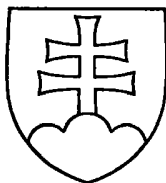


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) SK



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(21) Číslo dokumentu:

195-99

(13) Druh dokumentu: A3

(51) Int. Cl.⁷:

C 08F 10/00

C 08F 2/00

C 08F 2/34

B 01J 8/00

B 01J 8/26

(22) Dátum podania: 20.08.97

(31) Číslo prioritnej prihlášky: 60/024 419, 08/914 683

(32) Dátum priority: 20.08.96, 19.08.97

(33) Krajina priority: US, US

(40) Dátum zverejnenia: 10.04.2000

(86) Číslo PCT: PCT/US97/14727, 20.08.97

(71) Prihlasovateľ: AMOCO Corporation, Chicago, IL, US;

(72) Pôvodca vynálezu: Hung Scott Ching-Scheng, Houston, TX, US;
Lee Kwok-Fu, Houston, TX, US;
Aubuchon Joseph Michael, Houston, TX, US;
Webster Daryl Henry, Gainesville, GA, US;
Lee James H., Naperville, IL, US;

(74) Zástupca: Bezák Marián, Ing., Bratislava, SK;

(54) Názov prihlášky vynálezu: Spôsob prenosu častíc polyméru medzi reaktormi na polymerizáciu v parnej fáze

(57) Anotácia:

Spôsob a zariadenie na nepretržitú polymerizáciu polymerizovateľného monoméru alebo jeho zmesi v parnej fáze, za zisku pevných polymerizovaných látok, v dvoch alebo viacerých sériovo usporiadaných reaktoroch na polymerizáciu v parnej fáze, pričom každý obsahuje ochladzované subfluidizované lôžko z častíc polymerizovaného monoméru. Ďalej sa opisuje spôsob a zariadenie na prenos častíc polyméru medzi vysokotlakovými reaktormi plynulej polymerizácie v parnej fáze, plnenými reaktívnym plynom, za udržiavania nezávisle zvolených pracovných podmienok v každom z nich.

SPÔSOB PRENOSU ČASTÍC POLYMÉRU MEDZI REAKTORMI NA POLYMERIZÁCIU V PARNEJ FÁZE

Oblasť techniky

Tento vynález sa týka spôsobov nepretržitej polymerizácie polymerizovateľného monoméru alebo jeho zmesi v parnej fáze za zisku normálne pevných polymerizovaných látok, v dvoch alebo viacerých sériovo usporiadaných reaktoroch pre polymerizáciu v parnej fáze, kedy každý obsahuje ochladením hasené subfluidizované lôžko z častíc polymerizovaného monoméru. Presnejšie, tento vynález poskytuje spôsob a zariadenie na prenos častíc polyméru medzi vysokotlakovými reaktormi pre plynulú polymerizáciu v parnej fáze, plnenými reaktívnym plynom, za nezávisle zvolených pracovných podmienok v každom z nich.

Polyméry, tvorené z alkénov s 2 až 8 atómami uhlíka ako je propén alebo zmes propénu a ostatných nižších alkénov, majú často za reakčných podmienok v priebehu polymerizácie sklon k zhlukovaniu. Takéto prínavé polyméry je ťažké dopravovať medzi reakčnými nádobami vo forme granúl alebo častíc. Spôsob a zariadenie podľa tohto vynálezu sú výhodne použiteľné na prenos lepkavých polymerizačných častíc, najmä medzi subfluidizovanými lôžkami častíc α -olefinových polymérov vo vysokotlakových reaktoroch pre plynulú polymerizáciu v parnej fáze, plnenými reaktívnym plynom.

Doterajší stav techniky

Polymerizácia polymerizovateľného monoméru alebo jeho zmesi v parnej fáze za zisku bežne pevných polymerizovaných látok v reaktore pre polymerizáciu v parnej fáze, kedy reaktor obsahuje ochladené subfluidizované lôžko z častíc polymerizovaného monoméru, bola popísaná v rade patentov (US patent č. 3 957 448 (Shepard a kol.), US patent č. 3 965 083 (Jezl a kol.) a US patent č. 3 971 768 (Peters a kol.)). Tieto US patenty, postúpené právnomu nástupcovi predloženého vynálezu, popisujú polymerizačné postupy a zariadenia, v ktorých je

polymér tvorený z plynného monoméru v nádobách s horizontálne miešaným lôžkom.

V jednotlivom reaktore je polymerizácia monoméru alebo jeho zmesi z plynného stavu vykonávaná v podstate izobarickým postupom, typicky s použitím katalyzátora s vysokým výťažkom a kokatalyzátora. Typicky sú pri takýchto operáciách a v zariadeniach častice polyméru vytvárané okolo pevných častíc katalyzátora.

Horizontálne umiestnená reaktorová nádoba má recyklovaný plynný propén zavedený dohromady s plynným vodíkom k dnu. Typicky je hasiaca kvapalina, ako je kvapalný propén, vstrekováaná do reaktora z vrchnej časti reaktora. Vodík je použitý na riadenie molekulovej hmotnosti.

Plyny a pary v reaktorovej nádobe voľne cirkulujú a miešajú sa spolu v celom parnom priestore. Pre kontinuálnu produkciu niektorých polymérov, najmä kopolymérov, kde môže byť nevyhnutné použitie rôznych plynných zmesí v následných stupňoch polymerizácie, sa vyžaduje použitie radu dvoch či viacerých reaktorov.

Lopatkové kolesá alebo ostatné typy miešacích vrtúľ prechádzajú vo vnútri lôžkom polymerizačných častíc a miešajú obsah nádoby. Rôzne typy miešacích vrtúľ zahrňujú striedavo usporiadané lopatky, naklopené lopatky, špirálové vrtule alebo vrtule vybavené škrabkou na stieranie vnútornej steny reaktorovej nádoby.

Bližšie jednému koncu horizontálnej nádoby (čelný koniec umiestnený na druhej strane oproti vypúšťaciemu koncu) je umiestnený katalytický systém, zahrňujúci katalyzátor vstrekaný najmenej jedným bodom do hornej časti nádoby a kokatalyzátor s modifikátorom vstrekaný miestom susediacim s miestom vstreku katalyzátora do vrchnej časti nádoby.

Pevné častice polymerizovaného monoméru sú tvorené v nádobe a odťahované jej vypúšťacím koncom. Častice polymerizovaného monoméru sú vytvárané v miešanom reaktore a pretekajú v podstate reaktorom po jeho dĺžke, kvôli polymerizácii v lôžku a nie vďaka miešadlu. Výhodne sú tieto podmienky

zaisťované konštrukciou miešadla, kedy toto zaisťuje miešanie, ale nie pohyb častíc smerom dozadu alebo dopredu. Pretože miešané lôžko nie je v vznose, je obmedzené zlé miešanie častíc polymerizovaného monoméru v horizontálne orientovanej reaktorovej nádobe. Naopak, pevné častice vo fluidizovanom lôžku sú premiešavané veľmi dobre. Dokonca v priemyselne užitočných pomeroch dĺžky k priemeru môžu reaktorové systémy s horizontálne miešaným lôžkom ľahko dosiahnuť stupeň premiešania pevných častíc zodpovedajúci dvom, trom či viacerým teoretickým späťne miešaným reaktorom. Reaktorové systémy s horizontálne miešaným lôžkom sú teda v porovnaní s reaktormi s fluidizovaným lôžkom obzvlášť výhodné na produkciu polymérov vo forme častíc.

Polymerizačné častice je žiaduce vytvárať tak rýchlo ako je možné. Na tento účel bol vyvinutý rad rôznych vysokoaktívnych katalytických systémov.

Použitie pevných katalytických komponentov na báze prechodných kovov na polymerizáciu olefínov je dobre známe v odbore, vrátane tých kovových pevných zložiek, ktoré sú nanosené na oxide kovu, halogenidu alebo inej soli, ako sú široko popisované zložky katalyzátorov založené na halogenidoch titánu s obsahom horčíka. Takéto zložky katalyzátorov sú všeobecne uvádzané ako „podporované,“ („supported“).

Ako je dobre známe v odbore, čiastočkové polyméry a kopolyméry môžu byť lepkavé, t.j. môžu mať tendenciu k aglomerácii, zapríčinenú ich chemickými alebo mechanickými vlastnosťami, alebo priechodom cez lepkavú fázu počas výrobného cyklu. Lepké polyméry sú tiež uvádzané ako nie voľne tečúce polyméry kvôli ich tendencii tvoriť väčšie zhluky s výrazne väčšou veľkosťou oproti pôvodným časticiam a neprechádzajú relatívne malými otvormi v dne výpustných tankov na produkt alebo čistiacich košov. Polyméry tohto typu vykazujú prijateľnú fluiditu v reaktore s fluidizovaným lôžkom v plynnej fáze, avšak len čo prestane pohyb, je doplnková mechanická sila poskytovaná fluidizačným plynom prúdiacim cez rozdeľovaciu dosku nedostatočná na rozbitie vytvorených zhlukov a lôžko nie je možné opätovne uviesť do vznosu.

Lepkavé polyméry je tiež možné definovať ich tokom, tým sa myslí činiteľ toku, ktorý posudzuje tok všetkých materiálov v pomere k toku suchého piesku. Na stupnici 1 až 10 má činiteľ toku suchého piesku hodnotu 10. Činiteľ toku voľne tečúcich polymérov má hodnoty v rozsahu od asi 4 do 10, zatiaľ čo činiteľ toku nie voľne tečúcich polymérov má hodnoty v rozsahu od asi 1 do 3.

Prostriedok na prenos práškoveho materiálu medzi vertikálne orientovanými reaktormi s lôžkom v vznose je popísaný so zariadením na polymerizáciu α -olefínov v plynnej fáze v US patente č. 4 703 094 a US patente č. 4 902 483. Popísané zariadenie na prenos práškoveho materiálu zahŕňa tri sériovo zapojené nádoby (vypúšťacia nádoba, dekompresná nádoba a kompresná nádoba) a pneumatický zdvíhací systém, ktorý využíva reakčný plyn z reaktora s poprúdovým usporiadaním. Patenty uvádzajú, že doby kontaktu práškových materiálov s reakčným plynom z poprúdovo usporiadaného reaktora v kompresnej nádobe a pneumatickým zdvíhacím systémom musia byť veľmi obmedzené: menej alebo najviac 60 sekúnd v tlakových stupňoch a menej alebo najviac 180 sekúnd v pneumatickom zdvíhacom stupni. Pretože reakčný plyn z poprúdovo usporiadaného reaktora sa používa v kompresnej nádobe a pri pneumatickej doprave práškoveho materiálu, je reakčný plyn z reaktora s poprúdovým usporiadaním prenášaný do reaktora s protiprúdovým usporiadaním spolu s plynom vracaným z dekompresnej nádoby do reaktora s protiprúdovým usporiadaním.

Hoci polyméry, ktoré sú lepkavé, sa môžu vyrábať inými postupmi ako v plynnej fáze, sú tu určité problémy spojené s výrobou takýchto produktov, napríklad suspenznými alebo hromadnými (bulk) spôsobmi polymerizácie monoméru. V týchto spôsoboch opúšťa riedidlo alebo rozpúšťadlo prítomné v živiciach reakčný systém vo vysokých koncentráciách, ktoré vedú k rôznym problémom pri čistení živice, najmä pokiaľ konkrétnou látkou je živica s nízkou molekulárnou hmotnosťou alebo živica s veľmi nízkou kryštalickosťou. Podmienky ochrany životného prostredia sú také, že rozpúšťané monoméry a riedidlá sa musia odstrániť z polyméru prv, ako je tento vystavený vplyvu vzduchu. Opatrnosť tiež vyžaduje odstránenie zvyškových uhľovodíkov, aby v uzatvorených nádobách

obsahujúcich polyméry sa neprekročili bezpečné úrovne prchavých látok v plynnej fáze v priestore nad živicom. Bezpečnostné záujmy a záujmy ochrany prostredia sú sprevádzané jednoznačnými ekonomickými faktormi v určení prednosti pre reaktor pre polymerizáciu v parnej fáze s ukončením reakcie ochladením, kde reaktor obsahuje subfluidizované lôžko častíc polymerizovaného monoméru. Nízky počet pohybujúcich sa častíc a relatívna strata komplexnosti pri hlavnom spôsobe so subfluidným lôžkom zvyšuje operatívnosť procesu a typicky vyúsťuje v nižších nákladoch na produkciu. Nízke produkčné náklady sú zapríčinené čiastočne nízkymi objemami vratných procesných prúdov a vysokým jednotkovým presadením.

Reaktorové systémy s horizontálne miešaným lôžkom, ktoré popísal Shepard a kol., Jezl a kol. a Peters a kol. v US patente č. 4 101 289 ('289), US patent č. 4 129 701 ('701), US patent č. 4 535 134 (de Lorenzo a kol.), US patent č. 4 627 735 (Rose a kol.), US patent č. 4 640 963 (Kreider a kol.), US patent č. 4 883 847 (Leung a kol.), US patent č. 4 921 919 (Lin a kol.) a US patent č. 5 504 166 (Buchelli a kol.), široko či úplne riešia problémy vzťahujúce sa k polymerizácii v parnej fáze, roztoku alebo suspenzii a dosahujú podstatné ekonomické zisky cez úspory v spotrebe energie, surových materiálov a kapitálových nákladov.

Hoci prv známe systémy pre polymerizáciu v parnej fáze sú celkom dostatočné na výrobu mnohých priemyselných polymérov, stále sú potrebné zlepšené spôsoby a/alebo zariadenia na prenos narastajúcich polymerizačných častíc medzi vysokotlakovými, reaktívnym plynom plnenými, kontinuálnymi reaktormi pre polymerizáciu v parnej fáze, zatiaľ čo sa udržiavajú nezávisle zvolené pracovné podmienky v každom z nich. Zlepšený spôsob vhodne produkuje menej jemných častíc (zlomkov) počas prenosu. Takéto jemné častice majú sklon k zachytávaniu alebo zostávaniu v zariadení na prenos a môžu dokonca upchať vedenie a ventily. Ešte vhodnejšie, zlepšené zariadenie na prenos zvyšuje rozsah fyzikálnych vlastností polymérov, ktoré sa môžu pripravovať s vysokými rýchlosťami produkcie bez prerušovania činnosti. Obzvlášť

vítané sú zlepšené spôsoby prípravy a/alebo zariadenia, ktoré vernejšie dosahujú nepretržitý ustálený stav počas celého procesu v parnej fáze, a teda vyrábané polymerizačné produkty majú jednotnejšie fyzikálne vlastnosti.

U známych polymerizačných spôsobov a zariadení, využívajúcich spôsob polymerizácie v parnej fáze s dvoma či viacerými sériovo zapojenými polymerizačnými reaktorovými nádobami, sú jedným z problémov spoľahlivé a presné spôsoby na prenos medzi reaktormi a meranie polymerizačných častíc z protiprúdových do poprúdových, vysokotlakových, plnených reaktívnym plynom, nepretržitých reaktorov pre polymerizáciu v parnej fáze, pričom v každom z reaktorov sa udržiavajú nezávisle zvolené pracovné podmienky.

Podstata vynálezu

Jedným z aspektov uvedeného vynálezu je spôsob na nepretržitú polymerizáciu polymerizovateľného monoméru alebo jeho zmesi, v parnej fáze, za zisku normálne pevných polymerizovaných látok, v dvoch alebo viacerých sériovo usporiadaných reaktoroch pre polymerizáciu v parnej fáze, kedy každý obsahuje ochladené subfluidizované lôžko z častíc polymerizovaného monoméru, polymerizačné častice sú prenášané medzi vysokotlakovými, kontinuálnymi reaktormi pre polymerizáciu v parnej fáze, plnenými reaktívnym plynom, kedy v každom reaktore sa udržiavajú nezávisle zvolené pracovné podmienky. Spôsob zahŕňa tieto kroky:

- a) vypúšťanie častíc obsahujúcich zlomky vytvoreného polyméru a reaktívnych plynov z reaktora s protiprúdovým usporiadaním výstupným otvorom umiestneným v stene reaktora vo výške pod voľným povrchom subfluidizovaného lôžka v ňom polymerizovaného monoméru,
- b) zhromažďovanie polymerizačných častíc v prepravnej komore majúcej bočné steny, ktorej steny sú zvislé a/alebo sklonené k spodnému koncu vypúšťacieho otvoru v uhle menšom ako asi 20° od zvislej polohy, za udržiavania tlaku najmenej 35 kPa (5 psi) pod hodnotou pracovného tlaku v reaktore s protiprúdovým usporiadaním,

c) opakovanie krokov a) a b) na oddelenie vhodného množstva častíc z lôžka v reaktore s protiprúdovým usporiadaním,

d) nahradenie aspoň 10% reaktívnych plynov zo zhromaždených polymerizačných častíc a prepravnej komory premývacím plynom, ktorý je svojím zložením kompatibilný s nezávisle zvolenými pracovnými podmienkami v každom reaktore, a toto zloženie je odlišné od zloženia reaktívnych plynov v reaktore s protiprúdovým usporiadaním,

e) natlakovanie prepravnej komory plynom s tlakom najmenej 7 kPa (1 psi) nad hodnotu pracovného tlaku v reaktore s poprúdovým usporiadaním na uľahčenie prenosu polymerizačných častíc z prepravnej komory do reaktora s poprúdovým usporiadaním a

f) vysypanie polymerizačných častíc z prepravnej komory do reaktora s poprúdovým usporiadaním.

Výhodný pracovný tlak v každom reaktore s protiprúdovým usporiadaním je aspoň 34 kPa (5 psi) pod pracovným tlakom v nasledujúcom reaktore. Spôsob nepretržitej polymerizácie sa výhodne uskutočňuje za použitia dvoch sériovo usporiadaných reaktorov na polymerizáciu v plynnej fáze.

Výhodné reaktívne plyny na spôsob nepretržitej polymerizácie podľa tohto vynálezu zahŕňujú aspoň jeden člen zo skupiny pozostávajúcej z eténu (etylénu), propénu (propylénu) a budénu. Obzvlášť výhodným polymerizovateľným monomérom je polypropylén.

Kde sa spôsob nepretržitej polymerizácie podľa tohto vynálezu uskutočňuje za použitia dvoch sériovo usporiadaných reaktorov na polymerizáciu v plynnej fáze, je výhodné, pokiaľ plynná fáza v každom z polymerizačných reaktorov obsahuje viac ako 50% propylénu, reaktívne plyny obsahujú etylén a aspoň 50% etylénu sa polymerizuje v reaktore s poprúdovým usporiadaním.

Z iného aspektu tento vynález ďalej zahŕňa stupeň vracania najmenej časti reaktívnych plynov a premývacieho plynu do reaktora s protiprúdovým usporiadaním pomocou prostriedkov na vratný obeh plynu, obsahujúci kompresor

na stláčanie plynu, ktorý je počas krokov e) a f) oddelený od každej z transportných nádob.

Pri spôsobe nepretržitej polymerizácie podľa tohto vynálezu je výhodné, keď preprava častíc polyméru sa uskutočňuje za použitia dvojítých prepravných komôr prevádzkovaných v striedavom slede.

Výhodne sa polymerizačné častice zachytené v prepravnej komore vysypajú z prepravnej komory do reaktora s poprúdivým usporiadaním pomocou vstupného otvoru umiestneného v stene reaktora vo výške nad voľným povrchom subfluidizovaného lôžka v ňom polymerizovaného polyméru.

Prehľad obrázkov na výkresoch

Priložený obrázok ukazuje jedno stelesnenie systému na polymerizáciu v parnej fáze, majúce dva sériovo zapojené polymerizačné reaktory, z ktorých každý obsahuje mechanicky miešané substituované lôžko polymerizačných častíc, kedy najmenej časť polymerizačného tepla je odstraňovaná ochladzovaním pomocou odparu s použitím ľahko prchavej hasiacej kvapaliny, so v podstate úplným recyklom plynu vystupujúceho z reaktora a zariadením na oddelený prenos polymerizačných častíc medzi vysokotlakovými, kontinuálnymi reaktormi na polymerizáciu v plynnej fáze z protiprúdivého do poprúdivého usporiadania, plnenými reaktívnym plynom, a tým, že v každom z nich sú udržiavané nezávisle zvolené pracovné podmienky vhodné pri objasnení vynálezu.

Popis vynálezu

Prenos polymerizujúcich častíc podľa tohto vynálezu je výhodné uskutočňovaný s využitím dvojítých prepravných komôr prevádzkovaných v striedavom slede. Každý krok môže trvať akúkoľvek vhodnú dobu, v závislosti na konkrétnych monoméroch, podmienkach prevádzky, rýchlosti polymerizácie, veľkosti zariadenia atď. Dĺžky periód na prenos polymerizujúcich častíc medzi kontinuálnymi reaktormi na polymerizáciu v parnej fáze podľa tohto vynálezu sú všeobecne v rozsahu od 1 minúty do 30 minút a sú dlhšie pre nižšie rýchlosti

polymerizácie. Výhodné doby trvania cyklu sú v rozsahu od 1 do 10 minút. Ešte výhodnejšie doby trvania cyklu sú v rozsahu asi od 2 do zhruba 8 minút. Najvýhodnejšie doby trvania cyklu sú v rozsahu od 3 do 6 minút.

Doba cyklu pre kroky, v ktorých sú oddeľované častice polyméru z lôžka v reaktore s protiprúdovým usporiadaním, je všeobecne od 5 % do 90 % trvania každej periódy. U výhodných periód sú doby cyklov na oddeľovanie častíc z lôžka v rozsahu od 15 % do 75 % doby trvania každej periódy, výhodnejšie sú časy na oddeľovanie v rozsahu od 25 % do 60 % trvania každej periódy.

Reaktívne plyny typicky zahrňujú najmenej jeden člen zo skupiny obsahujúcej etylén (etén), propylén (propén), butén a ich zmesi. Výhodným hľadiskom tohto vynálezu je, že reakčné plyny v reaktore s protiprúdovým usporiadaním obsahujú najmenej dva polymerizovateľné monoméry. Tam, kde je v reaktore s protiprúdovým usporiadaním prítomný viac ako jeden monomér, je výhodne premývací plyn v podstate zbavený najmenej jedného z monomérov.

Spôsoby na nepretržitú polymerizáciu podľa tohto vynálezu sú všeobecne uskutočňované s pomocou dvoch sériovo umiestnených reaktorov na polymerizáciu v parnej fáze, kde subfluidizované lôžka častíc polymerizovaného monoméru sú obsiahnuté vo valcovej časti každého polymerizačného reaktora s vodorovne umiestnenou osou rotácie. Tieto reaktory majú typicky rovnaké menovité rozmery ako sú dĺžka a priemer. Os rotácie u reaktora s protiprúdovým usporiadaním môže byť s výhodou umiestnená v rovnakej alebo väčšej výške, na akej je umiestnená os rotácie reaktora s poprúdovým usporiadaním.

Spôsoby podľa tohto vynálezu sa s výhodou používajú na kontinuálnu polymerizáciu dvoch monomérov. Výhodne sú polymerizovateľnými monomérmi etén a propén, ešte výhodnejšie v zmesi v plynnej fáze reaktora s protiprúdovým usporiadaním prevláda propén.

Veľa požadovaných polymerizačných produktov sa vyrába z komonomérov eténu a propénu nepretržitou polymerizáciou podľa tohto vynálezu. Ťažkosti spočívajúce v prenose pevných polymerizačných hmôt v granulárnych a časticových formách medzi reakčnými nádobami sa výhodne zmierňujú tam, kde

zloženie plynnej fázy v reaktore s protiprúdovým usporiadaním v podstate neobsahuje etén a premývací plyn tiež v podstate neobsahuje etén.

Ostatné požadované polymerizačné produkty sa vyrábajú z komonomérov eténu a propénu nepretržitou polymerizáciou podľa tohto vynálezu, kedy plyná fáza v každom z polymerizačných reaktorov je zložená prevažne z propénu a etén je polymerizovaný prevažne v reaktore s protiprúdovým usporiadaním.

Subfluidizované časticové lôžka polymerizovaného monoméru sú mechanicky miešané a v každom reaktore majú voľný povrch. Prenos polymerizačných častíc podľa tohto vynálezu sa s výhodou vykonáva vypúšťaním zlomkov polymerizačných častíc a reaktívnych plynov z reaktora s protiprúdovým usporiadaním cez výpustný otvor umiestnený v stene reaktora v úrovni pod voľným povrchom subfluidizovaného lôžka polymerizovaného monoméru.

Častice polyméru zhromaždené v prepravnej komore, sa s výhodou vysypávajú z prepravnej komory do reaktora s protiprúdovým usporiadaním cez

vstupný otvor umiestnený v stene reaktora v úrovni nad voľným povrchom subfluidizovaného lôžka polymerizovaného monoméru.

Subfluidizované časticové lôžka polymerizovaného monoméru sú typicky obsiahnuté vo valcovej časti každej horizontálnej reaktorovej nádoby. Os rotácie reaktora s protiprúdovým usporiadaním môže byť umiestnená vo vyššej úrovni ako je umiestnená os rotácie reaktora s poprúdovým usporiadaním.

Ďalším aspektom uvedeného vynálezu je nepretržitá polymerizácia najmenej v jednom reaktore v parnej fáze najmenej jedného α -olefinového monoméru v reakčnej zmesi zahrňujúcej prvý α -olefinový monomér, a pokiaľ ide o kopolymerizáciu, zahrňujúcej druhý α -olefinový monomér, ktorá spočíva vo vedení polymerizácie za polymerizačných podmienok teploty a tlaku v prítomnosti vodíka a katalytického systému zahrňujúceho pevný katalyzátor obsahujúci prvý kov a kokatalyzátor obsahujúci druhý kov. V takomto reaktore je najmenej časť polymerizačného tepla odobratá odparovacím ochladzovaním odpariteľnej hasiacej kvapaliny, zahrňujúcej skvapalnený prvý monomér a v prípade, že ide o kopolymerizáciu, skvapalnený druhý monomér. Každý reaktor je v podstate horizontálnym reaktorom, ktorý je v priečnom priereze kruhový, obsahujúci centrálne umiestnený hnací hriadeľ, idúci pozdĺžne takým reaktorom, na ktorý je umiestnené množstvo susediacich lopatiek. Lopatky v podstate nespôsobujú napredujúci či spätný pohyb častíc polymerizačného produktu obsiahnutého v takomto reaktore a ťahajú sa pozdĺžne a v malej vzdialenosti od vnútorných povrchov takéhoto reaktora. Reaktorový systém tiež zahrňuje v každom takomto reaktore riadiace prostriedky pre hnací hriadeľ, jednu alebo viacero plynových výpustí umiestnených pozdĺž vrchnej časti každého takéhoto reaktora, množstvo vstupov vratnej pary umiestnených pozdĺž dnovej časti každého takéhoto reaktora pre recyklos nezreagovaného prvého monoméru a v prípade kopolymerizácie i nezreagovaného druhého monoméru, jeden či viacero vstupov na pridávanie katalyzátora a kokatalyzátora, umiestnených pozdĺž každého takéhoto reaktora, množstvo vstupov pre hasiacu kvapalinu, umiestnených pozdĺž hornej časti každého takéhoto reaktora, ktorými môže byť hasiaca kvapalina privádzaná do

reaktora a výpustné zariadenie v každom takomto reaktore pre čiastočkový polymerizačný produkt na jednom alebo oboch koncoch takéhoto reaktora.

Vhodné rýchlosti pridávania hasiacej kvapaliny sú s výhodou dostatočné na dosiahnutie najväčšieho ochladzovacieho efektu, ale dostatočne nízke na udržanie lôžka častíc suchého polymerizovaného monoméru. Všeobecne odoberá hasiaca kvapalina 50 % alebo viac polymerizačného tepla.

Ešte ďalším aspektom uvedeného vynálezu je zariadenie na použitie v systéme pre polymerizáciu v parnej fáze, majúce dva alebo viacero sériovo umiestnených polymerizačných reaktorov, kedy každý obsahuje mechanicky miešané subfluidizované lôžko polymerizačných častíc, kedy najmenej časť polymerizačného tepla sa odstraňuje ochladzovaním pomocou odparenia s použitím ľahko prchavej hasiacej látky, ktorá je inertná vzhľadom k polymerizovaným monomérom. Presnejšie, u zariadenia pre izolovaný medzireaktorový prenos polymerizačných častíc z reaktora s protiprúdovým usporiadaním do reaktora s poprúdovým usporiadaním, ide o vysokotlaké kontinuálne reaktory na polymerizáciu v parnej fáze, plnené reaktívnym plynom, kedy v každom z nich sa udržiavajú nezávisle zvolené pracovné podmienky, obsahujúce prostriedky pre nasledovné činnosti:

- a) prostriedky na postupné vypúšťanie polymerizačných častíc obsahujúcich jeden či viacero zlomkov z reaktora s protiprúdovým usporiadaním pomocou vyprázdňovacieho zariadenia umiestneného v stene reaktora na úrovni pod voľným povrchom subfluidizovaného lôžka polymerizovaného monoméru, na oddelenie vhodného množstva polymerizačných častíc z lôžka v reaktore s protiprúdovým usporiadaním,
- b) prostriedky na oddelenie vypúšťaných polymerizačných častíc od reaktívnych plynov pomocou usadzovača typu pevná látka – plyn,
- c) prostriedky na následné recyklovanie plynov z usadzovacieho zariadenia na oddeľovanie pevných látok a plynov do reaktora s protiprúdovým usporiadaním pomocou plynového kompresora,

- d) prostriedky na následné zhromažďovanie usadených polymerizačných častíc v prepravnej komore opatrenej bočnými stenami, ktorej steny sú zvislé a/alebo sklonené k spodnému koncu vypúšťacieho otvoru v uhle menšom ako 20° od zvislej polohy,
- e) prostriedky na následné premiestnenie a vracanie najmenej časti reaktívnych plynov z usadených polymerizačných častíc, a prepravná komora s premývacím plynom so zložením vhodne odlišným od reaktívnych plynov v reaktore s protiprúdovým usporiadaním,
- f) prostriedky na následné natlakovanie prepravnej komory na tlak zodpovedajúci najmenej pracovnému tlaku v reaktore s poprúdovým usporiadaním na uľahčenie prenosu polymerizačných častíc z prepravnej komory do reaktora s poprúdovým usporiadaním a
- g) prostriedky na postupné vyprázdnenie polymerizačných častíc z prepravnej komory do reaktora s poprúdovým usporiadaním cez vstupný otvor umiestnený na stene reaktora v úrovni nad voľným povrchom subfluidizovaného lôžka polymerizovaného monoméru v reaktore s poprúdovým usporiadaním.

Tento vynález teda poskytuje reaktorový systém a spôsob, ktorým je možné ekonomicky a účinne previesť v parnej fáze polymerizovateľný monomér alebo jeho zmes na polymerizačné látky, v podstate izobarickým postupom polymerizácie, kedy reaktor je horizontálny, s miešaným subfluidizovaným lôžkom, ochladzovaný, s v podstate úplným recyklom výstupných plynov, schopným prevádzky za rozdielnych teplotných režimov. Zariadenie je všeobecne charakterizované podporovaným miešaním obsiahnutého lôžka polyméru haseného chladením priečne umiestnených lopatiek napojených na pozdĺžne orientovaný hnací hriadeľ, typicky umiestnený centrálnе vzhľadom k reaktoru a je typicky ďalej charakterizovaný vnútorným delením reaktora na dva alebo viacero polymerizačných oddielov, schopných individuálneho ovládania vzhľadom k rýchlosti vzniku polyméru a polymerizačnej teplote práve tak, ako pri jednom vyhotovení parciálnym tlakom reaktorových plynov.

Tu popísaný nepretržitý systém polymerizácie v parnej fáze sa môže aplikovať na polymerizáciu polymerizovateľných monomérov, ktoré sú

polymerizovateľné pod teplotou bodu mäknutia ich polymerizačných foriem, vrátane etylénu, propylénu, 4-metyl-1-penténu, 1-buténu, vinylchloridu, butadiénu a zmesí takýchto monomérov. Obzvlášť vhodné sú polymerizácie etylénu a propylénu.

Podľa tohto vynálezu je nepretržitý spôsob polymerizácie v parnej fáze charakterizovaný najmenej jedným horizontálne umiestneným polymerizačným reaktorovým oddielom obsahujúcim mechanicky miešané subfluidizované časticové lôžko, v ktorom najmenej časť polymerizačného tepla sa odstraňuje odparovacím chladením s použitím ľahko prchavých hasiacich kvapalín. Mechanické miešanie polymerizačného lôžka je zaistené všeobecne priečne umiestnenými lopatkami napojenými na pozdĺžne orientovaný hnací hriadeľ, typicky umiestnený centrálne vzhľadom k reaktoru. Reaktor je rozdelený na dve alebo viacero polymerizačných oddielov, ktoré môžu byť voliteľne oddelené jeden od druhého vhodnými prepážkami, ako sú jízky/zábrany.

Vynález poskytuje spôsob a zariadenie na prenos polymerizačných častíc medzi vysokotlakovými polymerizačnými kontinuálnymi reaktormi pre polymerizáciu v parnej fáze, plnenými reaktívnym plynom, kedy v každom z reaktorov sa udržiavajú nezávisle zvolené pracovné podmienky.

Spôsob podľa uvedeného vynálezu využíva najmenej jeden horizontálny reaktor v podstate kruhového prierezu, obsahujúci centrálne umiestnený hnací hriadeľ prechádzajúci každým takýmto reaktorom, na ktorý je prepojené množstvo susediacich lopatiek, ktoré v podstate nespôsobujú napredujúci alebo spätný pohyb časticového polymerizačného produktu obsiahnutého v takomto reaktore a prechádzajúce naprieč reaktorom a v malej vzdialenosti od vnútorných povrchov takéhoto reaktora, hnacie zariadenie pre hnací hriadeľ v každom takomto reaktore, jeden alebo viacero výpustných otvorov umiestnených pozdĺž vrchnej časti každého takéhoto reaktora, množstvo vstupov pre recyklos pár umiestnených pozdĺž dnovej časti reaktora, jeden alebo viacero vstupov na pridávanie katalyzátora a kokatalyzátora umiestnených pozdĺž každého takéhoto reaktora, množstvo vstupov pre hasiacu kvapalinu, ktorými môže byť hasiaca kvapalina uvádzaná do každého takéhoto reaktora, umiestnených pozdĺž hornej

časti každého takéhoto reaktora a výpustné zariadenie na časticový produkt v každom takomto reaktore na jednom alebo oboch koncoch, s výhodou na jednom konci takéhoto reaktora.

Na obr. 1 je schematicky ukázaný spôsob polymerizácie s použitím dvoch prv uvedených v podstate horizontálnych reaktorov na výrobu homopolyméru, napríklad z propylénu, náhodného kopolyméru, napríklad z propylénu a etylénu a/alebo húževnatého kopolyméru, napríklad z propylénu alebo etylénu.

Obr. 1 znázorňuje stelesnenie systému pre polymerizáciu v parnej fáze podľa tohto vynálezu s využitím dvojitého zariadenia na oddelený prenos polymerizačných častíc medzi vysokotlakovými, reaktívnym plynom plnenými, kontinuálnymi reaktormi pre polymerizáciu v parnej fáze z protiprúdového do poprúdového reaktora. Vzťahovou značkou 11 sú označené dva sériovo radené polymerizačné reaktory, kedy každý obsahuje mechanicky miešané subfluidizované lôžko čiastočkového polyméru, kedy najmenej časť polymerizačného tepla je odstránená odparovacím chladením s použitím ľahko prchavej hasiacej kvapaliny, s v podstate úplným recyklom výstupných plynov z reaktora a zariadením na oddelený medzireaktorový prenos polymerizačných častíc z reaktora s protiprúdovým usporiadaním do reaktora s poprúdovým usporiadaním, pričom ide o vysokotlaké kontinuálne reaktory, plnené reaktívnym plynom, pre polymerizáciu v parnej fáze, kedy v každom z nich sa udržiavajú nezávisle zvolené pracovné podmienky.

Na obr. 1 sú nádobami s protiprúdovým a poprúdovým usporiadaním valcové reaktory 101 a 201, obsahujúce napríklad práškový polypropylén. Reakčný objem každého horizontálneho polymerizačného reaktora je prevádzkovaný ako séria niekoľkých miešaním agitovaných oddielov, za zisku možnosti prevádzkovania jednotlivých oddielov reaktora pri rôznych teplotách a/alebo rôznych rýchlostiach vzniku polyméru. Polymerizácia prebieha vo všetkých reakčných oddieloch za tvorby lôžka z častíc polyméru rozdeľovaného po celom objeme reaktora. Úroveň prášku ako v reaktore 101, tak v reaktore 201 sa všeobecne udržiava na približne 40 až 80 % celkového objemu reaktora.

Pri výrobe polypropylénu je reaktor 101 typicky prevádzkovaný za vnútorného pretlaku od 1 400 kPa do 2 800 kPa (od 200 do 400 psig) pri teplotách v rozsahu od 50 °C do 90 °C. Polymerizačné teploty v každom z oddielov môžu byť jednotlivo riadené pomocou kombinácie niekoľkých spôsobov vrátane agitácie miešaním, riadeného odstupňovaného zavádzania vratných pár do každého z oddielov cez vstupné otvory 175, 177, 179 a 181, umiestnené pozdĺž dna reaktorov pomocou ventilov 191, 193, 195 a 197, a zavádzanie inertnej hasiacej kvapaliny do každého z oddielov rôznymi rýchlosťami cez vstupy 153, 155, 157 a 159 pre hasiacu kvapalinu. Katalyzátory, kokatalyzátory a/alebo modifikačné systémy sú uvádzané do reaktora 101 blízko predného konca 103 cez vstupné rúrky 141 a 143, umiestnené pozdĺž vrchnej časti reaktora.

Výstupné plyny z reaktora sú odvádzané výstupom 183. V reaktoroch pre polymerizáciu v parnej fáze sú typicky produkované určité odpadové množstvá jemného polyméru. Vhodne sú jemné častice polyméru v podstate odstránené pred ochladením výstupných plynov z reaktora v chladiči výstupných plynov (kondenzátora 161, s použitím lapačov, filtrov, usadzovačov, cyklón alebo skubrov alebo ich kombinácií). Odpadový kondenzát z chladiča výstupných plynov/kondenzátora 161 je vedený rúrkou 131 do deliča 133 plyn – kvapalina. Monoméry sú dodávané z miesta uloženia (nie je znázornené) rúrkou 147 a spojené s kondenzovanou kvapalinou rúrkou 135 z deliča 133 do sania čerpadla 139 rúrkou 137. Čerpadlo 139 dodáva hasiacu kvapalinu do 153, 155, 157 a 159 vstupov pre hasiacu kvapalinu rúrkou 151.

Plyny vhodné na riadenie polymerizačného procesu, napríklad obmedzené množstvá vodíka, kvôli zisku požadovanej molekulovej hmotnosti produkovaného polyméru, sa môžu uvádzať do deliča 133 zo zásobníka (nie je znázornený) rúrkou 145. Vratné plyny z deliča 133 sú vedené ku kompresoru 144 rúrkou 149.

Pevný polymér je produkovaný v každom z miešanim agitovaných oddielov reaktora. Vďaka nepretržitej produkcii takéhoto polyméru prechádza množstvo polymerizačného produktu nepretržite k výstupnému koncu, umiestnenému na druhej strane vzhľadom k čelnej strane 103 reaktora 101.

Na obr. 1 sú zobrazené dve cesty na oddelený prenos polymerizačných častíc medzi vysokotlakovými, reaktívnym plynom plnenými, kontinuálnymi reaktormi na polymerizáciu v parnej fáze, od reaktora s protiprúdovým do reaktora s poprúdovým usporiadaním. Čiastočkový polymerizovaný monomér je prenášaný z reaktora 101 a do reaktora 201 počas striedavých cyklov, typicky s časovým riadením.

Cykly začínajú napríklad krátkym otvorením výstupného ventilu 124 (alebo 125) na odstránenie jednej alebo viacerých polymerizačných častíc obsahujúcich zlomky a reaktívnych plynov z reaktora s protiprúdovým usporiadaním pomocou výstupného zariadenia umiestneného v stene reaktora na úrovni pod voľným povrchom subfluidizovaného lôžka polymerizovaného monoméru, kvôli oddeleniu vhodného množstva polymerizačných častíc z lôžka v reaktore s protiprúdovým usporiadaním. Takéto množstvo je všeobecne najmenej dvojnásobkom priemeru množstva polyméru vyprodukovaného počas doby vypúšťania.

Každý zlomok je rýchlo vystrelený rúrkou 126 (alebo 127) do deliča plyn – pevná fáza (usadzovača) 120 (alebo 121), v ktorom sa udržiava vhodne nižší tlak ako v reaktore 101. Deliče plyn – pevná fáza 120 a 121 sú s výhodou umiestnené vyššie ako je vrchná časť reaktora 201 a priamo nad tlakovými prepravnými komorami 220 a 221. Po oddelení vypúšťaných polymerizačných častíc od reaktívnych plynov, padajú polymerizačné častice otvoreným ventilom 228 (alebo 229) a sú zhromažďované v prepravnej komore 220 (alebo 221). Bočné steny prepravnej komory sú zvislé a/alebo sklonené k spodnému koncu vypúšťacieho otvoru v uhle menšom ako 20° od zvislej polohy.

s protiprúdovým usporiadaním a sú zlúčiteľné ako s podmienkami v reaktore s protiprúdovým usporiadaním, tak v reaktore s poprúdovým usporiadaním. Tak premývací plyn sa zmiešava s reaktívnymi plynmi z usadzovača plyn – pevná fáza a je vracaný do reaktora s protiprúdovým usporiadaním rúrkou 128 (alebo 129) na vedenie plynu z usadzovača a rúrkou 187 na sanie plynového kompresora 122. Odpad z plynového kompresora 122 prechádza rúrkou 185 a rúrkou 163 do chladiča/kondenzátora 161.

Po premývacej perióde je prepravná komora 220 (alebo 221) oddelená od deliča 120 (alebo 121) plyn – pevná fáza uzatvorením ventilu 228 (alebo 229). Premývací plyn je použitý na natlakovanie prepravnej komory na pretlak najmenej 7 kPa (1 psig) a s výhodou na 35 kPa (5 psig), vzhľadom k pracovnému tlaku poprúdového reaktora, kvôli uľahčeniu prenosu polymerizačných častíc z prepravnej komory do reaktora s poprúdovým usporiadaním.

Konečne je otvorený ventil 224 (alebo 225), vyprázdňujúci (vysypávajúci) polymerizačné častice z prepravnej komory do reaktora s poprúdovým usporiadaním cez vstupné zariadenie umiestnené v stene reaktora, na úrovni nad voľným povrchom subfluidizovaného lôžka polymerizovaného monoméru v reaktore s poprúdovým usporiadaním.

Reaktor 201 je pri výrobe polypropylénu typicky prevádzkovaný pri vnútornom pretlaku od 1 400 kPa do 2 800 kPa (od 200 do 400 psig) a pri teplotách v rozsahu od 50°C do 90°C. Teploty polymerizácie v každom z oddielov môžu byť, ako v reaktore 101, jednotlivo riadené kombináciou techník zahrňujúcou agitáciu miešaním, riadené postupné zavádzanie vratných pár do každého z oddielov cez vstupy 275, 277, 279 a 281, umiestnené pozdĺž dna reaktora 201 s poprúdovým usporiadaním pomocou ventilov 291, 293, 295 a 297, zavádzanie inertnej hasiacej kvapaliny do každého oddielu rôznymi rýchlosťami cez vstupy 253, 255, 257 a 259 pre hasiacu kvapalinu. Pretože vysoko aktívny katalyzátor, kokatalyzátor a/alebo systémy modifikátorov sú zavádzané do reaktora 101, a najmenej časť z nich je prenášaná s polymerizačnými časticami do reaktora 201, všeobecne sa dodatočný katalyzátor nepožaduje.

Odplyny z reaktora 201 s poprúdokým usporiadaním sú odvádzané výstupom 283. Jemné častice polyméru sú typicky v podstate odstránené pred chladením reaktorových odplynov v chladiči/kondenzátore 261 výstupných plynov, opätovným použitím lapačov, filtrov, usadzovačov, cyklón alebo skubrov, alebo ich kombinácií. Odtok z chladiča/kondenzátora 261 výstupných plynov je vedený rúrkou 231 do deliča 233 plyn – kvapalina. Kvapalné monoméry sú dodávané zo skladovacieho zariadenia (nie je zobrazené) rúrkou 247 a miešané s kondenzovanou kvapalinou rúrkou 235 z deliča 233 na sanie čerpadla 239. Čerpadlo 239 dodáva hasiacu kvapalinu k vstupom 253, 255, 257 a 259 pre hasiacu kvapalinu vedením 251.

Monomér a/alebo ostatné plyny sa môžu uvádzať do deliča 233 zo skladovacieho zariadenia (nie je zobrazené) vedením 245. Vratné plyny z deliča 233 pretekajú do kompresora 244 rúrkou 249.

Vďaka nepretržitej produkcii pevného polyméru prechádza množstvo polymerizačného produktu nepretržite k výstupnému koncu, umiestnenému na druhej strane vzhľadom k čelnej strane 203 reaktora 201. Vypúšťacie zariadenie 221 je napojené na vypúšťacie zariadenie 223 na výstupnom konci reaktora 201. Časticový produkt polymerizovaného monoméru sa vypúšťa z reaktora, typicky s časovým riadením, do expanzného vakového filtra (nie je zobrazený).

Ak nie je uvedené inak, výraz „polymerizácia,, ako sa tu používa, zahŕňa ako homopolymerizáciu, tak kopolymerizáciu a výraz „polymér,, zahŕňa ako homopolymér, tak kopolymér.

Spôsob podľa tohto vynálezu je použiteľný pri stereošpecifickej polymerizácii α -olefínov obsahujúcich 3 alebo viacero uhlíkových atómov, ako je propylén, 1-butén, 1-pentén 4-metyl-1-pentén a 1-hexén, rovnako tak ako ich zmesi a ich zmesi s etylénom. Spôsob podľa tohto vynálezu je efektívny hlavne pri stereošpecifickej polymerizácii propénu alebo jeho zmesi s eténom či vyššími α -olefínmi. Vysoko kryštalické homopolyméry alebo kopolyméry poly- α -olefínov sa podľa tohto vynálezu pripravujú uvedením do kontaktu najmenej jedného α -olefínu s katalyzátorom popísaným tu nižšie, za podmienok polymerizácie. Takéto podmienky zahŕňujú polymerizačnú teplotu a čas, tlak(y) monoméru(ov),

vyvarovanie sa kontaminácii katalyzátora, použitie radu prepravných činidiel na riadenie molekulových hmotností polyméru a ostatné podmienky, dobre známe odborníkovi v odbore.

Podľa spôsobu tohto vynálezu môže byť polymerizácia vykonávaná pri teplotách dostatočne vysokých na zaistenie primeraných polymerizačných rýchlostí a vyvarovanie sa prehnane dlhým dobám zdržania v reaktore, ale nie príliš vysokých, ktoré môžu vyústiť do produkcie neprimerane vysokých úrovní stereonáhodných produktov, zapríčinených prehnane veľkými polymerizačnými rýchlosťami. Všeobecne, rozsah teplôt od 0 °C do 120 °C, s rozsahom od 20 °C do 95 °C sú preferované z hľadiska dosiahnutia dobrého výkonu katalyzátora a vysokých produkčných rýchlostí. Ešte výhodnejšie je polymerizácia podľa tohto vynálezu vykonávaná pri teplotách v rozsahu od 50 °C do 80 °C.

Polymerizácia α -olefínov podľa uvedeného vynálezu sa vykonáva pri tlakoch monoméru od tlaku približne atmosférického alebo vyššom. Tlaky monomérov nemajú byť pod tlakom pár pri teplote polymerizácie α -olefínu určeného pre polymerizáciu a všeobecne tlaky monoméru sú v rozsahu od zhruba 137,8 kPa do asi 4134 kPa (od 20 do 600 psi)..

Množstvo katalyzátora alebo katalytických zložiek využiteľné v spôsobe podľa tohto vynálezu široko závisí od voľby veľkosti reaktora, monoméru určeného pre polymerizáciu, od použitého zvláštného katalyzátora a ostatných faktorov známych odborníkovi v odbore. Typicky je katalyzátor alebo katalytická zložka používaná v množstvách s rozsahom od 0,2 do asi 0,02 mg katalyzátora na gram produkovaného polyméru.

Použitie pevných, vysoko aktívnych katalytických zložiek pre polymerizáciu olefínov, založených na báze prechodných kovov, je s výhodou popísané v reaktorovom systéme podľa tohto vynálezu a je dobre známe v odbore, vrátane takých pevných zložiek, ktoré sú nanosené na oxidoch kovov, halogenidoch alebo ostatných soliach, ako sú široko popísané katalytické zložky založené na halogenidoch titánu s obsahom horčíka. Bol uverejnený rad katalyzátorov na polymerizáciu alebo kopolymerizáciu olefínov obsahujúcich nanosený donor s obsahom titánu a s obsahom horčíka. Napríklad Arzoumanidis a kol., US patent

č. 4 866 022, uverejňuje spôsob tvorby výhodných katalyzátorov alebo katalytických zložiek pre polymerizáciu alebo kopolymerizáciu α -olefinov, použiteľných v tomto vynáleze. Katalytický systém používaný na produkciu propylénových polymérov používa okrem pevných katalytických zložiek s obsahom titánu a s obsahom horčíka, tiež alkylhlinitú zložku, ako je trietylhlinitík a typicky vonkajšiu modifikujúcu zložku, ako je silánová zlúčenina, ako je popísané v US patente č. 4 829 038.

Všeobecne katalyzátory, ktoré sú najvýhodnejšie, sú tie, ktoré sú veľmi aktívne a dávajú vysoké výťažky vzhľadom ku katalyzátoru. Táto skupina zahŕňa kokatalyzátory zložené z organokovových zlúčenín skupín IA., IIA. a IIIA. periodickej tabuľky a katalyzátory založené na zlúčeninách prechodných kovov. Kokatalyzátory založené na alkylhlinitých zlúčeninách sú obzvlášť výhodné a môže ísť o trialkylhlinitík alebo o alkylalumíniumhalogenid, ako je dialkylalumíniumchlorid. Katalyzátory založené na báze prechodných kovov môžu byť zlúčeniny kovov IV. alebo V. skupiny ako sú zlúčeniny titánu alebo vanádu, zlúčeniny VI. skupiny ako sú oxid chrómu a oxid molybdénu alebo môžu byť jedným z vyššie uvedených katalyzátorov nanesených na nosiči na horečnatej báze alebo na nosiči ako je alumina (oxid hlinitý), silika (oxid kremičitý) alebo silika – alumina.

Výhodnými katalyzátormi a kokatalyzátormi sú katalyzátory s vysokým výťažkom. „Vysoký výťažok,“ znamená, že zvyšky katalyzátorov a kokatalyzátorov nemusia byť odstraňované z polymerizačných produktov v oddelenom „odpopolovacom,“ procese. Výťažky takýchto katalyzátorov typicky prekračujú 5 000 gramov polyméru na gram katalyzátora a s výhodou prekračujú 15 000 gramov polyméru na gram katalyzátora.

Hoci na polymerizáciu olefinov, hlavne propénu, na pevné polyméry sa môže použiť široká paleta organokovových systémov alebo pevných katalyzátorov, sa často pri použití dáva prednosť katalyzátoru, ktorý obsahuje zmes alkyl-hlinitíka a halogenidu titánu, s výhodou trialkylhlinitík ako je trietylhlinitík, v ktorom alkylové skupiny obsahujú každá 1 až 12 atómov uhlíka, a chlorid titánu.

Najvýhodnejším katalytickým systémom je zmes trialkylhliníka a komplexu chloridu titánu.

Organické donory elektrónov, vhodné ako vonkajšie modifikátory pre prv uvedené kokatalytické systémy, sú organické zlúčeniny obsahujúce kyslík, kremík, dusík, síru a/alebo fosfor. Takéto zlúčeniny zahrňujú organické kyseliny, anhydridy organických kyselín, estery organických kyselín, alkoholy, étery, aldehydy, ketóny, silány, amíny, amínoxidy, amidy, tioly, rozličné estery a amidy kyseliny fosforitej a tak podobne. Tiež sa môžu použiť zmesi organických donorov elektrónov.

Konkrétnymi organickými kyselinami a esterami sú kyselina benzoová, kyseliny halogénbenzoové, kyselina ftalová, kyselina izoftalová, kyselina tereftalová a ich alkylestery, v ktorých alkyllová skupina obsahuje 1 až 6 atómov uhlíka ako je metylester kyseliny chlórbenzoovej, butylester kyseliny benzoovej, izobutylester kyseliny benzoovej, metylester kyseliny anizovej, etylester kyseliny anizovej, metylester kyseliny p-toluylovej, hexylester kyseliny benzoovej a cyklohexylester kyseliny benzoovej, diizobutylester kyseliny ftalovej, lebo tieto dávajú dobré výsledky vzhľadom k aktivite a stereošpecifite a sú vhodné na použitie.

Prv uvedené systémy výhodne obsahujú vonkajší silánový alifatický alebo aromatický modifikátor. Typicky je silán používaný ako externý modifikátor v spôsobe podľa tohto vynálezu diizopropyldimetoxyasilán, diizobutyldimetoxyasilán, di-terc.-butyldimetoxyasilán, terc.-butyltrimetoxyasilán, diizopentyldimetoxyasilán, di-terc.-pentyldimetoxyasilán, di-neopentyldimetoxyasilán, neopentyldimetoxyasilán, izobutyliizopropyldimetoxyasilán, izobutyl-terc.-butyldimetoxyasilán, izopropyl-terc.-butyldimetoxyasilán a di-p-tolyldimetoxyasilán. S výhodou sú silány používané ako vonkajšie modifikátory diizopropyldimetoxyasilán alebo diizobutyldimetoxyasilán.

Prv uvedený silán je prítomný v katalytickom systéme používanom pri spôsobe podľa tohto vynálezu v molárnom pomere kovu v kokatalyzátore k silánu v rozsahu od 1, s výhodou od 3 do 50, výhodne do 30.

Typický katalytický systém na polymerizáciu alebo kopolymerizáciu α -olefínov je teda podľa spôsobu tohto vynálezu tvorený spojením naneseného

katalyzátora alebo katalytickej zložky s obsahom titánu popísaných tu ďalej a vyššie uvedenej alkylhlinitej zlúčeniny ako katalyzátora, spolu s vyššie uvedeným silánom. Použiteľné atómové pomery hliníka k titánu v takýchto katalytických systémoch sú typicky od 10 do 500 a s výhodou od 30 do 400. Typické molárne pomery hliníka k silánu v takýchto katalytických systémoch sa pohybujú od 3 do 30.

Katalytické zložky s obsahom titánu, ktoré sú obzvlášť vhodné v tomto vynáleze, sú nanosené na zlúčeninách s obsahom horčíka, nerozpustných v uhľovodíkoch, ktoré sú prípadne v kombinácii so zlúčeninami slúžiacimi ako donory elektrónov ako vnútornými modifikátormi. Takáto nesená katalyzátorová zložka s obsahom titánu pre polymerizáciu olefínu je typicky tvorená reakciou halogenidu titaničitého, zlúčeniny s obsahom horčíka a voliteľne zlúčeniny slúžiacej ako donor elektrónov. Prípadne môže byť takýto nanosený reakčný produkt s obsahom titánu ďalej spracovaný alebo modifikovaný roztieraním alebo ďalším chemickým spracovaním s ďalšími zlúčeninami slúžiacimi ako donor elektrónov alebo Lewisova kyselina.

Vhodné zlúčeniny s obsahom horčíka zahrňujú halogenidy horčíka, reakčný produkt halogenidu horčíka ako je chlorid horečnatý alebo bromid horečnatý, s organickou zlúčeninou, ako je alkohol alebo ester organickej kyseliny alebo s organokovovou zlúčeninou s kovmi I. až III. skupiny, alkoholáty horečnatej alebo alkylhorečnatej zlúčeniny.

Možné pevné katalytické zložky vymenované vyššie sú iba ilustráciou radu možných pevných katalytických zložiek nerozpustných v uhľovodíkoch, založených na halogenidoch titánu s obsahom horčíka, použiteľných v tomto vynáleze a známych v odbore. Tento vynález nie je obmedzený na určitý nesený katalyzátor alebo katalytickú zložku.

Zlúčeniny titaničité použiteľné pri príprave pevných zložiek katalyzátorov s obsahom titánu podľa tohto vynálezu sú halogenidy titánu a halogénalkoholáty, majúce 1 až 20 uhlíkových atómov na alkoholátovú skupinu. Ak sa to požaduje, môžu sa využiť zmesi titánových zlúčenín. Výhodnými zlúčeninami titánu sú halogenidy a halogénalkoholáty, majúce 1 až asi 8 uhlíkových atómov na

alkoholátovú skupinu. Príklady takýchto zlúčenín zahŕňujú TiCl_4 , TiBr_4 , $\text{Ti}(\text{OCH}_3)\text{Cl}_3$, $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}_3$, $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)\text{Cl}_3$, $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_5)\text{Cl}_3$, $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_{13})\text{Br}_3$, $\text{Ti}(\text{OC}_8\text{H}_{17})\text{Cl}_3$, $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_2\text{Br}_2$, $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$, $\text{Ti}(\text{OCH}_6\text{H}_{13})\text{Cl}_2$, $\text{Ti}(\text{OC}_8\text{H}_{17})_2\text{Br}_2$, $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_3\text{Br}$, $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$, $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3\text{Cl}$, $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_{13})_3\text{Br}$ a $\text{Ti}(\text{OC}_8\text{H}_{17})_3\text{Cl}$. Najvýhodnejšie sú tetrahalogenidy titánu, obzvlášť chlorid titaničitý.

Organické donory elektrónov použiteľné ako vnútorné modifikátory pri príprave stereošpecifických nanosených katalytických zložiek s obsahom titánu často môžu byť organické zlúčeniny obsahujúce jeden alebo viacero atómov kyslíka, dusíka, síry a fosforu. Takéto zlúčeniny zahŕňujú organické kyseliny, estery organických kyselín, alkoholy, étery, aldehydy, ketóny, amíny, amínoxidy, amidy, tioly a rôzne estery a amidy kyseliny fosforitej a tak podobne. Ak sa to požaduje, môžu sa využiť zmesi organických donorov elektrónov. Určité príklady použiteľných zlúčenín ako donorov elektrónov s obsahom kyslíka zahŕňujú organické kyseliny a estery. Použiteľné organické kyseliny obsahujú 1 až 20 uhlíkových atómov a 1 až 4 karboxylové skupiny.

Výhodné titánové zložky elektróndonorových zlúčenín ako vnútorných modifikátorov zahŕňujú estery a aromatické kyseliny. Výhodnými organickými donormi elektrónov sú alkylestery aromatických mono- a dikarboxylových kyselín a halogén-, hydroxyl-, oxo-, alkyl-, alkoxy-, aryl- a aryloxy substituovaných aromatických mono- a dikarboxylových kyselín s alkylovou skupinou esteru obsahujúcou 1 až 6 atómov uhlíka. Medzi týmito sú výhodné alkylestery kyseliny benzoovej a halogénbenzoovej, v ktorých alkylová skupina obsahuje 1 až 6 atómov uhlíka, ako je metylester kyseliny benzoovej, metylester kyseliny brómbenzoovej, etylester kyseliny benzoovej, etylester kyseliny chlórbenzoovej, etylester kyseliny brómbenzoovej, butylester kyseliny benzoovej, izobutylester kyseliny benzoovej, hexylester kyseliny benzoovej a cyklohexylester kyseliny benzoovej. Ostatné výhodné estery zahŕňujú etylester kyseliny p-anizovej a metylester kyseliny p-toluylovej. Obzvlášť výhodným aromatickým esterom je dialkylester kyseliny ftalovej, v ktorom alkylová skupina obsahuje od zhruba 2 do asi 10 atómov uhlíka. Príkladmi výhodných esterov kyseliny ftalovej sú diizobutylester kyseliny ftalovej, etylbutylester kyseliny ftalovej, dietyvester kyseliny ftalovej a di-n-butylester kyseliny ftalovej.

Elektrónodonorová zložka, ktorá sa môže použiť ako vnútorný modifikátor pri príprave pevných katalytických zložiek, sa používa v množstve s rozsahom od 0,001 do 1,0 mólu na gramatóm titánu a s výhodou od 0,005 do 0,9 mólu na gramatóm. Najlepšie výsledky sa dosahujú, ak je tento pomer v rozsahu od 0,01 do 0,8 mólu na gramatóm titánu.

Hoci sa to nepožaduje, pevný reakčný produkt pripravený ako je tu popísané, sa môže pred polymerizáciou uviesť do kontaktu s najmenej jednou Lewisovou kyselinou. Takýmito Lewisovými kyselinami použiteľnými v zhode s týmto vynálezom sú látky, ktoré sú kvapalné pri teplotách spracovania a vykazujú veľkú kyslosť podľa Lewisa, dostatočne vysokú na odstránenie nečistôt ako sú nezreagované východiskové látky a nedokonale pripojené zlúčeniny z povrchu vyššie popísaného pevného reakčného produktu. Výhodné Lewisove kyseliny zahŕňujú halogenidy kovov III. až V. skupiny, ktoré sú v kvapalnom stave pri teplotách nad asi 170 °C. Špecifické príklady takýchto látok zahŕňujú BCl_3 , AlBr_3 , TiCl_4 , TiBr_4 , SiCl_4 , GeCl_4 , SnCl_4 , PCl_3 a SbCl_5 . Výhodnými Lewisovými kyselinami sú TiCl_4 a SiCl_4 . Zmesi Lewisových kyselín sa môžu použiť, ak sa to požaduje. Takéto Lewisove kyseliny sa môžu použiť v kompatibilnom rozpúšťadle.

Katalyzátor alebo katalytická zložka podľa tohto vynálezu sú použiteľné pri stereošpecifickej polymerizácii alebo kopolymerizácii α -olefínov obsahujúcich 3 alebo viac uhlíkových atómov, ako je propén, 1-butén, 1-pentén, 4-metyl-1-pentén a 1-hexén, rovnako ako ich zmesi a ich zmesi s etylénom. Katalyzátor alebo katalytická zložka podľa tohto vynálezu sú obzvlášť účinné pri stereošpecifickej polymerizácii alebo kopolymerizácii propylénu alebo jeho zmesí s viac ako asi 30 % molárnymi eténu alebo vyšších α -olefínov. Podľa tohto vynálezu sa pripravujú vysoko kryštalické homopolyméry alebo kopolyméry poly- α -olefínov spojením najmenej jedného α -olefínu s vyššie popísaným katalyzátorom alebo katalytickou zložkou podľa tohto vynálezu za polymerizačných alebo kopolymerizačných podmienok. Takéto podmienky zahŕňujú polymerizačnú alebo kopolymerizačnú teplotu a čas, tlak(y) monoméru(ov), vyvarovanie sa kontaminácii katalyzátora, voľbu polymerizačného alebo kopolymerizačného prostredia v suspenzných

procesoch, použitie aditív na riadenie molekulových hmotností homopolyméru alebo kopolyméru a ostatné podmienky dobre známe odborníkovi v odbore.

Bez ohľadu na použitý polymerizačný alebo kopolymerizačný postup sa môže polymerizácia alebo kopolymerizácia vykonávať pri teplotách dostatočne vysokých na zaistenie primeraných polymerizačných alebo kopolymerizačných rýchlostí a vyvarovanie sa prehnane dlhým dobám zdržania v reaktore, ale nie príliš vysokých, ktoré môžu vyústiť do produkcie neprimerane vysokých úrovní stereonáhodných produktov, zapríčinených prehnane veľkými polymerizačnými alebo kopolymerizačnými rýchlosťami. Všeobecne, rozsahy teplôt od 0 °C do 120 °C, s rozsahom od 20 °C do 95 °C sú preferované z hľadiska dosiahnutia dobrého výkonu katalyzátora a vysokých produkčných rýchlostí. Ešte výhodnejšie je polymerizácia podľa tohto vynálezu vykonávaná pri teplotách v rozsahu od 50 °C do 80 °C.

Polymerizácia alebo kopolymerizácia α -olefínov podľa uvedeného vynálezu sa vykonáva pri tlakoch monoméru od atmosférického tlaku alebo vyššie. Všeobecne tlaky monoméru sú v rozsahu od 140 kPa do 4 100 kPa (od 20 psi do 600 psi), hoci pri polymerizácii alebo kopolymerizácii v parnej fáze tlak monomérov nemá byť pod tlakom pár pri teplote polymerizácie alebo kopolymerizácie α -olefínu určeného pre polymerizáciu alebo kopolymerizáciu.

Doba polymerizácie alebo kopolymerizácie bude všeobecne rozsahu od 0,5 hodiny do niekoľkých hodín pri dávkových procesoch so zodpovedajúcimi priemernými časmi zotrvania v nepretržitých procesoch. Časy polymerizácie alebo kopolymerizácie pohybujúce sa v rozmedzí od 1 do 4 hodín sú typické u reakcií autoklávového typu. Pri suspenzných postupoch môže byť čas polymerizácie či kopolymerizácie riadený podľa potreby. Polymerizačné alebo kopolymerizačné doby pohybujúce sa v rozsahu od 0,5 hodiny do niekoľkých hodín sú všeobecne vhodné pri nepretržitých procesoch a suspenzii.

Príklady polymerizačných alebo kopolymerizačných postupov v plynnej fáze, v ktorých sú použiteľné takéto katalyzátory alebo katalytické zložky, sú popísané v US patentoch č. 3 957 448, 3 965 083, 3 971 786, 3 970 611, 4 129 701, 4 101 289, 3 652 527, 4 003 712, 4 326 048, 4 337 069, 4 535 134, 4 569

809, 4 610 574, 4 640 963, 4 708 787, 5 209 607 a 5 504 166. Typické polymerizačné alebo kopolymerizačné systémy pre polymerizáciu olefinov v plynnej fáze obsahujú najmenej jednu reakčnú nádobu, do ktorej sa môžu pridávať olefinový monomér a katalytické zložky a ktorá obsahuje miešané lôžko tvoriacich sa polymerizačných častíc. Katalytické zložky sú typicky pridávané spolu alebo oddelene jedným alebo viacerými vstupmi ovládanými ventilmi v jedinej alebo prvej reaktorovej nádobe. Olefinový monomér je typicky dodávaný do reaktora pomocou systému vratných plynov, v ktorom sa zmiešavajú nezreagovaný monomér získaný ako odplyn a privádzaný čerstvý monomér a vstrekané do reakčnej nádoby. Na výrobu impaktných kopolymérov je homopolymér vzniknutý z prvého monoméru v prvom reaktore reagovaný s druhým monomérom v druhom reaktore. Hasiaca kvapalina,

ktorou môže byť kvapalný monomér, sa môže pridať k polymerizovanému alebo kopolymerizovanému olefinu systémom na recykclus plynov na riadenie teploty.

Bez ohľadu na techniku polymerizácie alebo kopolymerizácie, je polymerizácia alebo kopolymerizácia vykonávaná za podmienok, ktoré vylučujú kyslík, vodu a ostatné látky, ktoré pôsobia ako katalytické jedy. Tiež podľa tohto vynálezu môže byť polymerizácia alebo kopolymerizácia vykonávaná v prítomnosti dodatočných látok na riadenie molekulových hmotností polyméru alebo kopolyméru. Pre tento účel sa typicky používa vodík, a to spôsobom dobre známym odborníkovi v danej oblasti. Hoci sa to bežne nežiada, po skončení polymerizácie alebo kopolymerizácie, alebo keď sa požaduje skončenie polymerizácie alebo kopolymerizácie, alebo prinajmenšom dočasne deaktivovať katalyzátor alebo katalytickú zložku podľa tohto vynálezu, môže byť katalyzátor uvedený do kontaktu s vodou, alkoholmi, acetónom, alebo ostatnými vhodnými deaktivátormi katalyzátora, spôsobom dobre známym odborníkovi v danej oblasti.

Produkty vyrábané podľa spôsobu tohto vynálezu sú normálne pevné, prevažne izotaktické poly- α -olefiny. Výťažky homopolyméru alebo kopolyméru sú dostatočne vysoké vzhľadom k množstvu použitého katalyzátora, takže použiteľné produkty sa môžu získať bez oddeľovania zvyškov katalyzátora. Ďalej, úrovne stereonáhodných vedľajších produktov sú dostatočne nízke, takže použiteľné produkty sa môžu získať bez ich oddeľovania. Polymerizačné alebo kopolymerizačné produkty vyrábané v prítomnosti chráneného katalyzátora sa môžu pretvárať do použiteľných výrobkov extrúziou, vstrekovacím tavením a ostatnými bežnými technikami.

Nasledujúce príklady sú uvedené vzhľadom k rysom a výhodám spôsobu a zariadenia na prenos častíc polyméru medzi vysokotlakovými reaktormi pre plynulú polymerizáciu v parnej fáze, plnenými reaktívnym plynom, za nezávisle zvolených pracovných podmienok v každom z nich podľa tohto vynálezu, v porovnaní so známymi prv používanými systémami prenosu.

Príklady uskutočnenia vynálezu

Nepretržitá polymerizácia polymerizovateľného monoméru alebo zmesi dvoch monomérov v parnej fáze bola vedená na produkciu normálne pevného polymerizačného materiálu v dvoch sériovo zapojených polymerizačných reaktoroch pre polymerizáciu v parnej fáze, každý s obsahom subfluidizovaného, chladením haseného lôžka častíc polymerizovaného monoméru, ako je tu popísané. Dva valcové reaktory majúce tie isté nominálne rozmery dĺžky a priemeru s pomerom dĺžky k priemeru 5, boli umiestnené vedľa seba s horizontálnymi osami rotácie v rovnakej úrovni.

Polymerizačné častice boli prenášané medzi týmito vysokotlakovými kontinuálnymi reaktormi na polymerizáciu v parnej fáze, plnenými reaktívnym plynom, pričom každý reaktor bol udržiavaný pri nezávisle zvolených pracovných podmienkach. Polovicu doby cyklu pre každý sled dvojitého zariadenia na oddelený medzireaktorový prenos polymerizačných častíc z reaktora s protiprúdovým usporiadaním do reaktora s poprúdovým usporiadaním, sa využil na oddelenie vhodného množstva polymerizačných častíc z lôžka v reaktore s protiprúdovým usporiadaním, opakovaním krokov:

a) vypúšťanie zlomky obsahujúcej polymerizačných častíc a reaktívnych plynov z reaktora s protiprúdovým usporiadaním a

b) zhromažďovanie polymerizačných častíc v prepravnej komore, ktorej steny sú zvislé a/alebo sklonené k spodnému koncu vypúšťacieho otvoru v uhle menšom ako 20° od zvislej polohy, za udržiavania tlaku najmenej 35 kPa (5 psi) pod hodnotou pracovného tlaku v reaktore s protiprúdovým usporiadaním. Pracovné cykly dvoch sledov boli usporiadané striedavo, aby zlomky boli vyprázdňované z reaktora s protiprúdovým usporiadaním bez veľkého prerušenia. Ako je tu popísané, boli počas druhej polovice doby cyklu vykonané kroky:

d) odstránenia podstatnej časti reaktívnych plynov zo zhromaždených polymerizačných častíc a prepravnej komory premývacím plynom so zložením, ktoré je kompatibilné s nezávisle zvolenými pracovnými podmienkami v každom

reaktore a odlišné od zloženia reaktívnych plynov v reaktore s protiprúdovým usporiadaním,

e) natlakovanie prepravnej komory na tlak najmenej 6,89 kPa (1 psi) nad pracovný tlak reaktora s poprúdovým usporiadaním kvôli uľahčeniu prenosu polymerizačných častíc z prepravnej komory do reaktora s poprúdovým usporiadaním a

f) vysypanie polymerizačných častíc z prepravnej komory do reaktora s poprúdovým usporiadaním, ako je tu opísané.

Príklad 1

V tomto príklade bola v parnej fáze vykonávaná nepretržitá polymerizácia propylénového monoméru (99,5 % hmotnostných), za vzniku normálne pevného homopolyméru v dvoch sériovo umiestnených polymerizačných reaktoroch pre polymerizáciu v parnej fáze, kedy každý obsahoval chladením hasené subfluidizované lôžko polymerizovaného čiastočkového monoméru, ako je tu popísané. Katalytické zložky a propylénový monomér boli vedené do reaktora s protiprúdovým usporiadaním, v ktorom sa produkovalo najmenej 70 % celkového homopolyméru. Dodatok propylénový monomér sa privádzal do reaktora s poprúdovým usporiadaním, v ktorom sa produkovalo až do 30 % celkového produkovaného homopolyméru. V oboch reaktoroch, ako s poprúdovým usporiadaním, tak s protiprúdovým usporiadaním boli prítomné nízke úrovne molekulárneho vodíka na riadenie vlastností produktu. Prenos lepiivých častíc polymerizovaného propylénu bol vykonávaný podľa tohto vynálezu s použitím celkových dôb trvania cyklov okolo 4 minúty pre každý dvojité sled v striedavej prevádzke. Propylénový monomér sa použil ako premývací plyn.

Príklad 2

V tomto príklade bola v parnej fáze vykonávaná nepretržitá polymerizácia propylénového monoméru (99,5 % hmotnostných) a etylénového monoméru (99,9 % hmotnostných), za vzniku normálne pevného náhodného kopolyméru v dvoch sériovo umiestnených polymerizačných reaktoroch pre polymerizáciu v parnej fáze, kedy každý obsahoval chladením hasené subfluidizované lôžko

polymerizovaného čiastočkového monoméru, ako je tu popísané. Katalytické zložky, propylénový monomér a etylénový monomér boli vedené do reaktora s protiprúdovým usporiadaním, v ktorom sa produkovalo najmenej 60 % celkového náhodného kopolyméru. Dodatokový propylénový monomér a etylénový monomér sa privádzali do reaktora s poprúdovým usporiadaním, v ktorom sa produkovalo až do 40 % celkového produkovaného náhodného kopolyméru. V oboch reaktoroch, ako s poprúdovým usporiadaním, tak s protiprúdovým usporiadaním boli prítomné nízke úrovne molekulárneho vodíka na riadenie vlastností produktu. Prenos lepiivých častíc polymerizovaného propylénu sa vykonával podľa tohto vynálezu s použitím celkových dôb trvania cyklov okolo 4 minúty pre každý dvojitý sled v striedavej prevádzke. Propylénový monomér sa použil ako premývací plyn.

Príklad 3

V tomto príklade bola v parnej fáze vykonávaná nepretržitá polymerizácia propylénového monoméru (99,5 % hmotnostných) a etylénového monoméru (99,9 % hmotnostných), za vzniku normálne pevného impaktného kopolyméru v dvoch sériovo umiestnených polymerizačných reaktoroch, kedy každý obsahoval chladením hasené subfluidizované lôžko polymerizovaného čiastočkového monoméru, ako je tu popísané. Katalytické zložky, propylénový monomér a etylénový monomér boli vedené do reaktora s protiprúdovým usporiadaním, v ktorom sa produkovalo najmenej 75 %, s výhodou najmenej 85 % celkom produkovaného impaktného kopolyméru. Dodatokový propylénový monomér a etylénový monomér sa privádzali do reaktora s poprúdovým usporiadaním, v ktorom sa tvorilo až do 30 % celkovo produkovaného impaktného kopolyméru. V oboch reaktoroch, ako s poprúdovým usporiadaním, tak s protiprúdovým usporiadaním boli prítomné nízke úrovne molekulárneho vodíka kvôli riadeniu kvality produktu. Avšak bolo rozhodujúce, že úrovne molekulárneho vodíka v reaktívnych plynch reaktora s poprúdovým usporiadaním sa udržiavali na úrovniach menších o 50 % ako úrovne molekulového vodíka v reaktívnych plynch reaktora s protiprúdovým usporiadaním. Nízke úrovne molekulárneho kyslíka boli prítomné v reaktore s poprúdovým usporiadaním na riadenie kvality produktu. Bolo rozhodujúce, že reaktívne plyny v reaktore s protiprúdovým

usporiadaním v podstate neobsahovali molekulárny kyslík. Prenos lepidlových častíc polymerizovaného propylénu sa vykonával podľa tohto vynálezu s použitím celkových dôb trvania cyklov okolo 4 minúty pre každý dvojité sled v striedavej prevádzke. Propylénový monomér sa použil ako premývací plyn pri prenose častíc pevného polymerizovaného monoméru z reaktora s protiprúdovým usporiadaním do reaktora s poprúdovým usporiadaním, pri udržiavaní každého z nich pri nezávisle zvolených pracovných podmienkach.

Príklad 4

V tomto príklade sa testovali vlastnosti toku dvoch rôznych polypropylénových práškov. Vzorky boli označené ako homopolymér I a homopolymér II. Výsledky sitových analýz vzoriek sú uvedené v tabuľke I a tabuľke II ďalej. Pretože homopolymér I mal viac jemných častíc a menej hrubých častíc ako homopolymér II, predpokladá sa, že lepšie reprezentuje tvorbu častíc za pracovných podmienok a počas transportu. Testovanie určilo najväčšie uhly odklonu stien od vertikály nutné na nepretržitý prietok na oceliach s rôznymi povrchovými úpravami. Pri testoch na oceli s úpravou 2B boli pre homopolymér II nutné uhly stien 25° alebo menej, ale jemnejší homopolymér I vyžadoval uhly stien iba 23° alebo menej. Homopolymér I nečakane pri použití elektronicky lešteného povrchu vyžadoval stenové uhly 20° alebo menšie a leštenie # 1 vyžadovalo ešte menšie uhly stien, a to 14° alebo menej.

Tabuľka 1 Sitová analýza homopolyméru I

US číslo sita	Veľkosť otvorov (palce)	Veľkosť otvorov (mm)	Nadsitové (%)
#40	0,0165	0,419	55,60
#60	0,0098	0,249	26,99
#100	0,0059	0,150	3,92
#120	0,0049	0,124	1,12
#200	0,0029	0,074	2,29
#325	0,0017	0,043	5,83
dno			4,25

Tabuľka 2 Sitová analýza homopolyméru II

US číslo sita	Veľkosť otvorov (palce)	Veľkosť otvorov (mm)	Nadsitové (%)
#12	0,0661	1,679	0,00
#20	0,0334	0,848	9,99
#40	0,0165	0,419	58,95
#100	0,0059	0,150	10,62
dno			20,43

Pre zámer tohto vynálezu „prevažne„ je definované ako viac ako 50 %. „Podstatne„ je definované ako vyskytujúce s dostatočnou početnosťou alebo byť prítomný v takom pomere, že má merateľný vplyv na makroskopické vlastnosti napojenej zlúčeniny alebo systému. Kde početnosť alebo podiel pre takéto pôsobenie nie sú jasné, sa podstatne uvažuje ako 10 % alebo viac. „V podstate„ je definované ako celkom, okrem malých odchýlok, ktoré nemajú alebo majú len zanedbateľný vplyv na makroskopické vlastnosti a konečné výstupy sú povolené, typicky do 1 %.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Spôsob nepretržitej polymerizácie polymerizovateľného monoméru alebo jeho zmesi v parnej fáze, na získanie normálne pevných polymerizovaných látok, v dvoch alebo viacerých sériovo usporiadaných reaktoroch pre polymerizáciu v parnej fáze, z ktorých každý obsahuje ochladené subfluidizované lôžko z častíc polymerizovaného monoméru, pričom polymerizačné častice sú prenášané medzi vysokotlakovými, kontinuálnymi reaktormi na polymerizáciu v parnej fáze, plnenými reaktívnym plynom, kedy v každom reaktore sa udržiavajú nezávisle zvolené pracovné podmienky, vyznačujúci sa tým, že zahrňuje tieto kroky:

a) vypúšťanie častíc obsahujúcich zlomky vytvoreného polyméru a reaktívnych plynov z reaktora s protiprúdovým usporiadaním výstupným otvorom umiestneným v stene reaktora vo výške pod voľným povrchom subfluidizovaného lôžka v ňom polymerizovaného monoméru,

b) zhromažďovanie polymerizačných častíc v prepravnej komore majúcej bočné steny, ktorej steny sú zvislé a/alebo sklonené k spodnému koncu vypúšťacieho otvoru v uhle menšom ako asi 20° od zvislej polohy, za udržiavania tlaku najmenej 35 kPa (5 psi) pod hodnotou pracovného tlaku v reaktore s protiprúdovým usporiadaním

c) opakovanie krokov a) a b) na oddelenie vhodného množstva častíc z lôžka v reaktore s protiprúdovým usporiadaním,

d) nahradenie aspoň 10% reaktívnych plynov zo zhromaždených polymerizačných častíc a prepravnej komory premývacím plynom, ktorý je svojím zložením kompatibilný s nezávisle zvolenými pracovnými podmienkami v každom reaktore, a toto zloženie je odlišné od zloženia reaktívnych plynov v reaktore s protiprúdovým usporiadaním,

e) natlakovanie prepravnej komory plynom s tlakom najmenej 7 kPa (1 psi) nad hodnotu pracovného tlaku v reaktore s poprúdovým usporiadaním kvôli uľahčeniu prenosu polymerizačných častíc z prepravnej komory do reaktora s poprúdovým usporiadaním a

f) vysypanie častíc z prepravnej komory do reaktora s poprúdovým usporiadaním.

2. Spôsob kontinuálnej polymerizácie podľa nároku 1, **vyznačujúci sa tým**, že pracovný tlak každého reaktora s protiprúdovým usporiadaním má hodnotu najmenej o 35 kPa (5 psi) menšiu ako pracovný tlak reaktora nasledujúceho.
3. Spôsob kontinuálnej polymerizácie podľa nároku 1, **vyznačujúci sa tým**, že sa vykonáva s použitím dvoch sériovo umiestnených polymerizačných reaktorov na polymerizáciu v parnej fáze.
4. Spôsob kontinuálnej polymerizácie podľa nároku 1, **vyznačujúci sa tým**, že reaktívne plyny obsahujú najmenej jeden člen zo skupiny skladajúcej sa z etylénu, propylénu a buténu.
5. Spôsob kontinuálnej polymerizácie podľa nároku 4, **vyznačujúci sa tým**, že polymerizovateľným monomérom je propylén.
6. Spôsob kontinuálnej polymerizácie podľa nároku 3, **vyznačujúci sa tým**, že plynná fáza v každom z polymerizačných reaktorov obsahuje viac ako 50% propylénu, reaktívne plyny obsahujú etylén a aspoň 50% etylénu je polymerizované v reaktore s poprúdovým usporiadaním.
7. Spôsob kontinuálnej polymerizácie podľa nároku 1, **vyznačujúci sa tým**, že ďalej zahrňuje recyklovanie najmenej časti reaktívnych plynov a premývacieho plynu do protiprúdového reaktora zariadením na recyklos plynov zahrňujúcim plynový kompresor, ktorý je oddelený od každej prepravnej komory počas krokov (e) a (f).
8. Spôsob kontinuálnej polymerizácie podľa nároku 1, **vyznačujúci sa tým**, že prenos polymerizačných častíc je vykonávaný pomocou dvojitéh prepravných komôr, prevádzkovaných v striedavých režimoch.

9. Spôsob kontinuálnej polymerizácie podľa nároku 1, vyznačujúci sa tým, že polymerizačné častice zhromaždené v prepravnej komore sú vysypávané z prepravnej komory do reaktora s poprúdokým usporiadaním pomocou cez vstupný otvor umiestnený v stene reaktora na úrovni nad voľným povrchom subfluidizovaného lôžka polymerizovaného monoméru.

