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 :

. باسيل بولي أوليفين إيطاليا إس. آر. إل
Basell Poliolefine Italia S.r.l.

براءة اختراع رقم : SA 12251

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

عن الإختراع المسمى :

عملية لبلمرة أولفينات ذات طور غازي

PROCESS FOR GAS-PHASE POLYMERIZATION OF OLEFINS

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 12251 B1

[12] **براءة اختراع**

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

[21] رقم الطلب: 520411541
[22] تاريخ دخول المرحلة الوطنية: 1441/07/20 هـ
الموافق: 2020/03/15 م
[30] بيانات الأسبقية:
2017/09/21 EP 17192309.7 م
[72] اسم المخترع: مازوتشو أنطونيو، باليسترا إنريكو، بانتاليوني روبيرتو، تارتاري دافيد، رينالدي ريكاردو
[73] مالك البراءة: باسيل بولي أوليفين إيطاليا إس. آر. إل
عنوانه: فيا سوبيرجا 14/ايه 20127 ميلانو، ايطاليا
جنسيته: ايطاليه
[74] الوكيل: مكتب المحامي سليمان ابراهيم العمار

[86] رقم الطلب الدولي: PCT/EP2018/074705
تاريخ إيداع الطلب الدولي: 2018/09/13 م
[87] رقم النشر الدولي: WO 2019/057595
تاريخ النشر الدولي: 2019/03/28 م
[51] التصنيف الدولي(IPC®):
C08F 002/034, B01J 008/022
B01J 008/026
[56] المراجع:
US 2011184131

الفاحص: عذاري بنت عبدالله النصار

[54] اسم الاختراع: عملية لبلمرة أولفينات ذات طور غازي
PROCESS FOR GAS-PHASE POLYMERIZATION OF OLEFINS

[57] الملخص: يتعلق الاختراع بالكشف عن عملية لبلمرة أولفينات polymerization of olefins في طور غازي gas phase يتم تنفيذها في مفاعل reactor به منطقتي بلمرة مرتبطتين بينياً interconnected polymerization zones، منطقة أولى تُسمى (ماسورة صاعدة riser) ومنطقة ثانية تسمى (ماسورة نازلة downcomer)، حيث أن جسيمات البوليمر المتنامية growing polymer particles:

أ) تتدفق خلال الماسورة الصاعدة riser، تحت ظروف تمييع سريعة ناشئة fast fluidization conditions established بتغذية feeding خليط من غاز gas وسائل liquid؛

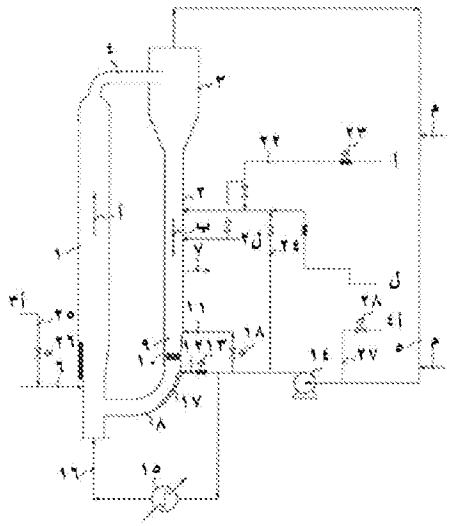
ب) تغادر الماسورة الصاعدة riser وتدخل إلى الماسورة النازلة downcomer، التي تتدفق نحو الأسفل خلالها بشكل متكثف؛

ج) تغادر الماسورة النازلة downcomer ويتم إعادة إدخالها إلى الماسورة الصاعدة riser،

وحيث يعمل المفاعل reactor عند درجة حرارة تكون أعلى بمقدار صفر° مئوية و 5° مئوية من نقطة ندى غاز الماسورة الصاعدة riser gas عند ضغط التشغيل؛ وحيث توجد أيضاً كمية من السائل liquid في الماسورة الصاعدة riser.

يمثل الشكل 1 مفاعل reactor لتنفيذ عملية البلمرة polymerization process للكشف الحالي. الشكل (1)

عدد عناصر الحماية (12)، عدد الأشكال (1)



شكل ١

عملية لبلمرة أولفينات ذات طور غازي

PROCESS FOR GAS-PHASE POLYMERIZATION OF OLEFINS

الوصف الكامل

خلفية الاختراع

يتعلق الكشف الحالي بعملية ذات طور غازي gas-phase process لبلمرة أولفينات olefins. بصورة محددة، يتعلق الكشف الحالي بعملية ذات طور غازي لبلمرة أولفينات يتم تنفيذها في مفاعل reactor به منطقتي بلمرة مرتبطتين بينياً interconnected polymerization zones.

أدى تطوير حفازات بلمرة polymerization catalysts أولفين زيغلر ناتا Ziegler-Natta olefin التي تملك نشاط وانتقائية عاليين، إلى استخدامها بشكل واسع على مقياس صناعي للعمليات التي يتم فيها تنفيذ بلمرة الأولفينات في وسط غازي gaseous medium بوجود حفاز صلب solid catalyst.

إن تقنية مستخدمة بشكل واسع من أجل عمليات البلمرة بالطور الغازي phase polymerization-processes هي تقنية الطبقة المُميعة fluidized bed. ففي عمليات الطبقة المميعة بالطور الغازي fluidized bed gas-phase، يتم حجز البوليمر في منطقة أسطوانية عمودية vertical cylindrical zone، تُسمى طبقة بوليمر polymer bed. يتم معالجة غازات التفاعل reaction gases الخارجة عن المفاعل من خلال ضاغط compressor، ويتم تبريدها وإرسالها مجدداً، بالإضافة إلى مونومرات التركيب make-up monomers وكميات مناسبة من الهيدروجين hydrogen، إلى أسفل طبقة البوليمر خلال صفيحة توزيع distribution plate. يتم الحد من سحب المادة الصلبة من الغاز الخارج عن المفاعل من خلال تصميم مناسب للجزء العلوي للمفاعل المُسمى بـ "الجزء الطافي freeboard" (أي، المساحة بين سطح الطبقة العلوي upper bed surface ونقطة خروج الغاز gas exit point) و، في بعض التصميمات، من خلال تداخل الأعاصير في خط خروج الغازات gases exit line. يتم ضبط معدل تدفق flow rate المونومرات الغازية gaseous monomers المنتشرة لضمان سرعة ضمن مدى كافٍ فوق الحد الأدنى لسرعة التمييع وتحت "سرعة النقل". يتم إزالة حرارة التفاعل بشكل حصري من خلال تبريد غاز التدوير

circulating gas. تتحكم تركيبة الطور الغازي بتركيبة البوليمر، بينما يتم التحكم بحرائك التفاعل عن طريق إضافة الغازات الخاملة inert gases.

بما أن مفاعلات الطبقة المميعة fluidized bed reactors تقترب تماماً من السلوك المثالي "لمفاعل ذو خزان مُحرك متواصل continuous stirred-tank reactor" (CSTR)، من الصعب جداً الحصول على المنتجات التي هي عبارة عن خليط متجانس من أنواع مختلفة من السلاسل البلمرية polymeric chains. في الحقيقة، تكون تركيبة الخليط الغازي التي هي على تلامس مع جسيم البوليمر المتنامي growing polymer particle هي نفسها بشكلٍ أساسي لزمن مكوث الجسيم في المفاعل.

يتم الكشف عن عملية بالطور الغازي من أجل بلمرة الأولفين، التي تمثل تقنية طور غازي بديلة لتقنية مفاعل الطبقة المميعة fluidized bed reactor، في براءة الاختراع الأوروبية السابقة لمقدم الطلب رقم 1012195ب1. يتم تنفيذ عملية البلمرة polymerization process هذه، التي تسمى مفاعل تدوير متعدد المناطق multizone circulating reactor (MZCR)، في مفاعل طور غازي يملك منطقتي بلمرة مترابطتين بينياً. تتدفق جسيمات البوليمر polymer particles باتجاه الأعلى خلال منطقة بلمرة polymerization zone أولى، تُسمى "ماسورة صاعدة riser"، تحت ظروف تمييع fluidization أو نقل سريع، وتغادر الماسورة الصاعدة المذكورة وتدخل منطقة بلمرة ثانية، تُسمى "ماسورة نازلة downcomer"، التي تتدفق خلالها جسيمات البوليمر بشكل متكثف بفعل الجاذبية. يتم تحقيق تدوير بوليمر متواصل بين الماسورتين الصاعدة والنازلة.

وفقاً لوصف براءة الاختراع الأوروبية رقم 1012195ب1 من الممكن الحصول على، ضمن جهاز البلمرة polymerization apparatus المعلن عنه هنا، منطقتي بلمرة مع تركيبة مختلفة من خلال تغذية تيار غاز/سائل gas/liquid stream، يُسمى "تيار دارئ barrier stream"، إلى الجزء العلوي للماسورة النازلة. يعمل تيار الغاز/السائل كدارئ لطور الغاز القادم من الماسورة الصاعدة، ويكون قادراً على تحقيق تدفق غاز صافي net gas flow باتجاه الأعلى في القسم العلوي للماسورة النازلة. يكون لتدفق الغاز المتجه للأعلى الذي تم تحقيقه تأثيراً على منع خليط الغاز الموجود في الماسورة الصاعدة من الدخول إلى الماسورة النازلة.

تكون عملية البلمرة، الموصوفة بالتفصيل في براءة الاختراع الأوروبية رقم 1012195ب1، مفيدة بشكلٍ محدد لتحضير، في مفاعل مفرد، بوليمرات أولفين ذات وزن جزيئي واسع broad molecular weight olefin polymers و، تحديداً، بوليمرات أولفين متعددة الدوارج multimodal olefin polymers التي بها يشير المصطلح متعدد الدوارج إلى شكل توزيع الوزن الجزيئي. كما أُستخدم في المجال، وكما أُستخدم هنا أيضاً، سوف يتضمن متعدد الدوارج ثنائي الدوارج bimodal. يمكن الحصول على هذه البوليمرات من بلمرة أولفينات في شلال من اثنين من مفاعلات البلمرة polymerization reactors أو أكثر أو في مناطق مختلفة لمفاعل مفاعل تدوير متعدد المناطق تحت ظروف تفاعل مختلفة. بالتالي، تدل "الشكلية" على كم عدد ظروف البلمرة المختلفة التي تم استخدامها لتحضير البولي أولفين polyolefin، بشكل مستقل عما إذا كان يمكن التعرف على هذا الشكل لتوزيع الوزن الجزيئي كحد أعلى مفصول في منحنى استشراب نفاذ هلام gel permeation chromatography (GPC) أو لا. بالإضافة إلى توزيع الوزن الجزيئي، يمكن أن يملك أيضاً بوليمر الأولفين olefin polymer توزيع كومونومر comonomer. في أحد التجسيدات يكون محتوى الكومونومر المتوسط لسلاسل البوليمر polymer chains مع وزن جزيئي أعلى من محتوى الكومونومر المتوسط لسلاسل البوليمر مع وزن جزيئي أدنى. ومع ذلك فمن الممكن أيضاً توظيف ظروف تفاعل متطابقة أو متشابهة جداً في جميع مفاعلات البلمرة الخاصة بشلال التفاعل وذلك لتحضير وزن جزيئي محدود أو بوليمرات أولفين أحادية الدوارج monomodal olefin polymers.

بينما توجد رغبة في تغذية السائل في التيار الدارئ عند قمة الماسورة النازلة لتحسين قابلية تدفق جسيمات البوليمر، عندما يتخطى معدل تدفق السائل قيم معينة فهذا يصبح معقداً. في الحقيقة، قد يُنتِج التبخير السريع للسائل داخل الماسورة النازلة تدفق علوي للبخار، قادر موضعياً على تمييع جسيمات البوليمر، بالتالي يقطع تدفق السدادة المنتظم regular plug flow للبوليمر بطول الماسورة النازلة. عطي ظروف التمييع الموضعي هذه التأثير غير المرغوب فيه لتشكيل زمن مكوث للجسيمات غير المتجانسةnon-homogeneous particles داخل الماسورة النازلة. يتم إدراك ومواجهة هذه المشكلة في البراءة الدولية 2009/080660.

تتأثر عملية استقرار مفاعل تدوير متعدد المناطق ومعدل إنتاجه بعدة عوامل. من بين أشياء أخرى، يلعب نمط درجة الحرار بطول الماسورة النازلة دوراً هاماً. يتصل نمط درجة الحرارة مع درجة حرارة

المفاعل عند مخرج الماسورة الصاعدة riser outlet، والذي يتم التحكم فيه من خلال إزالة الحرارة. ويُحدد هذا بدوره درجة حرارة الجزء العلوي من الماسورة النازلة؛ لهذا ستعتمد درجة حرارة الجزء السفلي من الماسورة النازلة على معدل الإنتاج وتدوير المادة الصلبة. قد تعمل درجات الحرارة العالية عند أي مواضع في الماسورة النازلة على تعريض عملية المفاعل إلى الخطر عن طريق الأوساخ المترسبة، التصفيح والانسداد التام لصمام (صمامات) الطرح discharge valve(s)، مما يؤدي إلى الإغلاق. تعتمد أقصى درجة حرارة مقبولة على خواص الأصناف الفردية. يتم الحفاظ على درجة حرارة الماسورة الصاعدة نموذجياً أعلى 5°مئوية على الأقل من نقطة ندى خليط غاز المفاعل reactor gas عند ضغط تشغيل مفاعل تدوير متعدد المناطق. عند تلك الظروف، لكل المنتجات وعند كل معدلات الإنتاج، تعمل الماسورة الصاعدة بنسق جاف. يتم نقل جسيمات البوليمر من قاع الماسورة الصاعدة إلى الماسورة النازلة بواسطة تدفق غاز بدون وجود ناتج تكثيف condensate.

من المرغوب فيه توفير عملية مُحسنة لبلمرة أولفينات في مفاعل تدوير متعدد المناطق بمعدل إنتاج متزايد و/أو موثوقية محسنة، أي يمكن تنفيذها بسلاسة لفترات دويلة بدون إغلاق، تحديداً عند إنتاج أصناف حساسة للغاية.

الوصف العام للاختراع

يُقدم الكشف الحالي عملية بلمرة أولفينات في طور غازي يتم تنفيذها في مفاعل به منطقتي بلمرة مرتبطتين بينياً، منطقة أولى تُسمى "ماسورة صاعدة" ومنطقة ثانية تسمى "ماسورة نازلة"، حيث أن جسيمات البوليمر المتنامية growing polymer particles:

(أ) تتدفق خلال الماسورة الصاعدة، تحت ظروف تمييع سريعة ناشئة بتغذية خليط من غاز وسائل؛

(ب) تغادر الماسورة الصاعدة وتدخل إلى الماسورة النازلة، التي تتدفق نحو الأسفل خلالها بشكل متكثف؛

(ج) تغادر الماسورة النازلة ويتم إعادة إدخالها إلى الماسورة الصاعدة، بالتالي تحقيق تدوير البوليمر بين الماسورتين الصاعدة والنازلة؛

وحيث يعمل المفاعل عند درجة حرارة تكون أعلى بمقدار صفر درجة مئوية و5° مئوية من نقطة ندى غاز الماسورة الصاعدة riser gas عند ضغط التشغيل operating pressure؛ وحيث إضافياً في الماسورة الصاعدة، بجانب جسيمات البوليمر المتنامية وتدفق الغاز، توجد أيضاً كمية من السائل.

شرح مختصر للرسومات

يصف الشكل 1 بشكل تخطيطي إعداد مفاعل تدوير متعدد المناطق بطور غازي يحتوي منطقتي تفاعل مرتبطتين بينياً لتنفيذ عملية البلمرة وفقاً للكشف الحالي، ولكن دون حصر الاختراع بالتجسيدات الموضحة هنا.

الوصف التفصيلي:

في النماذج، يعمل مفاعل تدوير متعدد المناطق عند ضغط ودرجة حرارة بحيث توجد كمية من السائل في الماسورة الصاعدة بأكملها أو في قسم كبير من الماسورة الصاعدة. في هذا التجسيد الأخير، توجد كمية من السائل من القاع إلى ارتفاع محدد من الماسورة الصاعدة، مثلاً يصل إلى 75٪ من الارتفاع أو حتى 50٪ من الارتفاع، لا يوجد سائل بصفة خاصة أعلى من 75٪ أو 50٪ من ارتفاع الماسورة الصاعدة. في تلك النماذج التي توجد فيها كمية من السائل في الماسورة بأكملها، قد توجد كمية من السائل أيضاً في الجزء العلوي من الماسورة النازلة.

في النماذج، يقع ضغط تشغيل مفاعل تدوير متعدد المناطق بين 0.5 و 4 ميجاباسكال ، أو بين 1 و 3.5 ميجاباسكال ، أو أيضاً بين 2 و 3 ميجاباسكال .

في النماذج، تقع درجة حرارة تشغيل مفاعل تدوير متعدد المناطق بين 40 و120°مئوية، أو بين 45 و100°مئوية، أو بين 50 و85° مئوية، أو بين 55 و70° مئوية.

في النماذج، يقع الفارق بين درجة حرارة تشغيل المفاعل ونقطة ندى الغاز في المفاعل بين 0.5°مئوية و4°مئوية، أو بين 1°مئوية و3°مئوية.

في منطقة البلمرة الأولى (الماسورة الصاعدة)، يتم تحقيق ظروف التمييع السريعة عن طريق تغذية خليط من غاز وسائل يشتمل على ألفا-أولفين alpha-olefins واحد أو أكثر عند سرعة أعلى من

سرعة نقل جسيمات البوليمر. تكون سرعة الغاز في الماسورة الصاعدة بشكلٍ عام متضمنة بين 0,5 و15 م/ثا، يُفضل بين 0,8 و5 م/ثا. تكون المصطلحات "سرعة النقل" و"ظروف التمييع السريعة" معروفة جيداً في المجال؛ لتعريفها، انظر، على سبيل المثال، " D. Geldart, Gas Fluidisation Technology, page 155 et seq., J. Wiley & Sons Ltd., 1986".

في منطقة البلمرة الأولى (الماسورة النازلة)، تتدفق جسيمات البوليمر بفعل الثقل النوعي بشكل مُتكثف، كي يتم تحقيق قيم عليا خاصة بكثافة المادة الصلبة (كتلة البوليمر وفقاً لحجم المفاعل)، كثافة المادة الصلبة المذكورة التي تقترب من كثافة كتلة البوليمر. طوال الوصف الحالي يقترح "شكل مُتكثف" للبوليمر بأن تكون النسبة بين كتلة جسيمات البوليمر وحجم المفاعل أعلى من 80٪ من "كثافة الكتلة المصبوبة poured bulk density" الخاصة بالبوليمر الذي تم الحصول عليه. تكون "كثافة الكتلة المصبوبة" الخاصة ببوليمر عبارة عن متغير معروف جيداً في المجال بالنسبة للماهر في المجال. في ضوء ما ذكر أعلاه، من الواضح أنه في الماسورة النازلة يتدفق البوليمر باتجاه الأسفل في تدفق سدادة ويتم سحب كميات صغيرة فقط من الغاز مع جسيمات البوليمر.

وفقاً لعملية الكشف الحالي، قد يتم تشغيل منطقتي البلمرة المترابطتين بينياً بطريقة يتم فيها منع خليط المائع القادم من الماسورة الصاعدة من الدخول بشكل كلي أو جزئي إلى الماسورة النازلة من خلال إدخال سائل و/أو تيار غاز إلى الجزء العلوي للماسورة النازلة، يُسمى "التيار الدارئ"، يحتوي تركيبة مختلفة عن الخليط الغازي الموجود في الماسورة الصاعدة. قد تتحقق طريقة التشغيل هذه بوضع خط تغذية feeding lines واحد أو أكثر للتيار الدارئ في الماسورة النازلة بالقرب من الحد العلوي للحجم الذي تشغله جسيمات البوليمر المتدفقة باتجاه الأسفل بشكل مُتكثف.

يستبدل خليط السائل/الغاز هذا الذي تمت تغذيته في الجزء العلوي للماسورة النازلة بشكل جزئي خليط المائع الذي تم سحبه مع جسيمات البوليمر التي تدخل إلى الماسورة النازلة. يولد التبخير الجزئي للسائل في تيار الدارئ في الجزء العلوي للماسورة النازلة تدفق غاز، الذي يتحرك بشكل تيار معاكس إلى تدفق البوليمر المنحدر descendent polymer، بالتالي يعمل كدارئ barrier لخليط المائع القادم من الماسورة الصاعدة ويتم سحبه من بين جسيمات البوليمر. يمكن نضح دارئ السائل/الغاز liquid/gas barrier الذي تمت تغذيته إلى الجزء العلوي للماسورة النازلة فوق سطح جسيمات البوليمر: سوف يقدم تبخير السائل تدفق الغاز المتجه إلى الأعلى المطلوب.

تسبب تغذية تيار الدارئ اختلافاً في تراكيز المونومرات و/أو الهيدروجين (منظم وزن جزيئي molecular weight regulator) داخل الماسورتين الصاعدة والنازلة، مما يمكن إنتاج بوليمر ثنائي الدارج bimodal polymer.

من المعروف في عملية بلمرة بطور غازي gas-phase polymerization process أن خليط التفاعل reaction mixture يشتمل، إلى جانب المونومرات الغازية، على مخففات بلمرة خاملة inert polymerization diluents وعوامل نقل سلسلة chain transfer agents، كالهيدروجين، التي تكون مفيدة لتنظيم الوزن الجزيئي للسلاسل البلمرية الناتجة. يُفضل اختيار مخففات البلمرة من ألكانات C_2-C_8 alkanes ، يُفضل بروبان propane، آيزوبوتان isobutane، أيزوبينتان isopentane وهيكسان hexane. يُفضل استخدام البروبان كمخفف البلمرة polymerization diluent في البلمرة بالطور الغازي وفقاً للاختراع، كي يتم احتواء البروبان السائل liquid propane حتماً في تيار الدارئ، الذي تمت تغذيته إلى الجزء العلوي للماسورة النازلة.

في أحد التجسيدات، يشتمل تيار الدارئ على:

i. من 10 إلى 100٪ بالمول من البروبيلين propylene؛

ii. من 0 إلى 80٪ بالمول من الإيثيلين ethylene؛

iii. من 0 إلى 30٪ بالمول من البروبان؛ و

iv. من 0 إلى 5٪ بالمول من الهيدروجين.

يمكن الحصول على تركيبات تيار الدارئ المُشار إليها بالأعلى من تكثيف جزء من المونومرات والبروبان النقي، يتم تغذية جزء مُكثف condensed part مذكور إلى الجزء العلوي للماسورة النازلة على شكل سائل. وفقاً لأحد التجسيدات، تشتق تركيبات التيار الدارئ أعلاه من تكثيف و/أو تقطير جزء من تيار غازي gaseous stream مُعاد تدويره بشكل متواصل إلى المفاعل الذي يملك منطقتي البلمرة المترابطتين بينياً.

يمكن تغذية سائل و/أو غاز إضافي من التركيبة على طول الماسورة النازلة عند نقطة أسفل تيار الدارئ.

يتم سحب تيار غاز إعادة التدوير recycle gas stream بشكلٍ عام من فاصل غاز/ صلب gas/solid separator موضوع تحت الماسورة الصاعدة، يتم تبريده من خلال تمريره خلال مبادل حراري خارجي external heat exchanger ومن ثم يتم إعادة تدويره إلى أسفل الماسورة الصاعدة. بالطبع، يشتمل تيار غاز إعادة التدوير، إلى جانب المونومرات الغازية، أيضاً على مكونات البلمرة الخاملة inert polymerization components، مثل البروبان، وعوامل نقل سلسلة chain transfer agents، مثل الهيدروجين. علاوة على ذلك، يمكن تعديل تركيبة تيار الدارئ المشتق من تكثيف و/أو تقطير تيار إعادة التدوير من خلال تغذية مونومرات تركيب السائل liquid make-up monomers والبروبان قبل إدخالها إلى الجزء العلوي للماسورة النازلة.

يوجد ناتج التكثيف عادةً عند طرح الغاز المبرد cooler gas نظراً لأنه بإزالة حرارة التفاعل يتكثف جزء من غاز التدوير recirculation gas. مع هذا، يتم تبخير ناتج التكثيف هذا بالكامل بمجرد دخوله إلى قاع الماسورة الصاعدة ويتصل مع تدفق المادة الصلبة المُعاد تدويرها الساخنة hot recirculating solid من قاع الماسورة النازلة. لا يكون هذا هو الحال في عملية الكشف الحالي، التي يتم تشغيلها عند درجة حرارة ماسورة صاعدة قريبة من نقطة الندى. بعد اتصال تدفق الغاز مع تدفق المادة الصلبة المُعاد تدويرها الساخنة، يظل بعض من ناتج التكثيف غير متبخر ويتم احتجازه في الجزء العلوي من الماسورة الصاعدة في نظام التدفق ثلاثي الطور three-phase flow regime.

أوضح الدليل التجريبي أنه، عند ظروف تشغيل محددة في مفاعل تدوير متعدد المناطق، لا يؤثر بالسلب الانخفاض الخاضع للسيطرة لدرجة حرارة تشغيل مفاعل تدوير متعدد المناطق وصولاً إلى قيم عند أو بالقرب من درجة تكثيف غاز الماسورة الصاعدة، وذلك للحصول على كمية خاضعة للسيطرة من ناتج التكثيف عند قاع الماسورة الصاعدة، على تشغيل المفاعل في كل من الماسورة الصاعدة والماسورة النازلة. علاوة على هذا، يتم الحصول على نمط درجة حرارة أقل في الماسورة النازلة مما يُحسن من قابلية تدفق البوليمر، بالتالي يزداد تدوير المادة الصلبة و، بدوره، يتسبب في انخفاض إضافي لنمط درجة الحرارة. يتضح هذا لأصناف البوليمر التي لها درجة حرارة تليين منخفضة وأيضاً لأصناف بوليمر حساسة للشحنات الكهرواستاتيكية electrostatic charges. في الحقيقة، فإن وجود ناتج التكثيف في المفاعل، إذا تشتت بصورة ملائمة على جسيمات البوليمر يكون

بمثابة مضاد للسكون antistatic. تعتمد درجة حرارة التشغيل القصوى المسموح بها عند قاع الماسورة النازلة بصورة أساسية على بنية المنتج؛ بمجرد معرفة هذا، يحدد إعادة دوران المادة الصلبة معدل الإنتاج الأقصى المسموح به لمفاعل تدوير متعدد المناطق. كنتيجة لهذا، يمكن ترجمة فارق درجة الحرارة الأعلى بين درجة حرارة الماسورة الصاعدة وقاع الماسورة النازلة إلى إنتاجية أعلى. لهذا يتضح أن، بمجرد تحديد درجة حرارة التشغيل القصوى الملائمة لصنف خاص، قد تتحقق دلتا T أعلى وبالتالي معدلات إنتاج أعلى في الماسورة النازلة ببساطة بخفض درجة حرارة الماسورة الصاعدة (مقارنة) من المفاعل في نطاق معين من نقطة الندى.

من منظور الموثوقية، فإن القدرة على تشغيل أصناف حدية بسعة عالية مع درجة حرارة مفاعل تدوير متعدد المناطق إجمالية والتي تبتعد إضافياً عن نطاق درجة الحرارة الحدي لتلك المنتجات تُتيح بتشغيل مفاعل أكثر استقراراً وأقل خطورة حيث تظهر مشاكل العملية في حالة التشققات الطولية.

سوف يتم الآن وصف عملية الكشف الحالي بالتفصيل مع الإشارة إلى الشكل المُرفق 1، الذي هو عبارة عن تمثيل بياني ويُعتبر أنه توضيحي وليس محدوداً لنطاق الاختراع.

يشتمل مفاعل البلمرة polymerization reactor المبين في الشكل 1 على منطقة بلمرة أولى 1 (ماسورة صاعدة)، حيث أن جسيمات البوليمر تتدفق نحو الأعلى تحت ظروف تمييع سريعة على طول اتجاه السهم أ' ومنطقتي بلمرة ثانية 2 (ماسورة نازلة)، حيث أن جسيمات البوليمر تتدفق نحو الأسفل بفعل الثقل النوعي على طول اتجاه السهم ب'.

يتم ربط القسم العلوي للماسورة الصاعدة 1 بفاصل مادة صلبة/غاز 3 من خلال مقطع الترابطي البيني interconnection section 4. يُزيل الفاصل 3 الجزء الرئيسي للمونومرات الغير متفاعلة unreacted monomers من جسيمات البوليمر ويدخل البوليمر المسحوب من أسفل الفاصل 3 إلى القسم العلوي للماسورة النازلة 2. تتدفق المونومرات الغير متفاعلة المفصولة، بشكلٍ اختياري إلى جانب مخففات البلمرة، مثل البروبان، نحو أعلى الفاصل 3 ويُعاد تدويرها بالتتابع إلى أسفل الماسورة الصاعدة 1 عبر خط إعادة التدوير recycle line 5.

يتم تغذية خليط يشتمل على مونومر أولفين olefin monomers واحد أو أكثر، هيدروجين كمنظم الوزن الجزيئي والبروبان كمخفف البلمرة، إلى مفاعل البلمرة عبر واحد أو أكثؤ من الخطوط M، الذي

يُوضع بشكلٍ ملائم على طول خط إعادة التدوير 5، وفقاً للمعرفة الخاصة بصاحب المهارة في المجال.

يتم بشكلٍ متواصل إدخال مكونات الحفاز catalyst components، بشكلٍ اختياري بعد خطوة بلمرة مسبقة، إلى الماسورة الصاعدة 1 عبر الخط 6. يمكن طرح البوليمر المنتج من المفاعل عبر الخط 7، الذي يمكن وضعه على القسم السفلي للماسورة النازلة 2، وبموجب التدفق المزدحم للبوليمر المتكثف densified polymer، يؤدي ذلك إلى تقليل كمية الغاز المسحوب مع البوليمر المطروح discharged polymer. من خلال إدخال صمام تحكم control valve (غير مبين) على خط طرح البوليمر polymer discharge line 7، قد يصبح من الممكن التحكم بشكلٍ متواصل بمعدل تدفق البوليمر المنتج من خلال مفاعل البلمرة. يمكن وضع خطوط طرح البوليمر الإضافية في الجزء السفلي للماسورة النازلة (غير مبينة).

يشتمل أيضاً مفاعل البلمرة على قطاع نقل transport section 8 يقوم بربط أسفل الماسورة النازلة 2 مع المنطقة السفلية للماسورة الصاعدة 1. يتقارب أسفل الماسورة النازلة 2 تقييد طفيف 9. يمكن وضع صمام تحكم 10 ذو فتحة قابلة للتعديل داخل التقييد 9. يتم تعديل معدل التدفق للبوليمر flow rate of polymer (Fp) الذي تم تدويره بشكل متواصل بين الماسورة النازلة 2 والماسورة الصاعدة 1 بواسطة درجة فتحة صمام التحكم 10. قد يكون صمام التحكم 10 عبارة عن صمام ميكانيكي mechanical valve، مثل صمام مروحي butterfly valve، صمام كروي ball valve، وما إلى ذلك. تتم تغذية تيار غاز التجريع dosing gas في الجزء السفلي للماسورة النازلة 2 بواسطة الخط 11 الموضوع على مسافة قصيرة فوق التقييد 9. يمكن أخذ غاز التجريع الذي سيتم إدخاله خلال الخط 10 من خط إعادة التدوير 5. عند التركيب، يمكن ضبط معدل التدفق للبوليمر لجسيمات البوليمر الذي تم تدويره بين الماسورة النازلة 2 والماسورة الصاعدة 1 من خلال تغيير فتحة صمام التحكم 10 عند أسفل الماسورة النازلة و/أو من خلال تغيير معدل تدفق غاز التجريع الذي يدخل الماسورة النازلة عبر الخط 11. يتم ضبط معدل التدفق لغاز التجريع بواسطة صمام تحكم 18، مرتب بشكل ملائم على الخط 11.

يتم تصميم قطاع النقل 8 على شكل انثناء منحدر من أسفل الماسورة النازلة 2 وصولاً إلى المنطقة السفلية للماسورة الصاعدة 1. إضافةً إلى ذلك، يتم إدخال غاز حامل carrier gas عبر خط 12

عند مدخل قطاع النقل 8. يتم ضبط معدل التدفق لغاز الحامل بواسطة صمام تحكم 13، مرتب بشكل ملائم على الخط 12.

يمكن أيضاً أخذ غاز الحامل من خط إعادة تدوير الغاز gas recycle line 5. بشكل خاص، يتم أولاً إخضاع تيار إعادة تدوير الغاز gas recycle stream للخط 5 للضغط بواسطة ضاغط 14 وتمر نسبة مئوية قليلة من تيار إعادة التدوير خلال خط 12، بالتالي تدخل إلى قطاع النقل 8 وتقوم بتخفيف الطور الصلب للبوليمر الذي يتدفق خلال قطاع النقل 8. يتم إخضاع الجزء الأكبر من تيار إعادة التدوير، في اتجاه الضاغط 14، للتبريد في مبادل حراري 15 ويتم إدخاله بالتتابع عبر الخط 16 عند أسفل الماسورة الصاعدة 1 بسرعة عالية، بحيث يتم ضمان ظروف تمييع سريعة في طبقة البوليمر التي تتدفق على طول الماسورة الصاعدة 1.

يندمج غاز الحامل مع البوليمر المُتكثف القادم من الماسورة النازلة 2 عند قسم المدخل من قطاع النقل 8، بعد الخروج من شقوق slits شبكة توزيع الغاز gas distribution grid 17. في التجسيد المبين في الشكل 1، يكون الطرف العلوي من شبكة التوزيع 17 متوافقاً مع مدخل قطاع النقل 8، وتمتد شبكة التوزيع 17 على طول انثناء قطاع النقل 8 بزاوية $\alpha=60$ درجة. يتم تشكيل شبكة توزيع الغاز 17 عن طريق مجموعة أحواض مثبتة على قطاع النقل 8 بشكل يسمح لها بتشكيل شقوق في المنطقة المتراكبة overlapping area من أحواض متجاورة. يمكن أن يوجد وصف تفصيلي لشبكة توزيع الغاز 17 في منشور براءة الاختراع الدولية رقم 2012/031986.

يتم إجراء تشتيت مسبق للهيدروجين وإيثيلين الكومونومر (الكومونومرات) و/أو ألفا-أولفين C_4-C_{10} alpha-olefin إما في المونومر السائل liquid monomer ل1 و/أو ل2 كما تم وصفه سابقاً أو، على نحو بديل، بكسر من غاز إعادة تدوير مأخوذ من خط إعادة التدوير 5 عبر الخط 24، ومن ثم يتم تغذيته إلى المفاعل (معدل التدفق أ2، الخط 22 مقاس بواسطة صمام واحد أو أكثر 23).

كما تم وصفه في منشور براءة الاختراع الدولية رقم 2011/029735، قد يتم تغذية معدلات تدفق flow rates لتركيبات مضادة للسكون antistatic compositions في المفاعل عند أسفل الماسورة

الصاعدة (معدل التدفق 3أ، الخط 25 مقاس بواسطة الصمام 26) أو في خط إعادة تدوير الغاز الرئيسي main gas recycle line 5 (معدل التدفق 4A، الخط 27 مقاس بواسطة الصمام 28).

يمكن تشغيل مفاعل البلمرة عن طريق القيام بشكل مناسب بضبط ظروف البلمرة وتركيز المونومرات والهيدروجين في الماسورة الصاعدة وفي الماسورة النازلة، من أجل تكييف أو موالفة المنتجات الممكن الحصول عليها. لهذا الغرض، يمكن القيام بشكل جزئي أو كلي بمنع خليط المائع الذي يقوم بجر جسيمات البوليمر والقادم من الماسورة الصاعدة من الدخول إلى الماسورة النازلة، من أجل بلمرة تركيبتي مونومر monomer compositions مختلفتين في الماسورة الصاعدة والماسورة النازلة. من أجل بلمرة تركيبات مونومر مختلفة في الماسورة الصاعدة والماسورة النازلة. قد يتم تحقيق هذا التأثير بواسطة تغذية تيار دارئ غازي و/أو سائل خلال خط موضوع في القسم العلوي من الماسورة النازلة. يجب أن يملك تيار الدارئ تركيبة مختلفة عن تركيبة المائع fluid composition الموجودة في الماسورة الصاعدة. يمكن ضبط معدل التدفق لتيار الدارئ، بحيث يتم توليد تدفق علوي للغاز عكس تيار تدفق جسيمات البوليمر، بشكل محدد عند أعلى الماسورة النازلة. بالتالي يعمل على أنه دارئ لخليط المائع القادم من الماسورة الصاعدة. للمزيد من التفاصيل فيما يخص تأثير هذا الدارئ عند أعلى الماسورة النازلة، تتم الإشارة إلى الكشف من براءة الاختراع الأوروبية رقم أ1 1012195.

وفقاً لتجسيد، يمكن وضع مفاعل تدوير متعدد المناطق فوق أو تحت مفاعل بلمرة آخر واحد أو أكثر بناءً على تقنيات طور سائل و/أو غازي تقليدية، بالتالي إنتاج عملية بلمرة متعددة المراحل متعاقبة sequential multistage polymerization process. على سبيل المثال، يمكن استخدام مفاعل بطبقة مميعة fluidised bed reactor لتحضير مكون بلمرة polymer component أول، الذي تتم تغذيته بشكل متعاقب إلى مفاعل الطور الغازي gas-phase reactor من الشكل 1 لتحضير مكون بوليمر ثاني وثالث.

في حالة واحد أو أكثر من مفاعلات الطور الغازي gas phase reactors (GPRs) الإضافية في اتجاه مفاعل تدوير متعدد المناطق، يوضح الدليل التجريبي أن نسبة تفاعلية المفاعل مع الاتجاه تزداد بدرجة كبيرة عند تشغيل مفاعل تدوير متعدد المناطق عند درجة حرارة عند أو بالقرب من نقطة الندى، حيث يصل الحفاز في المفاعل مع الاتجاه نشط أكثر نتيجة للنمط الحراري الأدنى لمفاعل تدوير متعدد المناطق. يقتضي هذا ضمنياً إمكانية إنتاج بوليمرات مشتركة غير متجانسة الطور

heterophasic copolymers بمعدلات أعلى عند وحدات حالية إذا تم تشغيل مفاعل تدوير متعدد المناطق عند درجة حرارة خاضعة للسيطرة قريبة من نقطة التكثيف، حيث قد يكون من الأفضل استغلال تفاعلية الحفاز الزائدة داخل مفاعل الطور الغازي gas phase reactor (GPR). من ناحية أخرى، لتصاميم وحدة جديدة، قد يتم توقع مفاعلات الطور الغازي أصغر لسعات محددة، مع تحقيق وفورات واضحة في تكاليف التركيب والصيانة سى أيه بى إى أكس (CAPEX) وتكاليف التشغيل أوه بى إى أكس (OPEX).

يمكن تنفيذ عملية الكشف الحالي باستخدام حفازات بلمرة أولفين olefin polymerization catalysts مألوفة. تحديداً حفازات زيغلر ناتا أساسها تيتانيوم titanium، حفازات فيليبس Phillips catalysts أساسها أكسيد الكروم chromium oxide، وحفازات وحيدة الموقع single-site catalysts. لأغراض الكشف الحالي، تكون الحفازات وحيدة الموقع عبارة عن حفازات أساسها مركبات تنسيق معدنية انتقالية transition metal coordination compounds منتظمة كيميائياً، مثل حفازات ميتالوسين metallocene catalysts. أيضاً، يمكن أيضاً استخدام خلائط من حفازين مختلفين اثنين أو أكثر. قد يتم تسمية أنظمة حفاز catalyst systems مختلطة كهذه على أنها حفازات هجينة hybrid catalysts.

وفقاً لتجسيد، يمكن تنفيذ عملية الكشف الحالي بوجود حفازات زيغلر ناتا تشتمل على:

i. مكون حفاز صلب يشتمل على ماغنسيوم Magnesium (Mg)، تيتانيوم titanium (Ti)، هالوجين halogen ومركب مانح لإلكترون electron donor compound (مانح داخلي internal donor)،

ii. مركب ألكيل ألومنيوم alkylaluminum compound، و

iii. بشكل اختياري، مركب مانح لإلكترون (مانح خارجي external donor).

يمكن تحضير المكون (i) عن طريق تلامس هاليد مغنيزيوم magnesium halide، مركب تيتانيوم يملك رابطة تيتانيوم-هالوجين على الأقل، وبشكل اختياري مركب مانح لإلكترون. يمكن أن يكون هاليد المغنيزيوم كلوريد ماغنسيوم Magnesium chloride ($MgCl_2$) بشكل نشط الذي يكون معروف بشكل كبير من مؤلفات براءات الاختراع على أنه داعم لحفازات زيغلر ناتا. يمكن أيضاً

استخدام مركبات التيتانيوم تترا كلوريد التيتانيوم Titanium tetrachloride ($TiCl_4$) أو كلوريد التيتانيوم الثلاثي Titanium(III) chloride ($TiCl_3$). يكون تيتانيوم-هالو كحولات haloalcoholates من الصيغة $Ti(OR)_{n-y}X_y$ ، حيث يكون n عبارة عن تكافؤ التيتانيوم، يكون y عبارة عن عدد بين 1 و $n-1$ يكون X عبارة عن هالوجين ويكون R عبارة عن جذر هيدروكربون hydrocarbon radical يحتوي من 1 إلى 10 ذرات كربون carbon atoms.

تكون المركبات المانحة للإلكترون Electron donor compounds من أجل تحضير حفازات من نوع زيغلر ناتا على سبيل المثال هي كحوليات، غليكولات glycols، إسترات esters، كيتونات ketones، أمينات amines، أميدات amides، نيتريلات nitriles، ألكوكسي سيلانات alkoxysilanes وإيثرات شحمية aliphatic ethers. يمكن استخدام المركبات المانحة للإلكترون هذه لوحدها فقط أو في خلائط مع مركبات مانحة لإلكترون أخرى.

تكون مكونات حفاز صلبة solid catalyst components أخرى التي قد تُستخدم هي تلك التي يكون أساسها أكسيد كروم المدعوم على أكسيد صامد للحرارة refractory oxide، مثل سيليكا silica، ومُنشط بالمعالجة الحرارية heat treatment. تتألف الحفازات التي يمكن الحصول عليها من تلك المركبات من ثلاثي أكسيد الكروم chromium (VI) trioxide (VI) مثبت كيميائياً على هلام سيليكا silica gel. يتم إنتاج هذه الحفازات تحت ظروف مؤكسدة عن طريق تسخين هلامات السيليكا silica gels التي تم تدميمها بأملاح كروم chromium(III)salts (III) (سليف precursor أو حفاز سليف precatalyst). خلال المعالجة الحرارية هذه، يتأكسد الكروم chromium(III) (III) إلى كروم chromium(VI) (VI)، يتم تثبيت الكروم (VI) وتتم إزالة مجموعة هيدروكسيل هلام السيليكا silica gel hydroxyl group على شكل ماء.

تكون مكونات حفاز صلبة أخرى أيضاً التي قد تُستخدم هي حفازات وحيدة الموقع مدعومة على حامل، مثل حفازات ميتالوسين، تشتمل على:

i. مركب معدني انتقالي transition metal compound على الأقل يحتوي على رابطة n واحدة فقط؛ و

ii. حفاز مشترك cocatalyst على الأقل مختار من ألوموكسان alumoxane أو مركب قادر على تشكيل كاتيون ألكيل-ميتالوسين alkyl-metallocene cation.

وفقاً لتجسيدات الكشف، عندما يتضمن الحفاز مركب ألكيل ألومنيوم، مثل الموجود في حفازات زيغلر ناتا، تكون النسبة المولية لمكون الحفاز الصلب إلى مركب الألكيل ألومنيوم المُدخل إلى مفاعل البلمرة من 0,05 إلى 3، أو من 0,1 إلى 2، أو من 0,5 إلى 1.

قد يتم إخضاع الحفاز بشكل اختياري لبلمرة مسبقة قبل أن تتم تغذيته إلى مفاعل البلمرة. في تجسيد تحدث البلمرة المسبقة في مفاعل حلقي loop reactor، قد يتم تنفيذ البلمرة المسبقة لنظام الحفاز عند درجة حرارة منخفضة، في مدى من 0 درجة مئوية إلى 60 درجة مئوية.

قد تتم إضافة مضافات تقليدية، حشوات fillers وأصبغة، مستخدمة بشكل شائع في بوليمرات أولفين، مثل عوامل تنوية nucleating agents، زيوت تمديد extension oils، حشوات معدنية mineral fillers وأصبغة عضوية organic pigments و أصبغة غير عضوية inorganic pigments أخرى. بشكل محدد، تقوم أيضاً إضافة الحشوات غير العضوية inorganic fillers، مثل تالك talc، كربونات الكالسيوم calcium carbonate والحشوات المعدنية mineral fillers، بإحداث تحسن في بعض الخواص الميكانيكية، مثل معامل الانثناء flexural modulus واتش دى تى HDT. يمكن أيضاً أن يملك تالك تأثير تنوية nucleating effect.

تتم إضافة عوامل التنوية إلى تركيبات الكشف الحالي بكميات تتراوح من 0,05 إلى 2٪ بالوزن، يُفضل أكثر من 0,1 إلى 1٪ بالوزن، فيما يتعلق بالوزن الكلي، على سبيل المثال.

الأمثلة

تُعطى الأمثلة التالية لتوضيح الكشف الحالي من دون أي غرض محدد.

طرق الاختبار

معدل تدفق الصهارة Melt flow rate (“L” MFR)

محدد وفقاً للمنظمة الدولية للمعايير International Organization for Standardization (ISO) 1133 (230 درجة مئوية، 2,16 كغ)

الرنين المغناطيسى النووى لكربون 13 Carbon-13 nuclear magnetic resonance (^{13}C NMR) من كوبوليمرات بروبيلين/إيثيلين propylene/ethylene copolymers

تم الحصول على طيف الرنين المغناطيسى النووى لكربون 13 على مطياف Bruker AV-600 مُجهز بمسبار بالبرد cryoprobe، يعمل عند 160,91 ميغا هرتز بنمط تحويل فوريه عند 120 درجة مئوية.

تم استخدام ذروة الكربون Sββ (التسمية وفقاً لـ "Monomer Sequence Distribution in Ethylene-Propylene Rubber Measured by 13C NMR. 3. Use of Reaction Probability Mode " C. J. Carman, R. A. Harrington and C. E. Wilkes, Macromolecules, 1977, 10, 536) على أنها مرجعية داخلية عند 29,9 جزء بالمليون. تم إذابة العينات في 2,2,1,1-رباعي كلورو إيثان-2d 1,1,2,2-tetrachloroethane-d2 عند 120 درجة مئوية مع تركيز بنسبة 8٪ وزن/حجم. تم الحصول على كل طيف بنبضة pulse من 90 درجة، مع تأخر 15 ثانية بين النبضات pulses و سى بى دى CPD لإزالة اقتران 1H-13C. تم تخزين الحالات العابرة في نقاط بيانات 32 كيلو باستخدام نافذة طيفية spectral window من 9000 هرتز.

تم إجراء تعيينات الطيف، تقييم التوزيع الثلاثي والتركيبة وفقاً لـ Kakugo ("كربون-13 تحديد توزيع متوالية المونومر في كوبوليمرات إيثيلين-بروبيلين محضرة باستخدام δ-ثلاثي كلوريد التيتانيوم δ- titanium trichloride - كلوريد ثنائي إيثيل ألومنيوم diethylaluminum chloride" M. Kakugo، Y. Naito، K. Mizunuma و T. Miyatake ، جزيئات كبيرة، 1982، 15، 1150) باستخدام المعادلات التالية:

$$T\delta\delta/S\ 100 = EPE \qquad T\beta\delta/S = PPE \qquad T\beta\beta/S\ 100 = PPP$$

$$0,5+S\gamma\delta \quad 0,25) \quad 100 \quad = \quad EEE \; S\beta\delta/S \; 100 = PEE \qquad S\beta\beta/S \; 100 = PEP$$

$$S\delta\delta)/S$$

$$S\delta\delta \; 0,5 + S\gamma\delta \; 0,25 + S\beta\delta + S\beta\beta + T\delta\delta + T\beta\delta + T\beta\beta = S$$

تم تقييم النسبة المئوية المولية لمحتوى الإيثيلين باستخدام المعادلة التالية:

$$E\% \text{ مول} = 100 * [PEP+PEE+EEE]$$

تم تقييم النسبة المئوية لوزن محتوى الإيثيلين باستخدام المعادلة التالية:

$$E\%\text{وزن} = \frac{E\% \text{ mol} * MWE \; 100 * E}{E\% \text{ mol} * MWE + P\% \text{ mol} * MWP}$$

حيث تكون P٪ مول عبارة عن النسبة المئوية المولية لمحتوى البروبيلين، بينما يكون الوزن الجزيئي للإيثيلين molecular weight of ethylene (MWE) و الوزن الجزيئي للبروبيلين molecular weight of propylene (MWP) عبارة عن الأوزان الجزيئية للإيثيلين والبروبيلين، على التوالي.

كسر زايلين ذواب xylene-soluble fraction (XS)

تم قياس الكسر الزايلين الذواب وفقاً للمنظمة الدولية للمعايير 16152:2005، لكن مع الانحرافات التالية:

- كان حجم محلول البوليمر polymer solution 250 ميلي لتر بدلاً من 200 ميلي لتر؛
- تم تنفيذ مرحلة الترسيب عند 25 درجة مئوية لمدة 30 دقيقة، لكن لـ 10 دقائق الأخيرة تم إبقاء البوليمر الأخير تحت تحريك بمحرك مغناطيسي بدلاً من عدم القيام بالتحريك على الإطلاق؛ و
- تم إجراء خطوة التجفيف الأخيرة تحت خواء عند درجة حرارة 70 درجة مئوية بدلاً من 100 درجة مئوية.

يتم التعبير عن الكسر الزايلين الذواب على أنها النسبة المئوية لـ 2,5 غرام من البوليمر الأصلية.

لزوجة حقيقية لكسر الزايلين الذواب Intrinsic Viscosity of Xylene Soluble Fraction (XSIV)

تم تحديدها في رباعي هيدرو نافثالين tetrahydronaphthalene عند 135 درجة مئوية.

المثال 1 (مبتكر) و1ج (مقارن)

تحضير مكون الحفاز الصلب زيغلر ناتا

تم تحضير حفاز زيغلر ناتا وفقاً للمثال 5، الأسطر 48-55، من براءة الاختراع الأوروبية رقم 729769ب1.

تحضير نظام الحفاز-التلامس المسبق

قبل إدخاله إلى مفاعلات البلمرة، يتم تلامس مكون الحفاز الصلب الموصوف سابقاً مع ألومنيوم-ثلاثي إيثيل aluminum-triethyl (TEAL) ومع ثنائي بينتيل حلقي ثنائي ميثوكسي سيلان dicyclopentyldimethoxysilane (مانح D) تحت الظروف المسجلة في الجدول 1.

البلمرة المسبقة

من ثم يتم إخضاع نظام الحفاز إلى معالجة بلمرة مسبقة عند درجة حرارة 20 درجة مئوية بإبقاءه في معلق في بروبيلين سائل liquid propylene لزمن مكوث من 7 دقائق قبل إدخاله إلى مفاعل البلمرة.

البلمرة

تم تنفيذ البلمرة في مفاعل تدوير متعدد المناطق، أي مفاعل بلمرة يشتمل على منطقتي بلمرة مترابطتين بينياً، ماسورة صاعدة وماسورة نازلة، كما تم وصفه في براءة الاختراع الأوروبية رقم 782587. تتم بلمرة بروبيلين للحصول على بوليمر بروبيلين متجانس متبلور crystalline propylene homopolymer. تم استخدام الهيدروجين على أنه منظم وزن جزيئي. بينما في مثال 1ج تتم السيطرة على درجة حرارة مفاعل تدوير متعدد المناطق عند قيمة نموذجية مقدارها 73°مئوية، يتم إجراء مثال 1 عند درجة حرارة منخفضة بدرجة أكبر بمقدار 68.5°مئوية، فقط أعلى بمقدار

1.5°مئوية من نقطة تكثيف غاز الماسورة الصاعدة. تم إخضاع جسيمات البوليمر التي تخرج من المفاعل إلى معالجة بالبخار steam treatment لإزالة المونومرات الغير متفاعلة وتم تجفيفها تحت تدفق نيتروجين nitrogen.

يتم تسجيل ظروف التلامس المسبق، البلمرة المسبقة والبلمرة وكميات المونومرات والهيدروجين التي تمت تغذيتها إلى مفاعل البلمرة في الجدول 1. يتم في الجدول 2 تسجيل بيانات توصيف البوليمرات التي تم الحصول عليها.

بينما في مثال 1ج لا توجد ناتج تكثيف في الغاز المتدفق خلال الماسورة الصاعدة بعد الاتصال مع تدفق المادة الصلبة المعادة تدويره الساخن، للمثال 1 يمكن حساب أن حوالي 4٪ بالوزن من ناتج التكثيف يتم سحبه في الجزء العلوي من الماسورة الصاعدة معاً مع الجسيمات الصلبة. بالرغم من هذا، تكون عمليات تشغيل كل من الماسورة الصاعدة والماسورة النازلة مستقرة للغاية خلال التجربة.

تكون درجات حرارة قاع الماسورة النازلة مستقرة عند قيم منخفضة للغاية. أيضاً، عند التشغيل عند 68.5°مئوية، يكون من الممكن تحقيق معدل تدفق إعادة دوران مادة صلبة solid recirculation flow rate أعلى مقارنة مع مثال 1ج، الذي يشترك أيضاً في درجة حرارة ماسورة نازلة إجمالية أقل بدرجة كبيرة. في الحقيقة، لهذا الصنف، يُظهر نمط درجة حرارة أقل تأثير نافع فيما يتعلق بقابلية تدفق المسحوق.

لهذا الصنف الحرج، فإنه من المعروف أن التشغيل عند درجات حرارة قاع ماسورة نازلة بالقرب من أو أعلى من النطاق 93-95°مئوية يسبب مشاكل للعملية (تكوينات متكتلة agglomerates formations). يعمل نمط درجة حرارة الماسورة النازلة الأقل الناتج بالتشغيل عند درجة حرارة مفاعل تدوير متعدد المناطق بمقدار 68.5°مئوية (بالتالي مع درجة حرارة ماسورة نازلة قصوى بمقدار 86°مئوية) على خفض خطورة تكوين التكتلات بدرجة كبيرة وبالتالي يكون له تأثير إيجابي واضح على موثوقية المفاعل.

الأمثلة 2 (مبتكر) و2ج (مقارن)

تحضير مكون حفاز صلب زيغلر ناتا- تحضير نظام الحفاز- اتصال مسبق- بلمرة مسبقة

كما في الأمثلة 1 و1ج.

البلمرة

يتم إجراء البلمرة في سلسلة مكونة من مفاعلين طور غازي: مفاعل أول يكون مفاعل تدوير متعدد المناطق ومفاعل ثاني يكون مفاعل ذو قاع متميع. في المفاعل الأول تتم بلمرة بروبيلين للحصول على بولي بروبيلين متبلور crystalline polypropylene (قالب). يتم طرح البوليمر الناتج في المفاعل الأول باستمرار من خلال الخط 7، منفصلاً عن الغاز في فاصل غاز/ مادة صلبة ويتم إدخاله في المفاعل الثاني. في المفاعل الثاني تتم بلمرة إثيلين وبروبيلين بصورة مشتركة للحصول على مطاط غير متبلور amorphous rubber. يتم تحضير نفس المنتج في المثالين، مع الاختلاف الوحيد المتمثل في أنه في المثال 2 تتم السيطرة على درجة حرارة مفاعل تدوير متعدد المناطق بالقرب من نقطة تكثيف غاز الماسورة الصاعدة (أعلى بمقدار 2°مئوية). في كلا المفاعلين يتم استخدام الهيدروجين كمنظم للوزن الجزيئي. يتم إخضاع جسيمات البوليمر الخارجة من المفاعل الثاني إلى معالجة بالبخار لإزالة المونومرات غير المتفاعل ويتم تجفيفها تحت تدفق نيتروجين.

كما في الأمثلة السابقة، أيضاً لهذا المنتج يتم تحقيق تشغيل مفاعل تدوير متعدد المناطق مستقر مع ناتج تكثيف محسوب بنسبة 3٪ بالوزن مسحوب في الجزء العلوي من الماسورة الصاعدة معاً مع الجسيمات الصلبة. تنخفض درجة حرارة قاع الماسورة النازلة بمقدار 11°مئوية مقارنة مع الظروف النموذجية، بينما لا يُلاحظ تغير كبير في قابلية تدفق البوليمر لمسحوق معدل تدفق الصهارة عالي جداً (صنف مع قابلية تدفق مفاعل تدوير متعدد المناطق فائقة بالفعل). في مفاعل الطور الغازي، تُلاحظ زيادة واضحة في نسبة التفاعلية (على أساس المسافة بالأميال) (+65٪)؛ وذلك لإنتاج نفس كمية البوليمر، وينخفض زمن مكوث مفاعل الطور الغازي بدرجة كبيرة من 52 إلى حوالي 28 دقيقة.

الجدول 1 – ظروف العملية

المثال		١	٢	٣	٤ج
التلامس المسبق					
درجة الحرارة	درجة مئوية	١٥	١٥	١٥	١٥
زمن المكوث	دقيقة	١٣	١٣	١٥	١٣
ألومنيوم-ثلاثي إيثيل/جفاز	وزن/وزن	٦	٦	٦	٥
مانع ألومنيوم-ثلاثي إيثيل خارجي	غ/غ	٤	٤	٤	٤
البلمرة المسبقة					
درجة الحرارة	درجة مئوية	٢٠	٢٠	٢٠	٢٥
زمن المكوث	دقيقة	٨	٨	٩	١١
البلمرة					
درجة الحرارة	بار-غرام	٦٣	٦٣	٦٥	٦٥
الضغط	بار-غرام	٢٣	٢٣	٢٧	٢٢
زمن المكوث	دقيقة	١٠٠	١١٦	١٣٥	١٢١
مسافة بالميل	كغ/كغ	٣٦٠٠٠	٣٣٠٠٠	٣٤٠٠٠	١١٠٠٠
النسبة بين الإنتاجية الحقيقية والاسمية	%وزن	١٢٠	١٠٠	١٠٠	٥٠

مدة التشغيل	أيام	٧<	٧<	٧<	٠,٥
ماسورة احتجاز مساعدة مشطورة	وزن%	٣٨	٣٨	٣٨	٢٠
ماسورة احتجاز نازلة مشطورة	وزن%	٦٢	٦٢	٦٢	٨٠
ماسورة مساعدة C_3/C_3	مول/مول	٠,٠٣٦	٠,٠١١	٠,٠١٥	٠,١٢٥
ماسورة نازلة C_3+C_3/C_3	مول/مول	٠,٠٦٤	٠,٠٣٨	٠,٠١٧	٠,٠٠٩
ماسورة مساعدة هيدروجين/ C_3	مول/مول	٠,٠٧٠	٠,٠١٦	٠,٢٤٤	٠,٠١٥
ماسورة نازلة هيدروجين/ C_3	مول/مول	٠,١٧٦	٠,٠٠٣	٢,٢	٠,٢١٠

ملاحظات: (*) محسوب من توازن المحتوى الحراري لقاع الماسورة الصاعدة؛ C_2^-= إيثيلين؛ C_3^- = بروبيلين؛ H_2= هيدروجين hydrogen؛ المشطور = كمية البوليمر المحضر في المفاعل المعني المشار إليها بالوزن الكلي.

الجدول 2 – توصيف البوليمر

المثال		1	2	3	4ج
معدل تدفق الصهارة (230 درجة مئوية/2,16 كغ)	غرام/10	2,91	0,14	27,4	0,48
وحدات الإيثيلين	%وزن	9,2	8,3	3,9	9,6
الكسر الزايلين الذواب	%	27,0	19,6	7,8	30
لزوجة حقيقية لكسر الزايلين الذواب	ديسي لتر/غرام	2,44	5,03	0,77	2,69
معامل الانثناء	ميغا باسكال	360	670	1060	395
درجة الحرارة	درجة مئوية	1349,	1463,	1463,	1422,
درجة الحرارة	درجة مئوية	87,5	94,7	96,1	95,3

ملاحظات: (**) معدل تدفق الصهارة (230°مئوية/ 5 كجم- متجانس؛ n.m. = غير مقاس

عناصر الحماية

1- عملية process لبلمرة polymerization أولفينات olefins في طور غازي gas phase يتم تنفيذها في مفاعل reactor يحتوي منطقتي بلمرة مترابطتين بينياً interconnected polymerization zones، منطقة أولى تُسمى "ماسورة صاعدة riser" ومنطقة ثانية تُسمى "ماسورة نازلة downcomer"، حيث أن جسيمات البوليمر المتنامية growing polymer particles:

(أ) تتدفق خلال الماسورة الصاعدة riser، تحت ظروف تمييع fluidization سريعة تنشأ بتغذية خليط من غاز gas وسائل liquid؛

(ب) تغادر الماسورة الصاعدة riser وتدخل إلى الماسورة النازلة downcomer، التي تتدفق نحو الأسفل خلالها بشكل متكثف؛ و

(ج) تغادر الماسورة النازلة downcomer ويتم إعادة إدخالها إلى الماسورة الصاعدة riser، بالتالي تحقيق تدوير البوليمر polymer بين الماسورتين الصاعدة والنازلة riser and downcomer؛

وحيث يعمل المفاعل reactor عند درجة حرارة بين صفر مئوية و5°مئوية فوق نقطة ندى غاز الماسورة الصاعدة riser gas عند ضغط التشغيل operating pressure ؛ و

في الماسورة الصاعدة riser، بجانب جسيمات البوليمر المتنامية growing polymer particles وتدفق الغاز gas flow، توجد أيضاً كمية من السائل liquid.

2- العملية process وفقاً لعنصر الحماية 1، حيث يقع ضغط تشغيل المفاعل reactor بين 0.5 و 4 ميجاباسكال.

3- العملية process وفقاً لعنصر الحماية 1، حيث تقع درجة حرارة تشغيل المفاعل reactor بين 40 و120°مئوية.

4- العملية process وفقاً لعنصر الحماية 1، حيث يتم تشغيل منطقتي البلمرة المترابطتين بينياً interconnected polymerization zones بطريقة يتم فيها منع خليط الغاز gas mixture القادم من الماسورة الصاعدة riser من الدخول بشكل كلي أو جزئي إلى الماسورة النازلة downcomer من خلال إدخال سائل liquid و/أو تيار غاز gas stream إلى الجزء العلوي

للماسورة النازلة downcomer، الذي يُسمى "تيار دارئ barrier stream"، يحتوي تركيبة مختلفة عن الخليط الغازي gaseous mixture الموجود في الماسورة الصاعدة riser.

5- العملية process وفقاً لعنصر الحماية 4، حيث يتم وضع خط تغذية feeding lines للتيار الدارئ barrier stream في الماسورة النازلة downcomer بالقرب من الحد العلوي للحجم الذي تشغله جسيمات البوليمر polymer particles المتدفقة باتجاه الأسفل بشكل مُتكثف.

6- العملية process وفقاً لعنصر الحماية 4، حيث يحتوي التيار الدارئ barrier steam على بروبان propane.

7- العملية process وفقاً لعنصر الحماية 6، حيث يشتمل التيار الدارئ barrier steam على:

i. من 10 إلى 100٪ بالمول من البروبيلين propylene، بناءً على إجمالي المولات في التيار الدارئ barrier stream ؛

ii. من 0 إلى 80٪ بالمول من الإيثيلين ethylene، بناءً على إجمالي المولات في التيار الدارئ barrier stream ؛

iii. من 0 إلى 30٪ بالمول من البروبان propane، بناءً على إجمالي المولات في التيار الدارئ barrier stream ؛ و

iv. من 0 إلى 5٪ بالمول من الهيدروجين hydrogen، بناءً على إجمالي المولات في التيار الدارئ barrier stream.

8- العملية process وفقاً لعنصر الحماية 7، حيث تشتق تركيبة التيار الدارئ barrier stream من تكثيف و/أو تقطير جزء من تيار غازي gaseous stream مُعاد تدويره بشكل متواصل عبر خط إعادة تدوير gas recycle line إلى المفاعل reactor الذي يحتوي منطقتي بلمرة مترابطتين بينياً interconnected polymerization zones.

9- العملية process وفقاً لعنصر الحماية 1، حيث تتم تغذية معدلات تدفق flow rates التركيبة المضادة للسكون antistatic composition في المفاعل reactor عند أسفل الماسورة الصاعدة riser أو في خط إعادة تدوير الغاز gas recycle line.

10- العملية process وفقاً لعنصر الحماية 1، حيث يتم وضع المفاعل reactor الذي يحتوي منطقتي بلمرة مترابطتين بينياً interconnected polymerization zones فوق أو تحت مفاعل بلمرة polymerization reactor آخر بناءً على تقنيات الطور السائل liquid phase و/أو الطور الغازي gas-phase التقليدية، بالتالي تقديمها لعمليات بلمرة متعاقبة متعددة المراحل sequential multistage polymerization process.

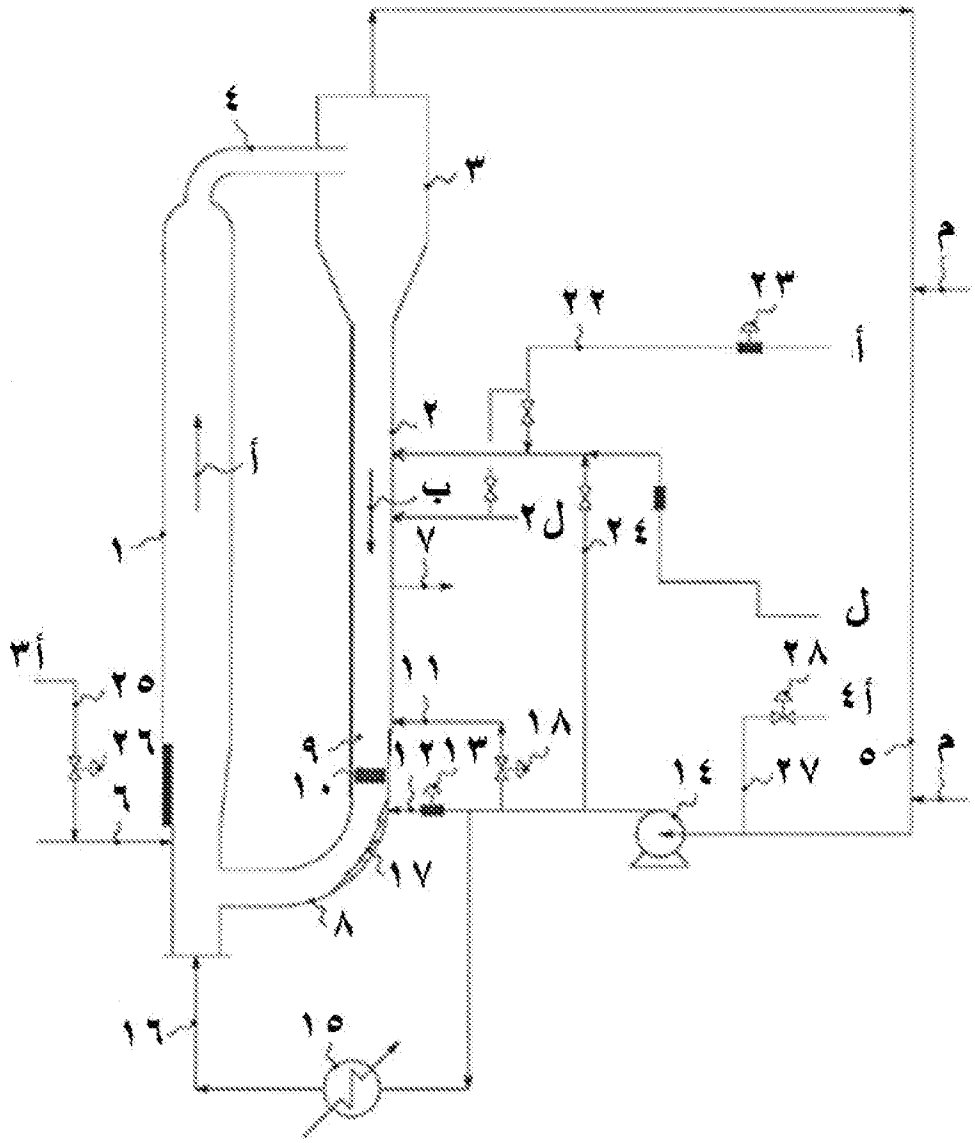
11- العملية process وفقاً لعنصر الحماية 1، التي يتم تنفيذها بوجود حفاز زيغلر ناتا Ziegler-Natta catalyst المشتمل على:

i. مكون حفاز صلب solid catalyst component يشتمل على ماغنسيوم Magnesium (Mg)، تيتانيوم titanium (Ti)، وهالوجين halogen ومركب مانح للإلكترون electron donor compound يُسمى "مانح داخلي internal donor"،

ii. مركب ألكيل ألومنيوم alkylaluminum compound، و

iii. بشكل اختياري، مركب مانح للإلكترون electron-donor compound يُسمى "مانح خارجي external donor".

12- العملية process وفقاً لعنصر الحماية 11، حيث تكون النسبة المولية لمكون الحفاز الصلب solid catalyst component بالنسبة لمركب ألكيل ألومنيوم alkylaluminum compound الذي تم إدخاله إلى مفاعل البلمرة polymerization reactor من 0,05 إلى 3.


٤
٣
م
٢٢
٢٣
أ
٢
أ
ب
ل٢
٢٤
١
٧
ل
٢٨
٣أ
٢٥
١١
أ٤
٢٦
٩
١٢
١٣
١٨
م
٥
١٠
٦
١٤
٢٧
١٧
٨
١٦
١٥

شكل ١

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