻³, výhodně od 193 do 561 kg.m⁻³, ještě výhodněji od 224,3 do 513 kg.m⁻³ a nejvýhodněji od 240,3 do 481 kg.m⁻³.

- 5 Hustota plynu (ρ_g) může být v rozsahu od 8 do 77 kg.m⁻³, výhodně od 16 do 64,1 kg.m⁻³, ještě výhodněji od 17,6 do 64,1 kg.m⁻³ a nejvýhodněji od 19,3 do 57,9 kg.m⁻³.

Hustota pevné pryskyřičné hmoty (ρ_s) může být v rozsahu 860 až 970 kg.m⁻³, výhodně v rozsahu 870 až 970 kg.m⁻³, výhodněji v rozsahu od 875 do 970 kg.m⁻³ a nejvýhodněji od 800 do 970 kg.m⁻³.

10

Teplota reaktoru se může pohybovat v rozsahu 60 až 120 °C, výhodně od 60 do 115 °C, nejvýhodněji od 70 do 110 °C.

- 15 Tlak v reaktoru může být v rozsahu 689,5 až 6895 kPag, výhodněji od 1034 do 4137 kPag, ještě výhodněji od 1379 do 3448 kPag a nejvýhodněji od 1724 do 2758 kPag.

T a b u l k a A

Limitní funkce hustoty pevných podílů

Y	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5	5.0	5.5	6.0	6.5	7.0	7.5	8.0
X													
0.3	0.411												
0.4	0.403												
0.5	0.393												
0.6	0.381												
0.7	0.367	0.460											
0.8	0.351	0.450											
0.9	0.332	0.437											
1.0	0.311	0.422	0.522										
1.1	0.289	0.404	0.510										
1.2	0.265	0.384	0.496										
1.3	0.239	0.361	0.480										
1.4	0.214	0.336	0.460	0.561									
1.5	0.188	0.309	0.438	0.546									
1.6		0.281	0.413	0.529									
1.7		0.252	0.386	0.508	0.598								
1.8		0.223	0.355	0.484	0.582								
1.9			0.324	0.457	0.563								
2.0			0.291	0.427	0.541	0.620							
2.1			0.258	0.394	0.516	0.602							
2.2			0.226	0.360	0.487	0.581							
2.3				0.324	0.455	0.557	0.633						
2.4				0.288	0.421	0.529	0.614						
2.5				0.252	0.384	0.497	0.590						
2.6					0.346	0.462	0.563	0.635					
2.7					0.307	0.425	0.533	0.614					
2.8					0.270	0.385	0.499	0.588					
2.9						0.339	0.461	0.559	0.628				
3.0						0.299	0.422	0.526	0.605				
3.1						0.261	0.381	0.490	0.577	0.641			
3.2							0.339	0.451	0.546	0.619			
3.3							0.298	0.410	0.511	0.593			
3.4							0.259	0.368	0.473	0.564	0.631		
3.5								0.325	0.433	0.531	0.608		
3.6								0.284	0.391	0.494	0.580	0.643	
3.7								0.245	0.348	0.455	0.549	0.621	
3.8									0.306	0.413	0.514	0.595	0.653
3.9									0.266	0.371	0.476	0.566	0.633
4.0										0.328	0.435	0.532	0.609
4.1										0.287	0.393	0.496	0.581
4.2										0.247	0.350	0.456	0.550
4.3											0.308	0.415	0.515
4.4											0.267	0.372	0.477
4.5												0.329	0.436
4.6												0.288	0.394

T a b u l k a B
Výhodný rozsah limitní funkce hustoty pevných podílů

Y	4.00	4.25	4.50	4.75	5.00	5.25	5.50	5.75	6.00	6.25	6.50	6.75	7.00
X													
2.00	0.541	0.584											
2.05	0.529	0.574											
2.10	0.516	0.562											
2.15	0.502	0.550	0.592										
2.20	0.487	0.537	0.581										
2.25	0.472	0.524	0.569										
2.30	0.455	0.509	0.557	0.598									
2.35	0.438	0.493	0.543	0.587									
2.40	0.420	0.477	0.529	0.574									
2.45	0.402	0.460	0.513	0.561	0.602								
2.50	0.384	0.442	0.497	0.547	0.590								
2.55		0.424	0.480	0.532	0.577								
2.60		0.405	0.462	0.515	0.563	0.605							
2.65		0.386	0.444	0.499	0.548	0.592							
2.70			0.425	0.481	0.533	0.579							
2.75			0.405	0.463	0.516	0.564	0.601						
2.80			0.385	0.444	0.499	0.549	0.588						
2.85				0.424	0.480	0.533	0.574	0.609					
2.90				0.404	0.461	0.515	0.559	0.597					
2.95				0.384	0.442	0.497	0.543	0.583					
3.00					0.422	0.478	0.526	0.568	0.605				
3.05					0.401	0.459	0.509	0.553	0.591				
3.10					0.381	0.439	0.490	0.536	0.577	0.612			
3.15						0.418	0.471	0.519	0.562	0.599			
3.20						0.398	0.451	0.501	0.546	0.585			
3.25						0.377	0.431	0.482	0.529	0.571	0.607		
3.30							0.410	0.462	0.511	0.555	0.593		
3.35							0.389	0.442	0.493	0.539	0.579	0.613	
3.40								0.422	0.473	0.521	0.564	0.601	
3.45								0.401	0.453	0.503	0.548	0.587	
3.50								0.379	0.433	0.484	0.531	0.572	0.608
3.55									0.412	0.464	0.513	0.556	0.594
3.60									0.391	0.444	0.494	0.540	0.580
3.65										0.423	0.475	0.522	0.565
3.70										0.402	0.455	0.504	0.549
3.75										0.381	0.434	0.485	0.532
3.80											0.413	0.465	0.514
3.85											0.392	0.445	0.495
3.90												0.424	0.476
3.95												0.403	0.456
4.00												0.382	0.435

- Výhodně se recyklační proud ochladí a vede se potom reaktorem za rychlosti, kdy chladicí kapacita je dostačující pro produktivitu reaktoru, vyjádřenou v kg polymeru na reaktorový průřez (hod.m^2) tak, že tento poměr převyšuje 2441 kg/h.m^2 , zvláště pak 2929 kg/h.m^2 počítaje v to změny enthalpie recyklačního proudu od podmínek vpuštění do reaktoru až k podmínkám vývodu z reaktoru v hodnotě nejméně $93\,000 \text{ kg.m}^2.\text{s}^2/\text{kg}$ výhodně $116\,300 \text{ kg.m}^2.\text{s}^2/\text{kg}$. Výhodně se kapalina i plynná složky proudu přidává ve směsi pod distribuční deskou reaktoru. Produktivita reaktoru je rovná výtěžku prostorové doby násobenému výškou fluidizovaného lože.
- Podle výhodného provedení způsobu podle předloženého vynálezu se kapalina zaváděná do reaktoru 10 vypaří, aby se tak dosáhlo výhod zvýšené chladicí kapacity reaktoru při tomto polymeračním postupu. Vysoké hladiny kapaliny v loži mohou podporovat vznik aglomerátů, které již nelze rozrušit mechanickými silami ve zvláštním loži, což může vést k potenciálnímu defluidizování, zhroucení lože a selhání reaktoru vůbec. Dále pak přítomnost kapalin může ovlivnit místní teplotu v loži a ovlivnit schopnost celého postupu produkovat polymer s konstantními vlastnostmi, protože k tomu je třeba právě konstantní rozložení teploty v loži. Z toho důvodu množství kapaliny, zaváděné do fluidizovaného lože za daných podmínek nemá materiálně převýšit to množství, které se vypaří v dolní části fluidizovaného lože, kde mechanické síly ve spo-

jitosti s přívodem recyklačního proudu při průchodu distribuční deskou stačí k tomu, aby rozrušily případné aglomeráty, vzniklé vzájemnými interakcemi kapalných částic.

5 Bylo zjištěno ve spojení se způsobem podle předloženého vynálezu, že pro dané složení a fyzikální charakteristiku částic produktu ve fluidním loži a dalších podmínkách, daných nebo vztahujících se k reaktoru a recyklizaci tím, že se definují hraničné podmínky ve vztahu ke kompozici a plynu, proudícímu ložem, lze udržet životaschopné fluidizované lože za vysokého chlazení.

10 Bez vazby na jakoukoli teorii, se má za to, že pozorovaný pokles hustoty fluidizovaných pevných částic může být důsledkem expanze husté fáze částic, jakož i změn v probublávání fluidním ložem.

Na obr. 1: katalyzátorový aktivátor, pokud je to třeba v závislosti na použitém katalyzátoru, se obvykle přidává směrem dolů z výměník tepla 26. Takový aktivátor se může přidávat do recyklačního proudu 16 ze zásobníku 32. Vylepšený způsob podle předloženého vynálezu není omezo-
15 zován umístěním, kudy se přidává katalyzátorový aktivátor jako i jiné komponenty, například katalyzátorové promotory.

Katalyzátor ze zásobníku této látky může být vstřikován po dávkách nebo nepřerušovaně do fluidního lože reakčního pásma 12 vhodnou rychlostí v místě 34, které je nad distribuční deskou plynů 18. Při výhodném provedení, se katalyzátor vstřikuje v místě, kde dochází k nejlepšímu
20 promíchávání částic polymeru ve fluidním loži 12. A protože některé katalyzátory jsou až příliš aktivní, pak k výhodnému vstřikování do reaktoru 10 má docházet nad deskou pro distribuování plynů 18, nikoliv pod ní. Vstřikování katalyzátoru do prostoru pod deskou pro distribuování plynů 18 může zavinit polymerování produktu v tomto prostoru, což by případně mohlo způsobit
25 zanesení otvorů desky pro distribuování plynů 18. Vstřikování katalyzátoru nad touto deskou 18 je spojeno s jednotným rozdělením katalyzátoru ve fluidním loži 12, čímž se předchází možnosti tvorby „horkých míst“, jež jsou důsledkem vysoké místní koncentrace katalyzátoru. K přidávání dochází výhodně v nižší části fluidního lože v reakční zóně 12, pro docílení jednotného distribuování a minimalizování možnosti stržení katalyzátoru do recyklačního potrubí, kde další polymere-
30 race může vést k zanesení recyklačního potrubí a výměníku tepla.

Pro vstřikování katalyzátoru lze využít různých technických způsobů při zlepšeném postupu podle předloženého vynálezu, viz například spis US 3 779 712, který je citován. K přenosu katalyzátoru do fluidního lože reakčního pásma 12 se výhodně používá inertní plyn, jako je dusík
35 nebo inertní kapalina, jež se snadno zplyní za podmínek v reaktoru. Rychlost přidávání katalyzátoru a koncentrace monomeru v recyklačním proudu 16 určují rychlost tvorby polymeru ve fluidním loži reakčního pásma 12. Je tedy možno kontrolovat produkční rychlost polymeru jednoduše úpravou rychlosti přidávání katalyzátoru.

40 Podle výhodného provedení způsobu podle předloženého vynálezu použitím reaktoru 10 se výška fluidního lože v reakčním pásmu 12 dodržuje odnímáním částí vzniklého produktu rychlostí, jež je shodná s tvorbou polymerního produktu. Technická zařízení pro sledování teploty a změn tlaku kdekoli v reaktoru 10 a recyklačním proudu 16 jsou užitečná se zřetelem na monitorování změn
45 podmínek ve fluidním loži reakčního pásma 12. Taková zařízení dovolují využít buď ruční nebo automatizované úpravy přidávání katalyzátoru a/nebo lze takto upravovat teplotu recyklačního proudu.

Při práci reaktoru 10 se vzniklý produkt vypouští 36. Vypouštění polymerního produktu je obvykle spojeno výhodně s oddělením kapalin od polymerního produktu. Uvedené kapaliny se mohou vrátit do recyklačního proudu v potrubí 16 v plynné formě v místě 38 a/nebo jako kondenzovaná kapalina v místě 40. Produkt polymerace se potom odvádí po proudu v místě 42.
50 Odnímání polymerního proudu není nijak omezeno postupem podle obr. 1, který popisuje jednotlivý prováděcí způsob. Mohou se použít způsoby jiné, viz spisy US 4 543 399 a US 4 588 790, podle Jenkins a kol.

5 Ve shodě s tímto vynálezem je popisován postup zvýšení produktivity reaktoru při výrobě polymeru v reaktoru s fluidním ložem za využití exothermní polymerační reakce ochlazováním recyklačního proudu pod odpovídající rosný bod s navracením vzniklého recyklačního proudu do reaktoru. Recyklační proud, obsahující nad 15 %, výhodně nad 20 % hmotn. kapaliny se může

10 Způsobem podle předloženého vynálezu se může chladicí kapacita recyklačního proudu nebo fluidního prostředí podstatně zvýšit jak odpařováním kondenzovaných kapalných podílů, stražených od recyklačního proudu, tak i v důsledku vyšších teplotních rozdílů mezi vpouštěným recyklačním proudem a fluidním ložem, totiž jejich teplotami. Podle výhodného provedení polymery, homopolymery nebo kopolymery, takto připravené jsou vybrané z pryskyřice charakteru filmu mající hodnotu indexu toku taveniny od 0,01 do 5,0, výhodně od 0,5 do 5,0 s hustotou od 900 do 930; nebo jako pryskyřice schopná roztavení mající index toku taveniny od 0,10 do 150,0, výhodně od 4,0 do 150,0 a hustotu od 920 do 939; nebo jako pryskyřice o vysoké hustotě mající

15 index toku taveniny od 0,01 do 70,0, výhodně od 2,0 do 70,0 a hustotu od 940 do 970; všechny hustoty jsou uváděny v kg/m^3 , index toku taveniny v g/10 min , použitím ASTM 1238, podmínka E.

V závislosti na zamýšleném typu pryskyřice se mohou různé recyklační podmínky upravit, čímž se dosahují různé hladiny produktivity, předtím nedosažitelné.

20 Za prvé se může například vyrobit pryskyřice typu filmu, ve které recyklační proud má mol. poměr buten/ethylen od 0,001 do 0,60, výhodně 0,30 až 0,50 nebo mol. poměr 4-methyl-1-penten/ethylen od 0,01 do 0,50, výhodně 0,08 až 0,33, nebo hexen/ethylen od 0,001 do 0,30, výhodně 0,05 až 0,20; nebo 1-okten/ethylen od 0,001 do 0,10, výhodně od 0,02 do 0,007, a dále

25 vodík/ethylen mol. poměr od 0,00 do 0,4, výhodně 0,1 až 0,3; obsah izopentanu od 3 do 20 % mol., nebo izohexanu od 1,5 do 10 % mol. a kde chladicí kapalina recyklačního proudu odpovídá nejméně $93\,040\text{ kg.m.s.}^{-2}/\text{kg}$ (40 Btu/lb) výhodně nejméně $116\,300\text{ kg.m.s.}^{-2}/\text{kg}$ (50 Btu/lb) nebo hmotnost kondenzátu v % tvoří alespoň 15 výhodně více než 20.

30 Za druhé, postup se dá použít k výrobě pryskyřice schopné roztavení, kde v recyklačním proudem odpovídá molární poměr 1-buten/ethylen od 0,001 do 0,60, výhodně 0,10 až 0,50 nebo 4-methyl-1-penten/ethylen od 0,01 do 0,50, výhodně od 0,08 do 0,20 nebo hexen/ethylen od 0,01 do 0,30, výhodně od 0,05 do 0,12 nebo 1-okten/ethylen od 0,001 do 0,10, výhodně od 0,02 do 0,04; molární poměr vodík/ethylen tvoří od 0,00 do 1,6, výhodně 0,3 až 1,4; a izopentanu od 3

35 do 30 % mol. nebo izohexanu od 1,5 do 15 % mol s tím, že chladicí kapacita recyklačního proudu tvoří nejméně $93\,040\text{ kg.m.s.}^{-2}/\text{kg}$ (40 Btu/lb), výhodně nejméně $116\,300\text{ kg.m.s.}^{-2}/\text{kg}$ (50 Btu/lb) nebo hmotnost kondenzátu tvoří nejméně 15 %, výhodně více než 20.

40 Také se tímto postupem připraví pryskyřice o vysoké hustotě, kde recyklační proud obsahuje buten-ethylen v mol. poměru od 0,001 do 0,30 výhodně od 0,01 do 0,15, 4-methyl-1-penten/ethylen v mol. poměru od 0,001 do 0,25, výhodně od 0,001 do 0,12 nebo hexen/ethylen v mol. poměru od 0,001 do 0,15, výhodně od 0,001 do 0,07 nebo 1-okten/ethylen v mol. poměru od 0,001 do 0,05, výhodně od 0,001 do 0,02; vodík/ethylen v mol. poměru od 0,00 do 1,5, výhodně 0,3 až 1,0; izopentan v hladině 10 až 40 % mol. nebo izohexan 5 až 20 % mol., přičemž chladicí

45 kapacita recyklačního proudu je alespoň $139\,560\text{ kg.m.s.}^{-2}/\text{kg}$ (60 Btu/lb), výhodně větší než $169\,798\text{ kg.m.s.}^{-2}/\text{kg}$ (73 Btu/lb), nejvýhodněji větší než alespoň $174\,450\text{ kg.m.s.}^{-2}/\text{kg}$ (75 Btu/lb) nebo co se kondenzátu týká, pak v % hmotnostně nejméně 12 výhodně nad 20.

Přehled obrázků na výkresech

50

Popsané výhody předloženého vynálezu budou jasné a lépe srozumitelné z následujícího podrobného popisu ve spojitosti s připojeným vyobrazením, kde

obr. 1 je schéma výhodného provedení reaktoru, používaného v praxi při způsobu polymerace v plynné fázi ve fluidním loži pro výrobu polymerů podle předloženého vynálezu.

Obrázek není proveden v měřítku a některé části byly provedeny ve zvětšeném měřítku ve snaze lépe ilustrovat způsob dle předloženého vynálezu.

5 Příklady provedení vynálezu

Se zřetelem na lepší porozumění předloženému vynálezu se zahrnutím výhod předloženého řešení i stávajících omezení následující příklady k usnadnění provádění způsobu podle předloženého vynálezu.

10

Příklad 1

Pracuje se v reaktoru s fluidní plynnou fází s úmyslem připravit kopolymer ethylenu a 1-hexenu. Metallocenový katalyzátor se připraví dehydratací oxidu křemičitého za teploty 600 °C. Katalyzátor je obvyklý obchodně dostupný, připravený v míchačce. Na začátku se vnese do reaktoru 426 kg toluenu. Přidá se následně 421 kg 30% (hmotnostně) methylaluminoxanu v toluenu. Potom následuje ještě 46 kg 20% (hmotnostně) bis-(1,3-methyl-n-butyl-cyklopentadienyl) zirkoniumdichloridu v 9,3 kg toluenu (obsahujícího metallocen). Dalším přidáním 66 kg toluenu do míchacího zařízení se spláchne metallocen, který případně uvízl v nálevce a směs se promíchává 30 minut za teploty místnosti. Následuje přidání 25 kg AS-990 v toluenu, to je povrchový modifikátor roztoku s obsahem 2,4 kg AS-990. Dalším přidáním 46 kg toluenu se spláchne tento modifikátor do mixeru. Získaná suspenze se suší při 79 °C za tlaku 70,6 kPa za získání volně pohyblivého prášku. Konečná hmotnost katalyzátoru odpovídá 497 kg, obsahu zirkonu tvoří 0,40 % hmotn. a hliníku 12 % hmotn.

25

Polymerace se provádí kontinuálně v běžném reaktoru s plynnou fází ve fluidním loži. Fluidní lože je vytvořeno z granulek polymeru. Plynné přívody ethylenu a vodíku se zavádějí do reaktorového lože potrubím pro recyklační proud. Komonomer hexen se zavádí do reaktorového lože také potrubím pro recyklační proud, ale odděleně. Tam se zavádí také inertní uhlovodík jako je izopentan, a to recyklačním potrubím. Jeho přítomností je zajištěna další tepelná kapacita recyklačních plynů v reaktoru. Individuální přítokové rychlosti ethylenu, vodíku a komonomeru jsou kontrolovány, aby se dosáhlo předpokládaných cílů. Koncentrace ethylenu se kontroluje se zřetelem k udržení konstantního poměru vodíku k ethylenu. Koncentrace plynných složek se měří vraženým plynovým chromatografem, pro zajištění konstantního složení proudu recyklačních plynů. Do fluidního lože se připouští triethylaluminium (TEAL) ve formě 20% roztoku (hmotnostně) v izopentanu jako nosiče po 2 hodiny a 40 minut v množství 15 kg/h (32 liber za hodinu), a to před přidáváním katalyzátoru. Jakmile se začne s přívodem katalyzátoru, zavádí se ještě asi hodinu triethylaluminium, viz výše, přívod se zastaví s tím, že celkový obsah triethylaluminia v loži je 122 ppm.

40

Pevný katalyzátor se vstřikuje přímo do fluidního lože za použití čistého dusíku. Jeho přívod se upraví tak, aby se dodržela konstantní produkční rychlost. Reakční lože narůstajících polymerních částic se udržuje ve fluidním stavu kontinuálním přívodem přísunu, který se má zpracovávat a recyklačního proudu plynu, které se zavádějí do reakčního pásma. Reaktor pracuje za celkového tlaku 2138 kPa. Se zřetelem na udržení konstantní teploty reaktoru se teplota recyklačního plynu kontinuálně upravuje nahoru nebo dolů k přizpůsobení se však změnám vývoje tepla v důsledku průběhu polymerace.

Fluidní lože se udržuje na konstantní výšce odnímáním části lože rychlostí, jež se rovná tvorbě partikulárního produktu. Produkt se odnímá polokontinuálně po sériích výpustí do nádob o konstantním objemu. Tyto fixované objemy se potom vrací zpět do reaktoru kompresorem recyklačního plynu, který zachycuje reaktorové plyny. Produkt se přepraví do čistícího zařízení, kde se zbaví stržených uhlovodíků a potom se zvlhčeným dusíkem deaktivují zbytky katalyzátoru.

50

- 5 V tabulce 1, ad 1, jsou data polymerace údaje pro vlastní postup, data ad 2 a 3 v tabulce 1 jsou extrapolované údaje z vlastního postupu, tedy ad 1, to za použití termodynamických rovnic, které jsou v oboru dobře známe pro projektování cílových podmínek. Funkce hustoty fluidních pevných podílů (Z) není uváděna ad 2 a ad 3 z důvodů, které jsou uvedeny výše, vypočtená limitní funkce hustoty pevných podílů je uvedena.

Tabulka 1

Doba (hodin)	1	2	3	
Index tání pryskyřice (dg/10 min)	3,42	3,42	3,42	3,42
Hustota pryskyřice (kg/m ³)	917,9	917,9	917,9	917,9
Složení recyklačního proudu	–	–	–	–
ethylen	46,3	46,3	46,3	46,3
1-buten	–	–	–	–
1-hexen	0,9	0,9	0,9	0,9
vodík (ppm)	250	250	250	250
izopentan	11,5	15,0	18,0	18,0
alkany C ₆	–	–	–	–
dusík	39,9	36,4	33,4	33,4
ethan	0,3	0,3	0,3	0,3
methan	–	–	–	–
alkany C ₈	–	–	–	–
rosný bod recykl. plynů °C	58,7	67,1	73,2	73,2
teplota přívodu do reaktoru °C	45,3	37,8	37,8	37,8
Podíl kapaliny v recykl. plynu % hmotn.	10,4	22,5	29,0	29,0
Teplota reaktoru °C	79,6	79,6	79,6	79,6
Tlak v reaktoru kPag	2156,0	2156,0	2156,0	2156,0
Rychlost povrchová plynu v reaktoru (m/sek)	0,65	0,65	0,65	0,65
Výška lože v reaktoru (m)	13,2	13,2	13,2	13,2
Hustota sedlých pevných podílů pryskyřice (kg/m ³)	411,7	411,7	411,7	411,7
Hustota fluidizovaných pevných podílů v reaktorovém loži (kg/m ³)	307,5	–	–	–
Výtěžek prostor/čas (kg/h. m ²)	137,5	236,5	289,3	333,1
Produkční rychlost (tun/h)	27,9	48,0	58,7	67,6
Produktivita reaktoru (kg/h m ²)	1819	3129	3827	4406
Změny enthalpie recyklačního proudu (m ² /s ²)	86060	134900	153500	153500
Hustota plynu kg/m ³	27,7	30,2	31,6	31,6
Viskozita plynu (cp)	0,014	0,013	0,013	0,013
Velikost částic (mikronů)	1054	1054	4054	1054
Funkce X	3,13	3,20	3,22	3,29
Funkce Y	5,81	5,91	5,93	5,93
Funkce hustoty Z	0,70	–	–	–
Limitní hodnoty z tabulek A a B*	0,54	0,53	0,53	0,50

- 10 * Se zřetelem na hodnoty funkcí X a Y byly použity tabulky A a B ke stanovení limitních hodnot.

- 15 Předložený vynález je popsán a doložen a odkazem na odpovídající provedení, odborníkům v oboru je zřejmé, že jsou zde možné četné variace, které není nezbytné dokládat. Tak například spadá do rozsahu tohoto vynálezu použití katalyzátoru se zvýšenou účinností ke zvýšení rychlosti produkce a snížení teploty recyklačního proudu s využitím chladicích jednotek.

PATENTOVÉ NÁROKY

- 5
1. Způsob polymerování α -olefinů v přítomnosti metallocenového katalyzátoru v reaktoru s plynnou fází s fluidním ložem a fluidním prostředím, kde fluidní prostředí slouží pro řízení chladicí kapacity reaktoru, **vyznačující se tím**, že sestává z použití kapaliny ve fluidním prostředí v množství vstupujícím do reaktoru, které je větší než 2 % hmotn., vztaženo na celkovou hmotnost fluidního prostředí, a funkce hustoty pevných podílů (Z) se udržuje na hodnotě, která je rovna nebo větší než je vypočtený limit funkce hustoty pevných podílů.
- 10
2. Způsob polymerování α -olefinů v přítomnosti metallocenového katalyzátoru podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že množství kapaliny je větší než 15 % hmotn., výhodně větší než 20 % hmotn., zejména je v rozsahu 25 až 40 % hmotn., vztaženo na celkovou hmotnost fluidního prostředí.
- 15
3. Způsob polymerování α -olefinů v přítomnosti metallocenového katalyzátoru v reaktoru s plynnou fází s fluidním ložem a fluidním prostředím majícím plynnou a kapalnou fází, vstupující do reaktoru, podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že zahrnuje stupně
- 20
- a) řízení chladicí kapaliny fluidního prostředí řízením poměru plynné a kapalná fáze;
 - b) výpočet limitu funkce hustoty pevných podílů;
 - c) udržování nebo monitorování funkce hustoty pevných podílů (Z); a
 - d) úpravu funkce hustoty pevných podílů (Z) pro udržení na hodnotě vyšší nebo rovné vypočtenému limitu funkce hustoty pevných podílů.
- 25
4. Způsob polymerování α -olefinů v přítomnosti metallocenového katalyzátoru v reaktoru s plynnou fází s fluidním ložem a fluidním prostředím majícím plynnou a kapalnou fází, vstupující do reaktoru, podle nároků 1 až 3, **vyznačující se tím**, že se provádí kontinuálním způsobem a zahrnuje stupně
- 30
- a) řízení chladicí kapacity fluidního prostředí řízením poměru plynné a kapalná fáze; a
 - b) udržování funkce hustoty pevných podílů (Z) na hodnotě vyšší nebo rovné vypočtenému limitu funkce hustoty pevných podílů.
- 35
5. Způsob polymerování α -olefinů pro zvýšení produktivity polymeračního reaktoru s plynnou fází s fluidním prostředím a fluidním ložem, podle nároků 1 až 4, kde způsob pro zvýšení produktivity polymeračního reaktoru s plynnou fází s fluidním prostředím a fluidním ložem zahrnuje průchod proudu plynu obsahujícího monomer reakční oblastí, za přítomnosti metallocenového katalyzátoru, za vzniku polymerního produktu, který se odebírá, přičemž se odebírá i fluidní médium, obsahující nezreagovaný monomer, z reakčního pásma, fluidní prostředí se mísí s uhlovodíkem a polymerovatelným monomerem nebo polymerovatelnými monomery za vzniku kapalně a plynné fáze, fluidní prostředí se recykluje do uvedeného reaktoru, **vyznačující se tím**, že se provádí kontinuálním způsobem a zahrnuje
- 40
- a) přidání uhlovodíku do fluidního prostředí pro zvýšení chladicí kapacity fluidního prostředí nad alespoň 97 až 233 kJ/kg a přitom fluidní prostředí zahrnuje množství kapaliny, vstupující do reaktoru, které je větší než 2 až 50 % hmotn. vzhledem k celkové hmotnosti fluidního média;
 - b) zvýšení rychlosti odebírání polymerního produktu nad alespoň 2440 kg/kg. m²,
 - c) vypočtení limitu funkce hustoty pevných podílů a
 - d) udržování hodnoty funkce hustoty pevných podílů (Z) na hodnotě vyšší nebo rovné vypočtenému limitu hodnoty funkce hustoty pevných podílů.
- 50

6. Způsob polymerování α -olefinů v přítomnosti metallocenového katalyzátoru v reaktoru s plynnou fází s fluidním ložem a fluidním prostředím s obsahem plynné fáze za vzniku polymerního produktu, kdy fluidní prostředí řídí chladicí kapacitu reaktoru, podle nároků 1 až 5, **vyznačující se tím**, že sestává z použití kapaliny ve fluidním prostředí, kdy množství kapaliny vstupující do reaktoru je nad 15 % hmotn., vztaženo na celkovou hmotnost fluidního prostředí, přičemž funkce (Z) hustoty pevných podílů je udržována na hodnotě rovné nebo vyšší než je vypočtený limit funkce hustoty pevných podílů.
7. Způsob podle kteréhokoli z nároků 5 až 6, **vyznačující se tím**, že množství kapaliny se pohybuje v rozmezí 15 až 50 % hmotn., výhodně 20 až 40 % hmotn., vztaženo na celkovou hmotnost fluidního prostředí.
8. Způsob podle kteréhokoli z nároků 5 až 7, **vyznačující se tím**, že množství kapaliny je vyšší než 15 % hmotn., výhodně vyšší než 20 % hmotn., zejména vyšší než 25 % hmotn. kapaliny, vztaženo na celkovou hmotnost fluidního prostředí.
9. Způsob podle kteréhokoli z nároků 5 až 8, **vyznačující se tím**, že polymerní produkt se odebírá v množství větším než 2441 kg/h.m².
10. Způsob podle kteréhokoli z nároků 5 až 9, **vyznačující se tím**, že funkce hustoty pevných podílů (Z) je vyšší než vypočtený limit funkce hustoty pevných podílů.
11. Způsob podle kteréhokoli z nároků 5 až 10, **vyznačující se tím**, že vypočtený limit funkce (Z) je v rozsahu 0,2 až 0,7, výhodně 0,3 až 0,6 a zejména 0,4 až 0,6.
12. Způsob podle kteréhokoli z nároků 5 až 11, **vyznačující se tím**, že funkce hustoty pevných podílů (Z) je vyšší než o 1 %, výhodně 2 %, více než je vypočtený limit funkce hustoty pevných podílů.
13. Způsob podle kteréhokoli z nároků 5 až 12, **vyznačující se tím**, že fluidní prostředí, obsahuje
- i) 1-buten a ethylen v molárním poměru 0,001 až 0,60 nebo 4-methyl-1-penten a ethylen v molárním poměru 0,001 až 0,50 nebo 1-hexen a ethylen v molárním poměru 0,001 až 0,30 nebo 1-okten a ethylen v molárním poměru 0,001 až 0,10;
 - ii) kondenzovatelnou kapalinu, představující 1,5 až 20 % mol. fluidního prostředí nebo
 - i) 1-buten a ethylen v molárním poměru 0,001 až 0,60 nebo 4-methyl-1-penten a ethylen v molárním poměru 0,001 až 0,50 nebo 1-hexen a ethylen v molárním poměru 0,001 až 0,30 nebo 1-okten a ethylen v molárním poměru 0,001 až 0,10;
 - ii) kondenzovatelnou kapalinu, představující 1,5 až 30 % mol. fluidního prostředí nebo
 - i) 1-buten a ethylen v molárním poměru 0,001 až 0,30 nebo 4-methyl-1-penten a ethylen v molárním poměru 0,001 až 0,25 nebo 1-hexen a ethylen v molárním poměru 0,001 až 0,15 nebo 1-okten a ethylen v molárním poměru 0,001 až 0,05;
 - ii) kondenzovatelnou kapalinu, představující 5 až 40 mol. fluidního prostředí.
14. Způsob podle kteréhokoli z nároků 5 až 13, **vyznačující se tím**, že plynná fáze vstupuje do reaktoru odděleně od kapalně fáze a/nebo kapalná fáze vstupuje do reaktoru pod distribuční deskou.
15. Způsob podle kteréhokoli z nároků 5 až 14, **vyznačující se tím**, že poměr funkce hustoty pevných podílů (Z) je menší než 0,7.

16. Způsob podle kteréhokoli z nároků 5 až 15, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že funkce hustoty pevných podílů (Z) je vyšší nebo rovna výrazu $(0,59 - \rho_g / \rho_{bs}) / (1 - \rho_g / \rho_s)$,

kde symbol

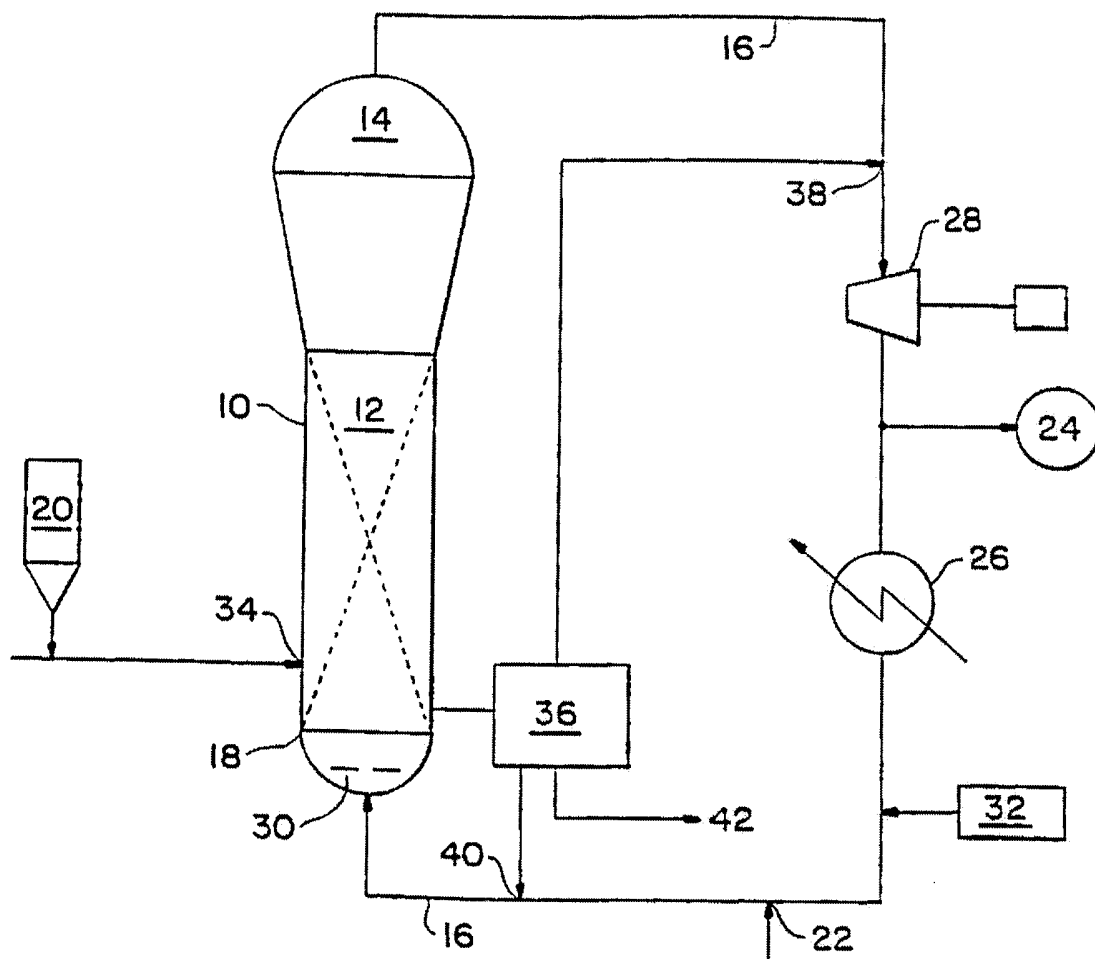
ρ_{bs} je hustota usazených pevných podílů,

5 ρ_g je hustota plynu a

ρ_s je hustota pevného pryskyřičného podílu.

10

1 výkres



Konec dokumentu