



[11] رقم البراءة: ١٩٩٥  
[45] تاريخ المنح: ١٠/٠٤/١٤٢٩ هـ  
الموافق: ١٦/٠٤/٢٠٠٨ م

[19] المملكة العربية السعودية SA  
مدينة الملك عبدالعزيز للعلوم والتقنية

## [12] براءة اختراع

[30] بيانات الأسبقية: ٤٩٧٩٠٠ [US] امريكا ٢٠٠٣/٠٨/٢٥	[72] اسم المخترع: ميير جيربين، كوفي زي ماسيمو، بايتا بيترو، مي جاربيلي
[51] التصنيف الدولي: Int. Cl. <sup>8</sup> :C08F 10/2	[73] مالك البراءة: باسيل بولي أوليفين ايطاليا اس. بي. ايه.
[56] المراجع: براءة امريكية ٦٤٥٥٦٤٢ ٢٠٠٢/٠٩/٢٤ م طلب اوروبي ١١٤٦٠٧٧ ٢٠٠١/١٠/١٧ م	عنوانه: فيا بيرجوليسي ٢٥، ٢٠١٢٤، ميلانو، ايطاليا [74] الوكيل: سليمان ابراهيم العمار [21] رقم الطلب: ٤٢٥٠٢٦٣ [22] تاريخ الإيداع: ١٤٢٥/٠٧/٠٧ هـ الموافق: ٢٣/٠٨/٢٠٠٤ م
اسم الفاحص: عبدالله بن سعد العبدالجبار	

سريع أو ظروف انتقال، وتغادر منطقة البلمرة الأولى first polymerization zone المذكورة وتدخل إلى منطقة بلمرة polymerization zone ثانية حيث تتدفق خلالها لأسفل بفعل الجاذبية الأرضية.

٢٥ عنصر حماية، شكلين

[54] اسم الاختراع: عملية وجهاز لبلمرة الإيثيلين ethylene

[57] الملخص: يتعلق الاختراع بعملية لتحضير بولي إيثيلين polyethylene به عدد كبير من الأوزان الجزيئية عن طريق بلمرة الإيثيلين ethylene في وجود محفز بلمرة، تتضمن العملية الخطوات الآتية، بأى ترتيب تبادلي:-

أ) بلمرة الإيثيلين ethylene ، اختيارياً مع واحد أو أكثر من مركبات  $\alpha$ -olefinic comonomers يحتوي على عدد من ٣ إلى ١٢ ذرة كربون، في مفاعل يعمل في الطور الغازي gas-phase في وجود hydrogen ؛

ب) بلمرة مشتركة للإيثيلين copolymerizing ethylene مع واحد أو أكثر من مركبات olefinic  $\alpha$ -comonomers يحتوي على عدد من ٣ إلى ١٢ ذرة كربون في مفاعل آخر يعمل في الطور الغازي gas-phase في وجود كمية من hydrogen أقل من الكمية المذكورة في الخطوة أ).

حيث يحدث فيها أن جزيئات بوليمر polymer particles المتنامية في واحد على الأقل من المفاعلين reactor اللذين يعملان في الطور الغازي gas-phase تتدفق لأعلى خلال منطقة بلمرة polymerization zone أولى تحت ظروف تمبيع

## عملية وجهاز لبلمرة الأيثيلين ethylene

### الوصف الكامل

#### خلفية الاختراع

يتعلق الاختراع الحالي بعملية بلمرة في الطور الغازي gas-phase للإيثيلين ethylene ، بصفة خاصة عملية بلمرة في الطور الغازي gas-phase للحصول على polyethylene عالية الكثافة (HDPE) يتمتع بتوزيع كبير للوزن الجزيئي، وخصوصاً التوزيع متعدد الأنواع للوزن الجزيئي. يكون polyethylene الذي يتم الحصول عليه مناسباً بصفة خاصة لإنتاج مواد تتمتع بمقاومة محسنة للإجهاد والتشقق، مثل الأنابيب pipes ، و الأصناف المصبوبة في قوالب بالنفخ والحقن blow and injection molded articles .

بالنسبة لمركبات polyolefins وخصوصاً polyethylene ، يكون الوزن الجزيئي (MW) وتوزيع الوزن الجزيئي (MWD) مواصفات أساسية تؤثر على الخواص الطبيعية، وبصفة خاصة الميكانيكية منها، للـ polymer وبالتالي على التطبيقات المستخدم فيها. بصفة عامة، لوحظ في هذا المجال أنه كلما زاد الوزن الجزيئي، زادت الخواص الميكانيكية، إلا أن، مركبات polyolefins ذات الوزن الجزيئي الكبير يمكن أن يكون من الصعب تشغيلها، بسبب قدرتها الضعيفة على الانسياب. والخاصية الأخيرة يمكن أن تكون عيباً خطيراً في جميع التطبيقات التي تستخدم فيها والتي تتطلب إنتقالياً سريعاً بمعدل قص عالى، مثلاً في تقنيات النفخ والتشكيل بالبتق. من أجل تحسين خواص الإنسياب، مع الحفاظ على الخواص الميكانيكية الجيدة للمنتج النهائي، فإنه من المعروف في الفن أنه لكي نزيد من توزيع الوزن الجزيئي للـ polyethylene :

يساهم الجزء الذي له وزن جزيئي عالي (HMW) في تحسين الخواص الميكانيكية، أما الجزء الذي له وزن جزيئي منخفض (LMW) فإنه يساعد على تشغيل polymer.

يمكن تعريف توزيع الوزن الجزيئي بشكل تام عن طريق منحنى يتم الحصول عليه باستخدام كروماتوجراف ينفذ منه الجيل (GPC). بصفة عامة، يتم تعريف الـ MWD بمتغير، يعرف بمعامل التشتت D، هو النسبة بين متوسط الوزن الجزيئي بالنسبة للوزن (Mw) ومتوسط الوزن الجزيئي بالنسبة للعدد (Mn). يُشكّل معامل التشتت قياساً لعرض الـ MWD. في معظم التطبيقات، يتغير معامل التشتت بين ١٠ و ٣٠.

متغير آخر يستخدم بشكل شائع لتعريف توزيع الوزن الجزيئي هو النسبة بين قيم معامل تدفق المنصهر التي يتم الحصول عليها في الأحوال المختلفة. مثال ذلك، فيما يتعلق بـ HDPE بالنسبة لتطبيق على أنبوب أو غشاء، أي قيمة لمعامل تدفق المنصهر (ASTM-D)F ١٢٣٨، ١٩٠ م<sup>٢</sup>/ ٢١,٦ كجم)، ومعامل الانصهار P (ASTM.D) ١٢٣٨، ١٩٠ م<sup>٢</sup>/ ٥ كجم) أعلى من ٢٢ هي مؤشر على توزيع كبير للوزن الجزيئي.

تكون كل من صفات قوة التحمل والمتانة ومقاومة الإجهاد-التشقق، العالية، مطلوبة في تطبيقات كثيرة لاستخدام polyethylene عالي الكثافة (HDPE). بالإضافة إلى هذه الخواص الميكانيكية الرفيعة، من المهم الحفاظ على تكاليف الإنتاج تحت السيطرة، عن طريق التحكم في استخدام وزيادة نواتج التشغيل. ويلبى HDPE ذو الوزن الجزيئي العالي والذي له توزيع ثنائي أو توزيع متعدد الأنواع للوزن الجزيئي MWD، أي polymer الذي له مجالين محددين أو أكثر للوزن الجزيئي، طلبات المستهلكين بشكل جيد. هذا النوع من polymer يكون مناسباً بشكل خاص لإنتاج الأنابيب pipes و الأغشية والأصناف المصبوبة في قوالب بالنفخ والحقن blow and

٢٠ injection molded articles . من المعروف جيداً في الفن أنه تحدث مشكلة عدم تجانس لا يمكن ١٩٩٥

التغلب عليها عند الحصول على توزيع ثنائي الأنواع ببساطة عن طريق مزج بالانصهار لـ ethylene polymers ذات الوزن الجزيئي المنخفض وذات الوزن الجزيئي العالى. ولهذا، فإنه تم اقتراح طرق أخرى: استخدام مفاعلين على التوالي، يستخدمان أحياناً محفزاً مختلفاً في كل مفاعل عن الآخر، أو مفاعل واحد يتم تغذيته بمحفز واحد في مكانين مختلفين. لسوء الحظ، استخدام محفزات catalyst مختلفة في مفاعلين تقليديين متصلين على التوالي مازال ينتج عنه polymers ناقصة التجانس polymers homogeneity .

تظهر العمليات باستخدام محفزات catalyst في مكانين مختلفين عيوباً مثل:

في الحقيقة، أنه من الصعب التحكم في الفرق في الإنتاج بين الأجزاء ذات الوزن الجزيئي المنخفض نسبياً والأجزاء ذات الوزن الجزيئي المرتفع نسبياً. أكثر من ذلك، للحصول على منتجات مختلفة، يلزم استخدام محفزات catalyst مختلفة، ولهذا يمكن أن تكون هناك مرونة بسيطة جداً في التشغيل.

تميل محفزات catalyst الكروم إلى زيادة MWD لمركبات polyolefins ، وفي بعض الحالات يمكن أن تؤدي إلى توزيع ثنائي الأنواع، لكن الجزء الذي له وزن جزيئي منخفض يحتوى على كمية أقل من comonomer ، مما يخفض الخواص الميكانيكية العامة ومقاومة الإجهاد والتشقق بصفة خاصة.

باستخدام مفاعلين على التوالي مع أنظمة Ziegler/Natta وضبط ظروف الإنتاج، يكون من الممكن إنتاج مجال واسع من الـ polyethylene عالى الكثافة ذو MWD عالى، وبصفة خاصة MWD ثنائي الأنواع. في الحقيقة، كل مفاعل يمكنه العمل في ظروف بلمرة مختلفة، تتعلق بالمحفز، والضغط، ودرجة الحرارة، و (s) monomer وتركيز منظم /منظمات الوزن الجزيئي

20 . molecular weight regulator

• تكشف براءة الاختراع الأمريكية رقم ٦٢٢١٩٨٢ عن عملية لإنتاج HDPE في وجود نظام محفز Ziegler/Natta catalyst system في مفاعلين على التوالي بما دورة كاملة للسائل. في المفاعل الأول إما أن يتحول ethylene إلى بوليمر متجانس أو بوليمر مشترك copolymerized باستخدام  $\alpha$  - olefinic monomer يتضمن من ٣ إلى ٨ ذرة كربون، في المفاعل الثاني المتصل بالمفاعل الأول على التوالي يتحول ناتج المفاعل الأول إلى بوليمر مشترك copolymerized من ethylene و  $\alpha$  olefinic comonomer  $C_3-C_8$ . بالإضافة إلى ذلك، تتطلب العملية إضافة خطوة لنزع hydrogen عند خروج المفاعل الأول، بحيث يتم تزويد مواد التفاعل بمحفز نزع hydrogen عند خروجها من المفاعل الأول.

• تصف براءة الاختراع الأوروبية رقم ٥٥٠٣٧٩١ عملية لإنتاج تركيبات من ethylene polymer ذي توزيع ثنائي الأنواع تتضمن مخلوط من polymers ذات وزن جزيئي منخفض نسبياً مع أخرى ذات وزن جزيئي عالي نسبياً عن طريق استخدام مفاعلين على التوالي بهما طبقة متميعة في الطور الغازي gas-phase . لكي نحافظ على قدرة مرضية على التشغيل، يتم تخفيض إنتاجية polymer في المفاعل الأول وزيادتها في الثاني. وطبقاً لذلك يتم ضبط الضغط الجزئي للـ ethylene في كل من المفاعلين . reactor

إلا أن، كلاً من العمليتين المذكورتين في براءة الاختراع الأمريكية رقم ٦٢٢١٩٨٢ وبراءة الاختراع الأوروبية رقم ٥٠٣٧٩١ تؤدي إلى بوليمر نهائي ضعيف التجانس. في الحقيقة، في كل مفاعل لإجراء العمليات المتسلسلة المذكورة ينتج بوليمر مختلف في الوزن الجزيئي

والتركيبية الكيميائية وشكل البلورات، بحيث يُظهر polymer النهائي تجانس حقيقي، ناتج عن توزيع وقت البقاء. بناءً على وقت بقاء جزيئات بوليمر polymer particles في تسلسل المفاعلات reactors ، فإن جزيئات بوليمر polymer particles تظهر لب أكبر أو أصغر مكوناً من polyethylene ذو الوزن الجزيئي المنخفض نسبياً وجزء خارجي أكبر أو أصغر مكوناً من polyethylene ذو الوزن الجزيئي العالي نسبياً (أو العكس). تجانس المواد المستخدمة في الصب في القوالب بالنفخ مهم جداً، وبصفة خاصة بالنسبة للأغشية، وتشكيل الأنابيب pipes بالبتق، التي يؤدي وجود كميات ولو ضئيلة من المواد غير المتجانسة فيها إلى وجود جزيئات غير ملتحمة (عيون السمكة fish-eyes).

يوجد تحسين تم إدخاله على الفن السابق في التطبيقات التي تسبق براءة الاختراع الأوروبية رقم ١٠١٢١٩٥ - ب ، حيث تم فيها وصف عملية بلمرة في الطور الغازي gas-phase . يتم تنفيذ العملية في منطقتين للبلمرة بينهما اتصال بيني، حيث يحدث فيها، أن جزيئات بوليمر polymer particles المتنامية والمتدفقة من خلال منطقة بلمرة polymerization zone أولى (الوصلة الصاعدة riser ) تحت ظروف تمييع سريعة، تغادر الوصلة الصاعدة riser المذكور وتدخل إلى منطقة بلمرة polymerization zone ثانية (الوصلة الهابطة downcomer ) حيث تتدفق من خلالها في شكل متكث بفعل الجاذبية الأرضية وتغادر الوصلة الهابطة downcomer المذكور وتدخل مرة ثانية إلى الوصلة الصاعدة riser ، وهذا يحقق دورات للـ polymer بين منطقتي البلمرة. تعمل كمية من الغاز بتركيبية مختلفة عن الموجود في الوصلة الصاعدة riser يتم إدخالها إلى الوصلة الهابطة downcomer ، كحاجز لمخلوط الغاز القادم من الوصلة الصاعدة riser . عن طريق الضبط السليم لظروف البلمرة في منطقتي البلمرة المذكورتين، يمكن إنتاج مجال واسع من polymers ذات التوزيع ثنائي التنوع، يكون بها علاقة وثيقة بين أجزاء

polymer ذات الوزن الجزيئي المنخفض والأخرى ذات الوزن الجزيئي العالي، بحيث يكون من ١٩٩٥

الممكن تحقيق زيادة في MWD، بينما تحدث في نفس الوقت زيادة في مستوى تجانس polymer النهائي.

على الرغم من ذلك، فإن الكشف الموجود في براءة الاختراع الأوروبية رقم ١٠١٢١٩٥ - ب لا يعلمنا كيفية الحصول على بوليمر عالي الكثافة (HDPE) مناسب لإنتاج أصناف ذات مقاومة عالية للإجهاد والتشقق. عن طريق التوضيح بمثال، فإن الـ HDPE المناسب لإنتاج الأنابيب pipes يتمتع بتوزيع يضم عدد كبير من الوزن الجزيئي، يكون فيه الجزء ذو الوزن الجزيئي المنخفض هو ethylene polymer متجانس ذو تكوّن عالي للبلورات والجزء ذو الوزن الجزيئي العالي يكون معدلاً عن طريق (s) comonomer. ولهذا، فإن عملية البلمرة polymerization يجب أن تنفذ بطريقة تحقق تضمين (s) monomer في الجزء ذو الوزن الجزيئي العالي فقط.

١٠ polymers التي تتمتع بهذه المواصفات لا يمكن الحصول عليها طبقاً لبراءة الاختراع الأوروبية رقم ١٠١٢١٩٥ - ب، حيث يتم تغذية comonomer إلى الوصلة الهابطة downcomer، الذي يتم فيه إنتاج polymer ذو الوزن الجزيئي العالي، والذي يدخل حتماً إلى الوصلة الصاعدة riser، حيث يتم فيه إنتاج polymer ذو الوزن الجزيئي المنخفض. تبعاً لذلك، فإنه من الممكن أن يتم إنتاج بوليمر متجانس ذو وزن جزيئي منخفض وتكوّن عالي للبلورات في الوصلة الصاعدة riser. طبقاً لما سبق، توجد حاجة لتعديل عملية البلمرة polymerization المذكورة في براءة الاختراع الأوروبية رقم ١٠١٢١٩٥ - ب ليتمكن تحضير HDPE ذو توزيع يضم عدد كبير من الوزن الجزيئي، يتغلب على عيوب التجانس الضئيل لـ ethylene polymers باستخدام عمليات الطور الغازي gas-phase المعروفة في الفن، كما تم شرحها من قبل.

## وصف عام للاختراع

الآن، تم اكتشاف عملية لتحضير polyethylene ذو وزن جزيئي واسع عن طريق polymerizing ethylene في وجود محفز بلمرة، تتضمن العملية الخطوات الآتية، بأى ترتيب تبادلي:

أ) polymerizing ethylene ، اختيارياً سوياً مع واحد أو أكثر من مونومرات أوليفين المشتركة  $\alpha$ -olefin comonomers بها من ٣ إلى ١٢ ذرة كربون. في مفاعل يعمل في الطور الغازي gas-phase في وجود hydrogen ؛

ب) بلمرة مشتركة copolymerizing ethylene للـ ethylene مع واحد أو أكثر من مونومرات أوليفين المشتركة  $\alpha$ -olefin comonomers بها من ٣ إلى ١٢ ذرة كربون في مفاعل آخر يعمل في الطور الغازي gas-phase في وجود كمية من hydrogen أقل من الخطوة أ).

حيث تتدفق جزيئات polymers المتنامية في واحد على الأقل من المفاعلين المذكورين اللذين يعملان في الطور الغازي gas-phase لأعلى من خلال منطقة بلمرة polymerization zone أولى ( وصله صاعده riser ) تحت ظروف تمييع أو نقل سريعة، وتغادر الوصلة الصاعدة riser المذكور وتدخل إلى منطقة بلمرة polymerization zone ثانية ( وصله هابطه downcomer ) تتدفق من خلالها لأسفل تحت تأثير الجاذبية الأرضية، وتغادر الوصلة الهابطة downcomer وتدخل مرة أخرى إلى الوصلة الصاعدة riser ، وهذا يحقق دوران للـ polymer بين منطقتي البلمرة polymerization المذكورتين.



العملية طبقاً للاختراع الحالى تسمح بالحصول من الخطوة أ) على ethylene polymer ذو وزن جزيئى أقل من ethylene copolymer الذى يتم الحصول عليه من الخطوة ب). بصفة خاصة، يتضمن polymer النهائى ethylene polymer المتكون من الخطوة أ) والذى به تكون بلورات crystallinity عالية وله وزن جزيئى منخفض نسبياً ويختلط اختلاطاً وثيقاً مع ethylene copolymer ذو الوزن الجزيئى العالى الناتج من خطوة ب). تسمح عملية البلمرة polymerization المذكورة في الإختراع الحالى بارتباط كمية زائدة من comonomer مع جزء polymer ذو الوزن الجزيئى العالى فقط، وهذا يؤدي إلى الحصول على ethylene polymers ذات خواص ميكانيكية محسنة ومقاومة محسنة للإجهاد والتشقق بصفة خاصة. تم توضيح ميزة أخرى للعملية المذكورة في الاختراع الحالى وهى أنه يمكن تحقيق تحكم أكثر تأثيراً في توزيع الوزن الجزيئى.

١٠

يمكن تقدير مقاومة الاجهاد والتشقق لـ ethylene polymers التي تم الحصول عليها باستخدام العملية المذكورة في الإختراع الحالى عن طريق إجراء اختبار الاستطالة نتيجة التعرض المستمر للضغط والحرارة العالية ذو التلمة كاملاً (FNCT). يستخدم هذا الاختبار بصفة أساسية في أوروبا في إجراءات تحضير الراتينج لأغراض التطوير. اعتماداً على ظروف الاختبار المختارة، يمكن تقليل وقت التمزق بالنسبة لطرق اختبار أخرى، يمكن الحصول على مثل تلك المعلومة في وقت قصير بالنسبة للمواد عالية المقاومة.

١٥

الجهاز الذى يجرى به الاختبار بسيط، لكونه التجهيزة العادية لاختبار الشد والاستطالة. يتم غمر عينة من polymer في ماء أو محلول محدد خافض للتوتر السطحي عند درجة حرارة ٨٠° أو ٩٥° م. يتم عمل تلمتات في هذه العينة على جوانبها الأربعة بحيث تكون عمودية على اتجاه الإجهاد ويتم تطبيق ثقل ثابت على العينة. يتم تسجيل وقت التمزق كدالة في الإجهاد المطبق.

٢٠

تظهر ethylene polymers التي يتم الحصول عليها بالطريقة المذكورة في الاختراع الحالي قيم كبيرة لوقت التمزق، حيث أنه توجد كمية كبيرة من comonomer مرتبطة مع جزء ethylene polymer ذو الوزن الجزيئي المنخفض.

٥ طبقاً للاختراع الحالي، يمكن الحصول على الخواص الطبيعية- الميكانيكية المذكورة سابقاً عن طريق تنفيذ عملية بلمرة polymerizing ethylene في مفاعلين يعملان في الطور الغازي gas-phase موصلين على التوالي وبينهما اتصال بيني. تم وصف هذه المفاعلات reactors في براءة الاختراع الأوروبية رقم ١٠١٢١٩٥ - ب وتتصف بوجود منطقتين للبلمرة متصلتين فيما بينهما، حيث يحدث فيها تدفق لجزيئات بوليمر polymer particles تحت ظروف تجميع مختلفة وتركيبات مختلفة لمواد التفاعل.

١٠ في منطقة البلمرة الأولى first polymerization zone (الوصلة الصاعدة riser) يتم تهيئة ظروف تجميع سريعة عن طريق التغذية بمخلوط غازي يتضمن واحد أو أكثر من مركبات  $\alpha$  - olefins بسرعة أعلى من سرعة انتقال جزيئات polymer. يفضل أن تكون سرعة المخلوط الغازي المذكور تتراوح من ٠,٥ إلى ١٥ م/ث. المصطلحان "سرعة الانتقال" و"ظروف تجميع سريعة" معروفان جيداً في الفن؛ من أجل الإطلاع على تعريف هذين المصطلحين راجع مثلاً ١٥

"D. Geldart, Gas Fluidisation Technology, page 155 et seq., J. Wiley & Sons Ltd., 1986

• في منطقة البلمرة polymerization الثانية (الوصلة الهابطة downcomer)، تتدفق جزيئات بوليمر polymer particles تحت تأثير الجاذبية الأرضية في شكل متكثف، بحيث يتم الوصول إلى قيم عالية من الكثافة للمادة الصلبة (كتلة polymer بالنسبة لحجم المفاعل reactor)، تقترب من كثافة كتلة polymer. بعبارة أخرى، يتدفق ٢٠

polymer رأسياً لأسفل من خلال الوصلة الهابطة downcomer في شكل دفق من سداة (نظام الدفق لمادة معبأة)، بحيث تتخلل كميات صغيرة فقط من الغاز بين جزيئات polymer .

طبقةً لنموذج أول من الاختراع الحالي، يتم استخدام تسلسل من مفاعلين يعملان في الطور الغازي gas-phase لهما نفس التركيب المذكور عاليه. هذا يعنى أنه في كل من مفاعلي الطور الغازي gas-phase المذكورين، تتدفق جزيئات بوليمر polymer particles المتنامية لأعلى من خلال " وصله صاعده riser " تحت ظروف تمييع سريع أو ظروف انتقال، مغادرة الوصلة الصاعدة riser المذكور وتدخل إلى " وصله هابطه downcomer " حيث تتدفق من خلاله لأسفل بفعل الجاذبية الأرضية، وتغادر الوصلة الهابطة downcomer المذكور وتدخل مرة أخرى إلى الوصلة الصاعدة riser .

• طبقاً لنموذج ثانى من الاختراع الحالي، يتم تنفيذ خطوة البلمرة polymerization أ) فى مفاعل به طبقة تمييع فى الطور الغازي gas-phase .

يفضل أن يتم تنفيذ بلمرة polymerizing ethylene لإنتاج ethylene polymer ذو وزن جزيئى منخفض نسبياً (الخطوة أ) عند بداية البلمرة المشتركة copolymerization للـ ethylene مع  $\alpha$ -olefinic comonomer لإنتاج ethylene polymer مشترك ذو وزن جزيئى كبير (الخطوة ب). لهذا الغرض، فى الخطوة أ) يتم التغذية بمخلوط غازى يتضمن ethylene و hydrogen وغاز خامل Inert gases إلى مفاعل الطور الغازي gas-phase الأول. يتم تنفيذ عملية البلمرة polymerization فى وجود محفز ذو نشاط عالى من نوع Ziegler-Natta أو metallocene . يفضل، ألا يتم التغذية بأى comonomer إلى مفاعل الطور الغازي gas-phase الأول المذكور وأن يتم الحصول على ethylene polymer متجانس ذو تكون بلورى عالى من الخطوة أ). إلا

أنه، قد يتم التغذية بكمية ضئيلة من comonomer بشرط أن درجة البلمرة المشتركة copolymerization في الخطوة أ) تكون محدودة بحيث تكون كثافة ethylene polymer الذي يتم الحصول عليه من الخطوة أ) لا تقل عن ٠,٩٥٥ كجم/ديسيمتر<sup>٣</sup>، يفضل ألا تقل عن ٠,٩٦٠ كجم/ديسم<sup>٣</sup>، وإلا فإن الاختلاف المطلوب بين polymer ذو الوزن الجزيئي المنخفض نسبياً الناتج من الخطوة أ) و polymer ذو الوزن الجزيئي العالى نسبياً الناتج من الخطوة ب) لن يتحقق.

يتم التغذية بـ hydrogen بكمية تعتمد على نظام المحفز catalyst system و، على أية حال، تتناسب الحصول من الخطوة أ) على ethylene polymer ذو متوسط وزن جزيئي يتراوح من ٢٠,٠٠٠ و ٦٠,٠٠٠ جم/مول ومعدل تدفق المنصهر (ASTMD1238)MIE، تحت ظرف ١٠ درجة حرارة ١٩٠ م مئوية/ ٢,١٦ كجم) بمعدل يتراوح من ١٠ إلى ٤٠٠ جم/ ١٠ دقائق، يفضل من ١٠٠ إلى ٢٠٠ جم/ ١٠ دقائق.

معدل تدفق المنصهر، والذي يشار إليه بشكل عام بمعامل الانصهار MI، هو مؤشر عكسي للوزن الجزيئي للـ polymer . بعبارة أخرى، يشير معامل إنصهار منخفض إلى وزن جزيئي كبير للـ polyethylene ، والعكس صحيح. لكي نحصل على معدل الـ MIE المذكور عالياً، من الخطوة أ) يجب أن تتراوح النسبة الجزيئية للـ ethylene / hydrogen من ٠,٥ إلى ٥، يفضل من ١ إلى ٣، وأن يكون ethylene monomer موجوداً بنسبة تتراوح من ٥ إلى ٥٠٪ من الحجم، يفضل من ٥ إلى ٣٠٪ من الحجم، على أساس الحجم الكلي للغاز الموجود في مفاعل البلمرة polymerization reactor الأول.

النسبة المتبقية من مخلوط التغذية تتمثل في الغازات الخاملة وواحد أو أكثر من مركبات :

٢٠ .  $\alpha$ - C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> olefin comonomers

إذا تم اختيار أى غاز خامل Inert gases ، الذى هو ضرورى لتثبيت الحرارة المتولدة في مفاعل البلمرة، بشكل تقليدى من nitrogen أو hydrocarbons مشبعة، فإن gas propane يكون الأكثر تفضيلاً من بينها.

يتم اختيار درجة حرارة التشغيل في المفاعل reactor المذكور في الخطوة أ) بحيث تتراوح من ٥٠ إلى ١٢٠ درجة مئوية، يفضل من ٨٠ إلى ١٠٠ مئوية بينما يتراوح ضغط التشغيل من ٠,٥ إلى ١٠ ميجا باسكال، يفضل من ٢ إلى ٣,٥ ميجا باسكال.

يمثل ethylene polymer الذى يتم الحصول عليه من الخطوة أ) من ٤٠ إلى ٦٥٪ من الوزن، يفضل من ٤٥ إلى ٥٥٪ من وزن ethylene polymer الكلى الناتج من العملية بالكامل بمعنى، العملية التي تتم في كل من المفاعل reactor الأول والمفاعل reactor الثانى المتصلين على التوالى.

يتم إمرار ethylene polymer الناتج من الخطوة أ) والغاز المتخلل بين جزيئاته، بعد ذلك من خلال مادة صلبة/ غاز كخطوة للفصل، لكي نتجنب دخول المخروط الغازى القادم من مفاعل البلمرة polymerization reactor الأول إلى المفاعل reactor المذكور في الخطوة ب) (مفاعل البلمرة polymerization reactor الثانى الذى يعمل في الطور الغازى gas-phase). يمكن إعادة إمرار المخروط الغازى المذكور للخلف ليُدخل إلى مفاعل البلمرة polymerization reactor الأول، بينما يتم تغذية ethylene polymer المنفصل إلى المفاعل reactor المذكور في الخطوة ب). منطقة اتصال الوصلة الهابطة downcomer مع الوصلة الصاعدة riser تعتبر نقطة مناسبة لتغذية polymer إلى المفاعل reactor الثانى، حيث يكون عندها تركيز المادة الصلبة منخفضاً، بحيث لا تتأثر ظروف التدفق سلباً.

• تتراوح حرارة التشغيل في الخطوة ب) من ٦٥ م° إلى ٩٥ م° ، ويتراوح الضغط من ١,٥ إلى ٤ ميغا باسكال. يخصص المفاعل reactor الثانى الذى يعمل فى الطور الغازى gas-phase لإنتاج ethylene copolymer ذو وزن جزيئى عالى نسبياً عن طريق بلمرة مشتركة للـ copolymerizing ethylene مع  $\alpha$  - olefinic monomer يحتوى على من ٣ إلى ١٢ ذرة كربون. أضيف إلى ذلك، لزيادة توزيع الوزن الجزيئى لـ ethylene polymer النهائى، فإنه يمكن تشغيل المفاعل reactor المذكور فى الخطوة ب) بطريقة تقليدية عن طريق تهيئة ظروف مختلفة لتركيز مركبات monomers و hydrogen داخل الوصلة الصاعدة riser والوصلة الهابطة downcomer .

لتحقيق هذا الغرض، فى الخطوة ب) يمكن منع مخلوط الغاز الذى يتخلل جزيئات بوليمر polymer particles والقادم من الوصلة الصاعدة riser ، جزئياً أو كلياً من دخول الوصلة الهابطة downcomer ، بحيث نحصل على منطقتين بكل منهما تركيبة غاز مختلفة. يمكن أن يتحقق هذا عن طريق التغذية بغاز و/أو مخلوط سائل إلى الوصلة الهابطة downcomer من خلال خط يتواجد عند نقطة مناسبة فى الوصلة الهابطة downcomer ، يفضل أن يتواجد فى الجزء العلوى منه. يجب أن يكون لكل من الغاز المذكور و/أو مخلوط السائل تركيبة مناسبة، تختلف عن المخلوط الغازى الموجود فى الوصلة الصاعدة riser . يمكن تنظيم تدفق الغاز المذكور و/أو مخلوط السائل بحيث يتولد تدفق لأعلى للغاز فى عكس اتجاه تدفق جزيئات polymer ، وبصفة خاصة عند أعلاه، ويعمل كحاجز لمخلوط الغاز المتخلل بين جزيئات polymer particles والقادمة من الوصلة الصاعدة riser . على وجه الخصوص، من المفيد تغذية مخلوط ذو محتوى منخفض من hydrogen لإنتاج جزء polymer ذو الوزن الجزيئى الأعلى فى الوصلة الهابطة downcomer . يمكن التغذية بواحد أو أكثر من مركبات comonomer إلى الوصلة الهابطة downcomer المذكور فى الخطوة ب)، اختياريأ مع ١٩٩

ethylene أو propane أو أى غازات خاملة inert gases أخرى. قد يتم اختيار comonomer من بين:

1-butene, 1-pentene, 1-hexene, 4-methyl-1-pentene, 1-heptene and 1-octene . يفضل أن

يتم اختيار comonomer من :

1-butene, 1-hexene and 1-octene, more preferably the co- monomer is 1-hexene. ٥

تتراوح النسبة الجزيئية للـ ethylene / hydrogen فى الوصلة الهابطة downcomer المذكور فى الخطوة ب) من ٠,٠٠٥ إلى ٠,٠٢، ويتراوح تركيز ethylene من ١ إلى ٢٠٪، يفضل من ٣ إلى ١٠٪ من الحجم، ويتراوح تركيز comonomer من ٠,٣ إلى ٥٪ من الحجم، على أساس الحجم الكلى للغاز الموجود فى الوصلة الهابطة downcomer المذكور. الجزء الباقى من الحجم يكون propane أو غازات خاملة inert gases مشابهة. حيث أنه يوجد تركيز جزيئى منخفض جداً من hydrogen فى الوصلة الهابطة downcomer ، فإنه باستخدام العملية المذكورة فى الاختراع الحالى يمكن ربط كمية عالية نسبياً من polymer المشترك مع جزء polyethylene ذو الوزن الجزيئى الكبير. ١٠

جزيئات بوليمر polymer particles القادمة من الوصلة الهابطة downcomer يعاد إدخالها مرة أخرى فى الوصلة الصاعدة riser المذكور فى الخطوة ب). بما أن جزيئات بوليمر polymer particles تظل فى تفاعل مستمر وحيث أنه لا يتم التغذية بمزيد من comonomer إلى الوصلة الصاعدة riser ، فإن تركيز monomers المذكور يهبط إلى معدل يتراوح من ٠,١ إلى ٣٪ من الحجم، على أساس الحجم الكلى للغاز الموجود فى الوصلة الصاعدة riser المذكور. فى التطبيق العملى، يتم التحكم فى محتوى comonomer من أجل الحصول على

الكثافة المطلوبة للـ polyethylene النهائى. فى الوصلة الصاعدة riser المذكور فى الخطوة ١٩٩٥ ٢٠

ب)، تكون النسبة الجزيئية للـ ethylene / hydrogen في مدى يتراوح من ٠,٠٥ إلى ٠,٣، ويتراوح تركيز ethylene من ٥ إلى ١٥٪ من الحجم على أساس الحجم الكلي للغاز الموجود في الوصلة الصاعدة riser المذكور. الجزء المتبقى من الحجم يكون propane أو غازات خاملة inert gases أخرى.

• في المفاعل reactor المذكور في الخطوة ب) يتم إنتاج جزء polymer ذو الوزن الجزيئي العالي نسبياً: يتراوح متوسط الوزن الجزيئي من ١٠٠٠٠٠٠ إلى ٦٠٠٠٠٠٠ جم/مول، يفضل أن يكون من ٣٠٠٠٠٠٠ إلى ٦٠٠٠٠٠٠ جم/مول.

طبقةً لما تم وصفه، عاليه يتواجد في المفاعل reactor المذكور في الخطوة ب) تركيبتين مختلفتين، بحيث يمكن الحصول على أجزاء بوليمر ذات وزن جزيئي عالي نسبياً وأجزاء ذات وزن جزيئي عالي جداً.

• يتم تفريغ polymer النهائي، من خلال خط يتواجد في الجزء السفلي من الوصلة الهابطة downcomer في المفاعل reactor الثاني، وهو نتاج عملية البلمرة polymerization في المفاعلين المذكورين في الخطوة أ) والخطوة ب). طبقاً لذلك، تسمح عملية البلمرة polymerization المذكورة في الإختراع بالحصول على ethylene polymer يتمتع بتوزيع ثلاثي الأنواع على الأقل للوزن الجزيئي: يضم أوزان جزيئية منخفضة نسبياً وعالية نسبياً وأوزان جزيئية عالية جداً، يتم الحصول عليها من المفاعل reactor المذكور في الخطوة أ)، في الوصلة الصاعدة riser المذكور في الخطوة ب) وفي الوصلة الهابطة downcomer المذكور في الخطوة ب)، على الترتيب.



- طبقاً لنموذج آخر في الإختراع، من الممكن إجراء عملية البلمرة polymerization بحيث يتم تشغيل المفاعل reactor المذكور في الخطوة أ) أيضاً عن طريق تهيئة ظروف مختلفة لتركيز مركبات comonomer و hydrogen داخل الوصلة الصاعدة riser والوصلة الهابطة downcomer . ولهذا، يكون من الممكن تغذية الوصلة الهابطة downcomer المذكور في الخطوة أ) بغاز و/أو سائل له تركيبة مختلفة عن تركيبة مخلوط الغاز الموجود في الوصلة الصاعدة riser . بطريقة مفيدة، يمكن تغذية مخلوط ذو محتوى منخفض نسبياً من hydrogen إلى الجزء العلوى من الوصلة الهابطة downcomer المذكور، لإنتاج ethylene polymer ذو متوسط وزن جزيئى أعلى من الناتج من الوصلة الصاعدة riser . في هذه الحالة، ينتج عن الخطوة أ) polyethylene ثنائى الأنواع بحيث يتمتع polymer النهائى بتوزيع رباعى الأنواع للوزن الجزيئى MWD على الأقل.

- يتصف polyethylene الذى يتم الحصول عليه باستخدام العملية المذكورة في الإختراع بمعامل الانصهار MIF (ASTM D 1238)، في ظرف درجة حرارة ١٩٠ °م / ٢١,٦) بمعدل من ٥ إلى ٤٠ جم/ ١٠ دقائق، يفضل أن تكون من ١٠ إلى ١٥ جم/ ١٠ دقائق، ومعامل انصهار MIP (ASTMD 1238، ١٩٠ °م / ٥) بمعدل يتراوح من ٠,١ إلى ١٠ جم/ ١٠ دقائق، يفضل من ٠,١٥ إلى ٠,٦ جم/ ١٠ دقائق، بحيث تكون النسبة MIP/MIF تتراوح من ٢٠ إلى ٥٠، يفضل أن تكون من ٢٥ إلى ٤٠. كما هو معروف، فإن أى مدى مماثل للنسبة MIP/MIF يعتبر مؤشراً على بوليمر ذو توزيع يضم عدد كبير من الوزن الجزيئى. بشكل مثالى، فإن polyethylene النهائى يكون له كثافة عالية، تتراوح من ٠,٩٣٥ و ٠,٩٥٥ كجم/ديسم<sup>٣</sup>، يفضل أن تكون من ٠,٩٤٥ إلى ٠,٩٥٢ كجم/ديسم<sup>٣</sup>.

سيتم الآن وصف العملية المذكورة في الاختراع الحالي بالتفصيل بالاستعانة بالأشكال والرسومات المرفقة، وهي توضيحية فقط، وليست محددة لمنظور العملية المراد حمايتها.

### شرح مختصر للرسومات

شكل رقم ١ : يوضح النموذج الأول للاختراع الحالي .

شكل رقم ٢ : يوضح النموذج الثاني للاختراع الحالي .

### الوصف التفصيلي

يوضح شكل رقم ١، النموذج الأول للاختراع الحالي، حيث يحتوي المفاعل reactor ان اللذان يعملان في الطور الغازي gas-phase المذكوران في الخطوة (أ) والخطوة (ب) على مناطق بلمرة بينها اتصال بيني. أضيف إلى ذلك، يتم تنفيذ الخطوة (أ)، كما تم ذكرها من قبل، قبل الخطوة (ب).

يتضمن المفاعل reactor الأول (الخطوة أ) وصله صاعده riser (١) و وصله هابطه downcomer (٢)، تتدفق فيهما جزيئات polymer ، على الترتيب، لأعلى تحت ظروف تمييع سريع على طول اتجاه السهم (١٤) ولأسفل تحت تأثير الجاذبية الأرضية على طول اتجاه السهم (١٥). يوجد اتصال بيني مناسب بين الوصلة الصاعدة riser (١) و الوصلة الهابطة downcomer (٢) من خلال الوصلات sections (٣) و (٥).

في المفاعل reactor الأول المذكور، يتم بلمرة polymerizing ethylene في وجود hydrogen لإنتاج ethylene polymer متجانس ذو وزن جزيئي منخفض نسبياً. لتحقيق هذا الغرض، يتم تغذية مخلوط غازي يحتوي على ethylene و hydrogen و propane إلى المفاعل reactor الأول المذكور من خلال خط واحد أو أكثر (١٣)، موضوع بشكل مناسب عند أي نقطة من نظام إعادة التغذية طبقاً لما هو معلوم لكل من له خبرة في الفن. كما يتم التغذية أيضاً بمخلوط

من تركيبة مناسبة تتضمن ethylene أو propane (أو أى غاز خامل Inert gases آخر) ويتم التغذية بـ hydrogen أيضاً إلى الوصلة الهابطة downcomer (٢) من خلال واحد أو أكثر من الخطوط (١٨)، بحيث يمكن التحكم بشكل أفضل في تركيبة مواد التفاعل. يتم تنفيذ عملية البلمرة polymerization في وجود نظام محفز catalyst system عالى النشاط من نوع Ziegler-Natta أو metallocene . يتم التغذية بمكونات المحفز المختلفة من خلال الخط (١٢) إلى الوصلة الصاعدة riser (١) عند جزئه السفلى. بعد مرورها خلال الوصلة الصاعدة riser (١)، تغادر جزيئات بوليمر polymer particles والمخلوط الغازى الوصلة الصاعدة riser (١) وتنتقل إلى منطقة فصل المادة الصلبة/ الغاز رقم (٤). يمكن أن تتم عملية فصل المادة الصلبة/ الغاز باستخدام طرق فصل تقليدية مثل، كمثال، فاصل طرد مركزى (فرازة cyclone) من النوع المحورى axial أو الحلزوني spiral أو اللولبي helical أو المماسى tangential.

من منطقة الفصل (٤)، يدخل polymer إلى الوصلة الهابطة downcomer (٢). يغادر المخلوط الغازى منطقة الفصل (٤) ويعاد مرة أخرى ليدخل إلى الوصلة الصاعدة riser (١) عن طريق خط إعادة التغذية recycle line (٦)، المزود بوسيلة للضغط (٧) والتبريد (٨).

جزء المخلوط الغازى المغادر من منطقة الفصل (٤) يمكن أن ينتقل، بعد أن يتم ضغطه وتبريده، إلى وصلة التوصيل البينى connecting section (٥) عبر الخط line (٩) ليخدم نقل polymer من الوصلة الهابطة downcomer (٢) إلى الوصلة الصاعدة riser (١)، وإلى قاع الوصلة الصاعدة riser (١) من خلال الخط (١٠) لتهيئة ظروف التميع السريع في الوصلة الصاعدة riser (١).

يتم تفرغ polymer الذى تم الحصول عليه من الخطوة أ) من الجزء السفلى من الوصلة الهابطة

downcomer (٢) ويغذى من خلال الخط (١١) إلى فاصل المادة الصلبة/ الغاز ١٩، من أجل

تجنب دخول المخلوط الغازى القادم من مفاعل البلمرة polymerization reactor الأول إلى المفاعل reactor المذكور في الخطوة ب). يتم تغذية عكسية بالمخلوط الغازى إلى خط إعادة التغذية recycle line (٦) من خلال الخط (٢٠)، بينما يتم تغذية ethylene polymer الذى تم فصله إلى المفاعل reactor الثانى.

٥ يتضمن المفاعل reactor الثانى: وصله صاعده riser (1) و وصله هابطه downcomer (2)؛ تتدفق فيهما جزيئات polymer ، على الترتيب، لأعلى تحت ظروف التميع السريع على طول اتجاه السهم (١٤) ولأسفل تحت تأثير الجاذبية الأرضية على طول اتجاه السهم (١٥). يتم عمل توصيل بينى مناسب بين منطقتى البلمرة polymerization (١) و (٢) عن طريق الوصلات sections (٣) و (٥).

١٠ يتم تغذية ethylene polymer الخارج من فاصل الغاز /gas separator /المادة الصلبة solid (١٩) من خلال الخط (٢١) إلى وصلة الربط (٥) للمفاعل الثانى الذى يعمل في الطور الغازى gas-phase .

١٥ في المفاعل reactor الثانى الذى يعمل في الطور الغازى gas-phase المذكور تحدث بلمرة مشتركة للـ copolymerizing ethylene ethylene مع comonomer في وجود propane و hydrogen لإنتاج ethylene polymer مشترك ذو وزن جزيئى عالى نسبياً. يتم تغذية مخلوط غازى يحتوى على ethylene و hydrogen و propane إلى المفاعل reactor الثانى الذى يعمل في الطور الغازى gas-phase المذكور من واحد أو أكثر من الخطوط (١٣)، الموجودة بشكل مناسب عند أى نقطة من خط إعادة التغذية recycle line (٦) طبقاً لما هو معلوم لكل من له خبرة في الفن. أضيف إلى ذلك، يتم تغذية مخلوط غازى ذو تركيبة مناسبة من ethylene

و comonomer إلى الوصلة الهابطة downcomer (٢) من خلال واحد أو أكثر من الخطوط (٢٩)، بحيث يمكن تحقيق تحكم أفضل في تركيبة مواد التفاعل في المنطقة المذكورة.

بطريقة مماثلة لما يحدث في المفاعل reactor الأول، فإن جزيئات بوليمر polymer particles المتنامية والمخلوط الغازي تغادر الوصلة الصاعدة riser (١) وتنتقل إلى منطقة فصل المادة الصلبة/الغاز (٤).

من منطقة الفصل (٤)، يدخل polymer إلى الوصلة الهابطة downcomer (٢)، بينما يتم تجميع المخلوط الغازي خلال الخط (٦) ويتم ضغطه بوسائل الضغط compression means (٧) ويتوزع إلى قسمين. القسم الأول من المخلوط الغازي المذكور يتم إرساله إلى المكثف condenser (٢٢) من خلال الخط (٢٨)، بينما يتم تبريده إلى درجة حرارة يمكن عندها للمونومرات والغاز الخامل الاختياري أن تتكثف جزئياً. القسم الثاني من المخلوط الغازي المذكور يتم تبريده باستخدام وسيلة التبريد cooling mean (٨) ومن ثم يتم تغذيته إلى منطقة الوصل connection zone (٥) من خلال الخط (٩) وإلى قاع الوصلة الصاعدة riser (١) من خلال الخط (١٠). يتم وضع وعاء فاصل vessel (٢٤) عند مخرج المكثف condenser (٢٢). المخلوط الغازي الذي تم فصله والمخصَّب بـ hydrogen يعاد التغذية به مرة أخرى من خلال الخط (٢٦) إلى خط إعادة التغذية recycle line (٦). على العكس من ذلك، يتم تغذية السائل المنفصل إلى الوصلة الهابطة downcomer (٢) من خلال الخط (٢٧). يمكن تغذية السائل المذكور إلى الوصلة الهابطة downcomer (٢) المذكور بفعل الجاذبية الأرضية عن طريق وضع الوعاء vessel (٢٤) على ارتفاع مناسب أو عن طريق أى وسيلة مناسبة، مثل مضخة pump (٢٥).

يمكن التغذية بالمكونات المحتم تواجدها في الوصلة الهابطة downcomer (٢) بالكميات المذكورة من قبل وهى في الحالة السائلة إلى الوعاء (٢٤) عبر الخط (٢٣).

يتم وضع الخط (٢٧) للتغذية بالسائل في الجزء العلوى من الوصلة الهابطة downcomer (٢) وحيث يقوم بمنع الغاز القادم من الوصلة الصاعدة riser (١) جزئياً أو كلياً من الدخول إلى الوصلة الهابطة downcomer (٢)، بحيث يمكن الحصول على منطقتين مختلفتين للتركيبه الغازية.

يتم تفريغ ethylene polymer الناتج من خطوتى البلمرة polymerization (أ و ب) عبر الخط (١١) يوضح الشكل رقم ٢ نموذج ثانى للإختراع الحالى يتضمن: طبقة متميعة (٣١) لجزيئات بوليمر polymer particles المتنامية، و لوح تمييع fluidization plate (٣٢) ومنطقة تقليل السرعة velocity reduction zone (٣٣). بصفة عامة تكون منطقة تقليل السرعة velocity reduction zone ذات قطر أكبر من قطر الجزء الذى به الطبقة المتميعة fluidized bed من المفاعل reactor. ينتقل الدفق الغازى gaseous stream المغادر من أعلى منطقة تقليل السرعة velocity reduction zone (٣٣) عبر خط إعادة التغذية recycle line (٣٥) إلى ضاغط (٣٧) وبعد ذلك إلى مغير حرارى (٣٨). يتم تجهيز خط إعادة التغذية recycle line (٣٥) بخط (٣٦) للتغذية بالـ ethylene و hydrogen والغازات الخاملة و، بشكل اختياري، بمركبات comonomer. أثناء مروره من خلال المغير الحرارى، يحدث تبريد للدفق الغازى ومن ثم يتم تغذيته إلى أسفل المفاعل reactor (٣٠) المحتوى على الطبقة المتميعة fluidized bed. بهذه الطريقة، فإن الغاز المتدفق لأعلى يحافظ باستمرار على أن تظل طبقة جزيئات بوليمر polymer particles (٣١) في الحالة المتميعة fluidization conditions.

بصفة عامة، يتم تغذية محتويات المحفز المختلفة إلى المفاعل reactor من خلال خط (٣٤) الذى يفضل وضعه في الجزء السفلى من الطبقة المتميعة fluidized bed (٣١).

يتم تفريغ polymer الذى يتم الحصول عليه من الخطوة أ) من الجزء السفلى من الطبقة المتميعة fluidized bed (٣١) وتغذيته عبر الخط (٣٩) إلى فاصل المادة الصلبة/ الغاز ١٩، لتجنب دخول المخلوط الغازى القادم من مفاعل البلمرة polymerization reactor الأول إلى المفاعل reactor المذكور في الخطوة ب). يتم تغذية المخلوط الغازى المذكور عكسياً إلى خط إعادة التغذية recycle line (٣٥) من خلال الخط (٢٠)، بينما يتم تغذية ethylene polymer الذى تم فصله عبر الخط (٢١) إلى المفاعل reactor المذكور في الخطوة ب)، الذى له نفس التركيب الذى تم وصفه بالفعل في الشكل رقم ١.

١٠ يمكن تنفيذ عملية البلمرة polymerization المذكورة في الإختراع الحالى في وجود نظام محفز catalyst system عالى النشاط من النوع Ziegler-Natta أو metallocene .

يحتوى نظام المحفز Ziegler-Natta catalyst system على المحفزات catalyst التى يتم الحصول عليها من تفاعل مركب معدن إنتقالى من المجموعات من ٤ إلى ١٠ من الجدول الدورى للعناصر (الترميز الجديد) مع مركب معدنى عضوى من المجموعة ١ أو ٢ أو ١٣ من الجدول الدورى للعناصر. بصفة خاصة، يمكن اختيار مركب المعدن الانتقالى من بين Ti و V و Zr و Cr و Hf. المركبات المفضلة هى التى لها الصيغة  $Ti(OR)_n Xy-n$  حيث تتراوح n فيها من صفر إلى y، حيث y هى تكافؤ titanium ؛ X هى halogen و R هى مجموعة hydrocarbon بها من ١ إلى ١٠ ذرة كربون أو مجموعة COR. يفضل من بينهم مركبات titanium بشكل خاص التى بها رابطة  $-Ti$  halogen واحدة على الأقل مثل مركبات titaniumtetrahalides أو

مركبات halogenalcoholates . titanium المركبات المحددة المفضلة هي  $TiCl_4$  ،  $TiCl_3$  ،  
 $Ti(OBU)_3Cl$  ،  $Ti(OBu)_2Cl_2$  ،  $Ti(OBu)Cl_3$  ،  $Ti(OBu)_4$ .

المركبات المعدنية العضوية المفضلة هي مركبات Al العضوية وبصفة خاصة مركبات Al-alkyl . يفضل اختيار مركب Al-alkyl من بين مركبات trialkyl aluminum مثل، كمثال:

triethylaluminum, triisobutylaluminum, tri-n-butylaluminum, tri-n-hexylaluminum, tri-n-octylaluminum

من الممكن أيضاً استخدام مركبات alkylaluminum halides ، أو alkylaluminum hydrides أو alkylaluminum sesquichlorides مثل  $AlEt_2Cl$  و  $Al_2Et_3Cl_3$  بشكل اختياري في مخلوط مع مركبات trialkyl aluminum المذكورة.

مركبات ZN ذات الناتج العالي المناسب بشكل خاص هي تلك التي يتم فيها إسناد مركب titanium على magnesium halide في صورة نشطة، يفضل أن يكون  $MgCl_2$  في صورة نشطة. كما أنه يمكن اختيار المركبات المانحة للإلكترون داخلياً من بين مركبات esters و ethers و amines و ketones . بصفة خاصة، فإنه يفضل استخدام المركبات التي تنتمي إلى مركبات 1,3- diethers و phthalates و benzoates و succinates .

يمكن إدخال تحسينات أخرى عن طريق استخدام، بالإضافة إلى مانح الإلكترون الموجود في المركب الصلب، مانح إلكترون خارجي (ED) يضاف إلى مركب المحفز المشترك catalyst component من aluminium alkyl أو إلى مفاعل البلمرة polymerization reactor . يمكن أن يتم اختيار المركبات المانحة للإلكترون الخارجية من بين مركبات alcohols و glycols و esters و ketones و amines و amides و nitriles و alkoxy silanes و ethers .



المركبات المانحة للإلكترون (ED) يمكن استخدامها بمفردها أو في مخلوط مع بعضها البعض. يفضل أن يتم اختيار المركبات المانحة للإلكترون من بين مركبات aliphatic ethers و esters و alkoxy silanes .

مركبات ethers المفضلة هي مركبات C<sub>20</sub>-C<sub>2</sub> aliphatic ethers وبشكل خاص مركبات ethers الحلقية التي يفضل أن تحتوي على عدد من ٣ إلى ٥ ذرة كربون، مثل astetrahydrofurane (THF) و dioxane .

مركبات esters المفضلة هي مركبات alkyl esters من C<sub>20</sub>-C<sub>1</sub> aliphatic carboxylic acids وبشكل خاص مركبات C<sub>8</sub>-C<sub>1</sub> alkyl esters من أحماض الكربوكسيليك الأحادية الأليفاتية aliphatic mono carboxylic acids مثل ethylacetate و methyl formiate و ethylformiate و methylacetate و i-propylacetate و propylacetate و n-butylacetate و i-butylacetate .

مركبات alk-oxysilanes المفضلة هي مركبات بالصيغة  $R^1_a R^2_b Si(OR^3)_c$  حيث a و b هي عدد من صفر إلى ٢ و C هي من ١ إلى ٣ والمجموع C+b+a هو ٤؛ و R<sup>1</sup>، R<sup>2</sup>، R<sup>3</sup> هي مجموعات alkyl أو cycloalkyl أو aryl ذات عدد من ١ إلى ١٨ ذرة كربون. يفضل بشكل خاص أن تكون هي مركبات silicon التي تكون فيها a هي ١ و b هي ١ و C هي ٢ ويتم اختيار واحد على الأقل من R و R<sup>2</sup> من بين مجموعات alkyl متشعبة أو cycloalkyl أو aryl ذات عدد من ٣ إلى ١٠ ذرة كربون وتكون R<sup>3</sup> هي مجموعة C<sub>10</sub>-C<sub>1</sub> alkyl ، وبصفة خاصة methyl . أمثلة لمثل مركبات silicon هي methylcyclohexyldimethoxysilane ،

، methyl-t-butyl dimethoxysilane ، diphenyldimethoxysilane

dicyclopentyl dimethoxysilane . أضف إلى ذلك، يفضل أيضاً مركبات silicon التي فيها a

هي صفر و C هي ٣ و R<sup>2</sup> هي مجموعة alkyl متشعبة أو مجموعة cycloalkyl و R<sup>3</sup> هي methyl

. أمثلة لمثل مركبات silicon هذه هي: cyclohexyltrimethoxysilane ، t-  
butyltrimethoxysilane و thexyltrimethoxysilane .

لوحظ أنه عندما يتم إضافة المركبات ED المذكورة عاليه، كمادة تفاعل منتجة حديثاً، مباشرةً إلى عملية البلمرة المشتركة copolymerization المذكورة في الخطوة ب)، تتحقق أفضل النتائج التي تتعلق بالخواص الميكانيكية ethylene polymers التي يتم الحصول عليها من العملية المذكورة في الإختراع. بصفة خاصة، يجب أن تكون كمية المركب ED المستخدمة في الخطوة ب) وتلك المستخدمة في الخطوة أ). يفضل أن تكون النسبة في الوزن بين كمية مركب ED المستخدمة في الخطوة ب) وتلك المستخدمة في الخطوة أ) ٢ أو أكثر. المركب ED المفضل هو THF.

١٠ المحفزات catalyst المذكورة عاليه تظهر أيضاً، بالإضافة إلى فعاليتها العالية في عملية البلمرة polymerization، خواص سطح جيدة تجعلها مناسبة بشكل خاص للاستخدام في عملية البلمرة polymerization في الطور الغازي gas-phase المذكورة في الإختراع.

يمكن أيضاً استخدام أنظمة المحفز التي أساسها الـ metallocene في العملية المذكورة في الإختراع الحالي وتتضمن:-

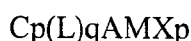
١٥ (i) مركب معدن انتقالي واحد على الأقل يحتوى على رابطة n واحدة على الأقل

(ii) مركب alumoxanes واحد على الأقل أو أى مركب قادر على تكوين cation (أيون

سلبى) من alkyl metallocene ؛ و

(iii) مركب ألومنيوم عضوى organo-aluminum اختياري.

النوع المفضل للمركب المعدني الذي يحتوي على رابطة n واحدة على الأقل هي مركبات metallocene المنتمية إلى الصيغة (١):



حيث فيها:-

- ٥ M هي معدن انتقالي ينتمي إلى المجموعة ٤ أو ٥ أو إلى مجموعات lanthanide و actinide من الجدول الدوري للعناصر؛ يفضل أن تكون M هي zirconium أو titanium أو hafnium ؛ مواد الاستبدال X، التي تشبه أو تختلف عن بعضها البعض، هي كواشف sigma ذات أيون موجب واحد (أنيون) monoanionic يتم اختيارها من المجموعة المكونة من hydrogen و halogen و R<sup>6</sup> و OR<sup>6</sup> و OCOR<sup>6</sup> و SR<sup>6</sup> و NR<sup>6</sup><sub>2</sub>، RP<sup>6</sup><sub>2</sub>، حيث R<sup>6</sup> هي مجموعة hydrocarbon تحتوي على من ١ إلى ٤٠ ذرة كربون، يفضل، أن يتم اختيار X من بين المجموعة المكونة من -Cl، -Br، -Me، -Et، -n-Bu، -Sec-Bu، -Ph، -Bz، -CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>، -، OEt، -OPr، -OBU، -OBz و -NMe<sub>2</sub>؛

P هي عدد يساوي حالة الأكسدة للمعدن M مطروحاً منه ٢،

N هي صفر أو ١، عندما تكون n هي صفر فإن القنطرة L لا تكون موجودة؛

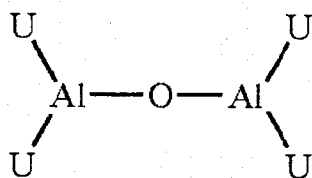
- ١٥ L هي شق hydrocarbon ثنائي التكافؤ يحتوي على عدد من ١ إلى ٤٠ ذرة كربون، ويحتوي بشكل اختياري على عدد يصل إلى ٥ ذرات silicon، يربط بقنطرة بين Cp و A، يفضل أن تكون L هي المجموعة ثنائية التكافؤ (ZR<sup>7</sup>)<sub>n</sub>؛ حيث Z هي C، Si ومجموعات الـ R<sup>7</sup>، التي تشبه أو تختلف عن بعضها البعض، تكون hydrogen أو مجموعة hydrocarbon تحتوي على

عدد من ١ إلى ٤٠ ذرة كربون؛ الأفضل أن يتم اختيار L من بين  $\text{Si(CH}_3)_2$  أو  $\text{SiPh}_2$  أو  $\text{SiPhMe}$  أو  $\text{SiMe(SiMe}_3)$  أو  $\text{CH}_2$  أو  $(\text{CH}_2)_2$  أو  $(\text{CH}_2)_3$  أو  $\text{C(CH}_3)_2$ ؛

CP هي مجموعة cyclopentadienyl يوجد أو لا يوجد بها استبدال، تتكثف بشكل اختياري إلى واحدة أو أكثر من الحلقات العطرية aromatic rings أو المشبعة أو غير المشبعة أو التي يوجد أو لا يوجد بها استبدال؛

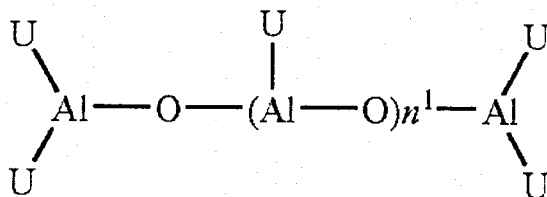
A لها نفس معنى CP أو شق من  $\text{NR}^7$ ، -O، S حيث  $\text{R}^7$  هي مجموعة hydrocarbon تحتوي على عدد من ١ إلى ٤٠ ذرة كربون.

مركبات alumoxanes المستخدمة المستخدمة والمذكورة في ب) تعتبر مركبات حلقية أو متشعبة أو خطية تحتوي على مجموعة واحدة على الأقل من النوع:-



١٠

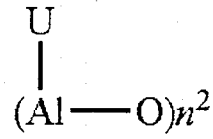
حيث مواد الاستبدال، المتشابهة أو المختلفة، هي كما تم تعريفها من قبل. وخصوصاً، مركبات alumoxanes التي بالصيغة:-



يمكن استخدامها في حالة المركبات الخطية، حيث  $n^1$  فيها هي صفر أو عدد من ١ إلى ٤٠

١٥ وحيث مواد الاستبدال U، المتشابهة أو المختلفة، هي ذرات hydrogen أو ذرات halogen أو ١٩٩٥

مجموعات alkyl C<sub>20</sub>-C<sub>1</sub> أو cycloalkyl -C<sub>20</sub>-C<sub>3</sub> أو aryl -C<sub>20</sub>-C<sub>6</sub> أو aryl alkyl C<sub>20</sub>- C<sub>7</sub> أو germanium atoms أو silicon atoms ، تحتوي بشكل اختياري على ذرات silicon أو germanium atoms ، بشرط أن تكون مادة استبدال U واحدة على الأقل ليست halogen ، وز التي تتراوح من صفر إلى ١ ، تكون رقم غير عددي (كسر)؛ أو مركبات alumoxanes بالصيغة:



يمكن أن تستخدم في حالة المركبات الخطية، حيث  $n^2$  فيها هي عدد من ٢ إلى ٤٠ ومواد الاستبدال U كما تم تعريفها من قبل.

١٠ ethylene polymers التي يتم الحصول عليها من العملية المذكورة في الاختراع الحالية تصلح لتحضير منتجات كثيرة ومتنوعة، حيث أنها تحقق تعادل ممتاز بين الخواص الميكانيكية وخواص التشغيل. بصفة خاصة، يكون لها مستوى رائع من التجانس في نفس الوقت مع قيم عالية لمقاومة الإجهاد والتشقق؛ أضف إلى ذلك، زيادة توزيع الوزن الجزيئي يساعد في تحقيق إمكانية جيدة للتشغيل وخواص تدفق محسنة واستجابة محسنة للقص. في منظور هذه الخواص، فإنه يمكن صب مركبات ethylene polymer التي يتم الحصول عليها من هذا الاختراع الحالي في قوالب لانتاج عناصر أو تشكيلها عن طريق البثق والنفخ إلى أغشية أو تشكيلها عن طريق البثق إلى أنابيب.

تطبيق ذو أفضلية خاصة هو تحضير أنابيب قادرة على تحمل الضغط العالي. إنه من التقليدي التعبير عن أداء أنابيب الـ polyethylene (أو أي لدينة حرارية أخرى) تحت الإجهاد عن طريق

الإجهاد الحلقي الذي يتوقع فيه لأي أنبوبة مصنوعة من polyethylene (أو أي لدينة حرارية

أخرى) أن تكون قادرة على التحمل لمدة خمسون عاماً تحت درجة حرارة الجو التي تصل إلى 20° مئوية، باستخدام الماء كوسط وظروف اختبار محيطية (ISO/TR9080:1992). يمكن باستخدام العملية التي تم وصفها في هذا الطلب من قبل، الحصول على أنابيب من نوع PE80 و PE100، أي، أنابيب مصنوعة من الـ polyethylene يمكنها التحمل لمدة ٥٠ عاماً تحت درجة حرارة جوية ٢٠° م وضغط قيمته ٨ و ١٠ ميغا باسكال، على الترتيب. ٥

سيتم الآن وصف العملية المذكورة في الإختراع بمزيد من التفصيل بالاستعانة بالأمثلة الآتية وهي لا يمكن اعتبارها بأي حال من الأحوال محددة للهدف من الإختراع.

الأمثلة:-

وصف الأمثلة:-

١٠ الخواص المنصوص عليها تم تحديدها طبقاً للطرق الآتية:

معامل الانصهار (MIE)E: ASTM-D1238 الظرف ١٩٠ / ٢,١٦.

معامل الانصهار (MIF)F: ASTM-D1238 الظرف ١٩٠ / ٢,١٦.

معامل الانصهار (MIP)P: ASTM-D1238 الظرف ١٩٠ / ٥.

نسبة الدرجات (P/F): النسبة بين معامل الانصهار F ومعامل الانصهار P.

١٥ الكثافة: ASTM-D792

وحدات مرونة الانثناء (MEF): تم إجراء الاختبارات طبقاً لـ ASTM-D-790.

اللزوجة الذاتية (I.V): في tetrahydronaphtalene عند درجة حرارة ١٣٥°.

مقاومة الإجهاد والتشقق طبقاً لاختبار الاستطالة ذو التلمات الكامل (FNCT): تم عمل تلمات في عينة بوليمر (قضيبي صغير أبعاده ١٠ × ١٠ × ١٠٠ مم) على جوانبها الأربع باتجاه عمودي على اتجاه الاجهاد، ثم تم غمرها في محلول مائي من ARCOPAL (٢٪ لكل مول) عند درجة حرارة ٩٥°. تم تطبيق حمل دائم مقداره ٤,٥ ميغا باسكال على طول العينة لتحديد وقت التمزق.

٥. الأمثلة من ١ إلى ٣:-

تحضير المحفز الصلب:

تم إجراء عملية البلمرة polymerization في وجود محفز من نوع Ziegler-Natta يتضمن محفز صلب تم تحضيره بالطريقة التي تم وصفها في براءة الإختراع الأوروبية رقم ٥٤١٧٦٠ في صفحة ٧، الأسطر من ١ إلى ١٦.

١٠. تراهي إيثيل ألومنيوم (TEAL) كمحفز مشترك، و methylcyclohexyldimethoxysilane كمانح للإلكترون، تلاصقا مع محتوى المحفز الصلب العلوي طبقاً للمعلومات الموضحة في مثال رقم ١ في براءة الإختراع الأوروبية رقم ٥٤١٧٦٠ في الأسطر من ٢٥ إلى ٢٩ النسبة الجزيئية Ti/TEAL كانت ١٠٠.

التجهيز للعملية:-

١٥. في الأمثلة من ١ إلى ٣، تم تنفيذ العملية المذكورة في الإختراع تحت ظروف دائمة في مصنع يتضمن مفاعلين متصلين على التوالي يعملان في الطور الغازي gas-phase، كما تم توضيحه في المثال رقم ١.

مثال رقم ١

تم تغذية المحفز، الذي تم بلمرته مبدئياً باستخدام propylene ، عبر الخط ١٢ إلى مفاعل البلمرة polymerization reactor الذي يعمل في الطور الغازي gas-phase الأول الموصوف في شكل ١. تم بلمرة polymerizing ethylene في المفاعل reactor الأول باستخدام  $H_2$  كمنظم للوزن الجزيئي وفي وجود propane كمخفف حامل. تم تحديد كميات ethylene و hydrogen و propane في الجدول رقم ١. لم يتم التغذية بأي comonomer إلى المفاعل reactor الأول.

مواد التشغيل من propane و ethylene و hydrogen كمنظم للوزن الجزيئي تم تغذيتها عبر الخط ١٣. أيضاً، تم تغذية ethylene و hydrogen مباشرة إلى الوصلة الهابطة downcomer (٢) عبر الخط (١٨).

١٠ تم تحليل خواص polyethylene resin الذي تم تحضيره في المفاعل reactor الأول. من الجدول ١، يتضح أن polyethylene resin له معامل انصهار MIE حوالي ١٢٠ جم/ ١٠ دقائق، وهذا يمثل وزن جزيئي منخفض نسبياً للـ polymer وكثافة عالية نسبياً مقدارها ٠,٩٦٨ كجم/ديسم<sup>٣</sup>. أنتج المفاعل reactor الأول حوالي ٤٥٪ من الوزن (الوزن المنفصل٪) من الكمية الكلية من polyethylene resin النهائي الناتج عن المفاعلين reactor الأول والثاني. تم تنفيذ ١٥ عملية البلمرة polymerization عند درجة حرارة حوالي ٩٠ °م وعند ضغط حوالي ٣ ميغا باسكال.

كان يتم تفريغ polymer الذي يتم الحصول عليه من المفاعل reactor الأول باستمرار عبر الخط 11، ويتم فصله عن الغاز في وحدة فصل المادة الصلبة/ الغاز ١٩، ويعاد تغذيته إلى جزء الوصلة (٥) في المفاعل reactor الثاني الذي يعمل في الطور الغازي gas-phase عبر الخط ٢٠. (٢١). تم تشغيل المفاعل reactor الثاني تحت ظروف بلمرة من درجة حرارة أقل، حيث كانت ١٩٩٥



حوالي ٧٥ مئوية وتحت ضغط أقل، حوالي ٢,١ ميغا باسكال، من تلك الظروف المستخدمة في المفاعل reactor الأول.

تم إدخال 1-hexene إلى المفاعل reactor الثاني، comonomer، بالكمية المحددة في الجدول ٢. تم تغذية مواد التشغيل من propane و ethylene و hydrogen من خلال الخط ١٣ إلى نظام إعادة التغذية، بينما تم تغذية 1-hexene و ethylene مباشرة إلى الوصلة الهابطة downcomer (٢) من خلال الخط ٢٩.

لكي نزيد من توزيع الوزن الجزيئي لـ ethylene polymer النهائي، تم تشغيل المفاعل reactor الثاني عن طريق تهيئة ظروف مختلفة لتركيز مركبات monomers و hydrogen داخل الوصلة الصاعدة riser والوصلة الهابطة downcomer. وهذا قد تحقق عن طريق التغذية عبر الخط (٢٧) بدفق سائل (حاجز في الحالة السائلة) إلى الجزء العلوي من الوصلة الهابطة downcomer (٢).

هذا الدفق السائل المذكور له تركيبة مختلفة عن تلك التي لمخلوط الغاز الموجود في الوصلة الصاعدة riser. التركيزات المختلفة المذكورة لمركبات monomers و hydrogen داخل الوصلة الصاعدة riser والوصلة الهابطة downcomer في المفاعل reactor الثاني تم الإشارة إليها في الجدول رقم ٢، بينما تم الإشارة إلى تركيبة الحاجز السائل في الجدول رقم ٣.

الدفق السائل في الخط (٢٧) يأتي من خطوة التكثيف في المكثف condenser (٢٢)، تحت ظروف تشغيل من درجة حرارة ٥٠ م<sup>°</sup> و ضغط ٢,١ ميغا باسكال، حيث يتم في هذه الخطوة تبريد جزء دفق إعادة التغذية وتكثيفه جزئياً. يمكن تخصيص الدفق السائل (٢٧) في 1-hexene عن طريق التغذية به من خلال الخط (٢٣).

كان يتم تفريغ مستمر للـ polymer النهائي عبر الخط ١١.

نتج عن عملية البلمرة polymerization في المفاعل reactor الثاني أجزاء polyethylene ذات وزن جزيئي كبير نسبياً. تم تحديد خواص المنتج النهائي في جدول ٥.

يمكن أن نرى أن معامل انصهار المنتج النهائي قد انخفض مقارنةً بـ ethylene resin الناتج من المفاعل reactor الأول، مظهراً التكوين ذو الوزن الجزيئي العالي لأجزاء polymer في المفاعل reactor الثاني. في نفس الوقت، يتمتع polymer الذي تم الحصول عليه بتوزيع يضم عدد كبير من الوزن الجزيئي كما يدل على ذلك نسبة MIP/MIF التي تساوي ٢٥,٧. بعد ذلك، أخذ الناتج النهائي شكل قضيب صغير (أبعاده ١٠ × ١٠ × ١٠٠ مم) تم تعريضه لاختبار الاستطالة ذو الثلثة كامل (FNCT) تحت حمل (ثقل) مقداره ٤,٥ ميغا باسكال ودرجة حرارة ٩٥°. فشلت العينة في الاختبار بعد ١٣٠ ساعة، وهذا يظهر مقاومة عالية للإجهاد والتشقق.

المثالين ٢ و ٣:-

تم إجراء العملية المذكورة في الاختراع باتباع نفس خطوات التجهيز واستخدام نفس محفز البلمرة كما في مثال رقم ١.

كانت كميات ethylene و propane في المفاعل reactor رقم ١ مختلفة عن الكميات المستخدمة في المثال ١ وتم إنتاج كمية أكبر من polyethylene resin (نسبة المادة المنفصلة %). تم توضيح ظروف التشغيل المستخدمة في المفاعل reactor الأول في جدول رقم ١.

تم زيادة كمية 1-hexene comonomer التي تم التزويد بها إلى وصله هابطه downcomer المفاعل reactor الثاني زيادة طفيفة مقارنة بالكمية المستخدمة في مثال رقم ١. تم توضيح

ظروف التشغيل المستخدمة في المفاعل reactor الثانى في الجدول رقم ٢ وتم توضيح تركيبة طبقة الدفع الحاجزة في الجدول رقم (٣).

تم توضيح خواص polymer النهائى في الجدول رقم ٥. polyethylene resin الذى تم الحصول عليه أخذ شكل قضيب صغير (أبعاده  $10 \times 10 \times 100$  مم) تم تعريضه إلى اختبار إستطالة ذو التلثة كامل (FNCT) كما في المثال رقم ١. فشلت العينة في الاختبار بعد حوالى ٢٠٧ ساعة (في المثال رقم ٢) وبعد حوالى ١٤٠ ساعة (في المثال رقم ٣)، وهذا يظهر مقاومة عالية للإجهاد والتشقق.

مثال رقم ٤ (مقارن):-

تم استخدام جهاز يتضمن مفاعل بلمرة يعمل في الطور الغازى gas-phase واحد فقط به مناطق بلمرة متصلة بينياً فيما بينها. المفاعل reactor المذكور له نفس تركيب المفاعل reactor الثانى الذى يعمل في الطور الغازى gas-phase الموضح في الشكل رقم ١.

تم تغذية نفس المحفز المستخدم في المثال رقم ١ إلى وصله صاعده riser المفاعل reactor المذكور. تم الاحتفاظ بدرجة الحرارة في كل أرجاء المفاعل reactor عند حوالى ٩٠° والضغط عند حوالى ٣ ميجا باسكال.

١٥ لزيادة توزيع الوزن الجزيئى لethylene polymer النهائى، تم تشغيل المفاعل reactor الذى يعمل في الطور الغازى gas-phase المذكور عن طريق تهيئة ظروف مختلفة من تركيز المركبات monomers وhydrogen داخل الوصلة الصاعدة riser والوصلة الهابطة downcomer. وهذا قد تحقق عن طريق تغذية دفع سائل (حاجز سائل) إلى الجزء العلوى من الوصلة الهابطة downcomer. تم توضيح ظروف التشغيل المختلفة داخل الوصلة الصاعدة

riser والوصلة الهابطة downcomer ، وكذلك تركيبة الحاجز السائل في الجدول رقم ٤. تم توضيح خواص polymer النهائي في الجدول رقم ٥. polyethylene resin الذي تم الحصول عليه أخذ شكل قضيب صغير (أبعاده ١٠ × ١٠ × ١٠ مم) تم تعريضه إلى اختبار استتالة ذو الثلمات كامل (FNCT) كما في المثال رقم ١. فشلت العينة في الاختبار بعد ٦,١ ساعة فقط، وهذا يظهر مقاومة ضعيفة للإجهاد والتشقق.

الأمثلة من ٥ إلى ٧:-

تحضير المحفز الصلب:-

تم تحضير magnesium chloride ومركب إضافة كحول يحتوي على حوالي ٣ جزئيات كحول بإتباع الطريقة المذكورة في المثال رقم ٢ من براءة الاختراع الأمريكية رقم ٤٣٩٩٠٥٤ ، ولكن تم العمل عند ٢٠٠٠ لفة في الدقيقة (RPM) بدلاً من ١٠٠٠٠ لفة في الدقيقة.

تم تعريض مركب الإضافة إلى معالجة حرارية، تحت تدفق من nitrogen ، ودرجة حرارة تتراوح من ٥٠ إلى ١٥٠ حتى وصل وزن محتوي alcohols إلى ٢٥٪.

تم إدخال ٢٥٠ مل من  $TiCl_4$  إلى دورق مستدير ذو أربعة فوهات سعته ٥٠٠ مل وتم تنظيفه باستخدام nitrogen عند درجة حرارة صفر مئوية. بعد ذلك، وعند نفس درجة الحرارة، تم إضافة ١٧,٥ جم من مركب إضافة  $EtOH/MgCl_2$  كروي يحتوي على ٢٥٪ من وزنه ethanol ١٥ وتم تحضيره طبقاً لما تم وصفه من قبل، مع التقليب. تم زيادة درجة الحرارة إلى ١٣٠ م في ساعة واحدة وتم الاحتفاظ بها عند هذه الدرجة لمدة ٦٠ دقيقة. بعد ذلك، تم إيقاف التقليب، تم ترك الناتج الصلب ليستقر في الأسفل وتم سحب السائل الطافي فوقه.

تم غسل المادة الصلبة ٦ مرات باستخدام hexane لا مائي (١٠٠ × ٥ مل) عند درجة حرارة ٦٠ ومرة واحدة عند درجة حرارة ٢٥ مئوية. في النهاية، تم تجفيف المادة الصلبة تحت ضغط منخفض وتحليلها (Ti = ٤,٩٪ من الوزن؛ Mg = ١٩,٤٪ من الوزن). تم إدخال المادة الصلبة عن طريق الحقن إلى وعاء للتعقيم واستمر تقلبها عند درجة حرارة ٣٠ مئوية في hexane لا مائي (كان تركيز المادة الصلبة ٤٠ جم/لتر) في جو من nitrogen. تم معالجة المعلق بكمية من ١٠٪ من الوزن من محلول tri-ethyl-aluminium (TEA) في hexane لتحقيق نسبة TEA/المادة الصلبة = ٠,٥ وزن/وزن. تم التغذية ببطء بكمية من propylene مساوية لكمية المادة الصلبة الأصلية بمعدل مناسب بحيث يتم الاحتفاظ بدرجة الحرارة ثابتة عند ٣٠ بعد ٣٠ دقيقة تم إيقاف عملية البلمرة polymerization.

١٠ تم إدخال ٢٠٠ مل من hexane لا مائي و ١٠ جم من polymer الأولى الذي تم الحصول عليه كما تم وصفه من قبل إلى دورق مستدير ذو أربع فوهات سعته ٥٠٠ مل ومجهز بمقلّب ميكانيكي وتم تنظيفه باستخدام nitrogen، عند درجة حرارة الغرفة. عند نفس درجة الحرارة، ومع التقليب، تم إضافة كمية من ethylacetate (AcOEt)، كمانح داخلي، بالتنقيط لتحقيق نسبة جزيئية Ti / AcOEt مقدارها ٠,٨. تم رفع درجة الحرارة إلى ٥٠ م وتم تقلب المخلوط لمدة ٣ ساعات. بعد ذلك، تم إيقاف التقليب، تم السماح للنواتج الصلب بأن يستقر في الأسفل وتم سحب السائل الطافي فوقه.

تم غسل المادة الصلبة ٣ مرات باستخدام hexane لا مائي (١٠٠ × ٣ مل) عند درجة حرارة ٢٥ واستخلاصها وتجفيفها تحت ضغط منخفض.

### التجهيز للعملية:-

في الأمثلة من ٥ إلى ٧، تم تنفيذ العملية المذكورة في الإختراع تحت ظروف ثابتة في مصنع يتضمن مفاعل يحتوى على طبقة متميعة ومفاعل يعمل في الطور الغازى gas-phase به مناطق بلمرة بينها اتصال بينى، كما تم توضيحه في شكل رقم ٢.

### ٥ المثال رقم ٥

تم تغذية المحفز، الذى تم بلمرته مبدئياً، باستخدام propylene ، إلى المفاعل reactor الذى يحتوى على طبقة متميعة عبر الخط (٣٤). تم بلمرة ethylene polymerizing في المفاعل reactor المذكور باستخدام hydrogen في وجود propane كمخفف خامل وتم تحديد كميات ethylene و hydrogen و propane في الجدول رقم ١. لم يتم تغذية المفاعل reactor الأول بأى

### ١٠ . comonomer

تم التغذية بمواد التشغيل من propane و ethylene و hydrogen كمنظم للوزن الجزيئى عبر الخط .٣٦

تم تحليل خواص polyethylene resin الذى تم تحضيره في المفاعل reactor الأول. يتضح من الجدول رقم ١ أن polyethylene resin كان له معامل انصهار MIE حوالى ١٢٠ جم/ ١٠ دقائق، وهذا يمثل وزن جزيئى منخفض نسبياً للـ polymer وكثافة عالية نسبياً ٩٦٨١ كجم/ديسم<sup>٣</sup>.

أنتج المفاعل reactor الأول حوالى ٥٧% من الوزن (نسبة الوزن المنفصل %) من كمية راتينج polyethylene النهائى الكلية الناتجة من كل من المفاعلين reactor الأول والثانى. تم تنفيذ عملية البلمرة polymerization عند درجة حرارة حوالى ٨٠ و ضغط حوالى ٢,٤ ميغا باسكال. ١٩٩٥

كان يتم تفريغ كمية polymer التي يتم الحصول عليه باستمرار من المفاعل reactor الذى يحتوى على طبقة متميعة عبر الخط ٣٩، وبعد فصلها عن الغاز في فاصل المادة الصلبة/ الغاز (١٩)، وإدخالها إلى جزء الوصلة (٥) في المفاعل reactor الذى يعمل في الطور الغازى gas-phase الثانى عبر الخط (٢١). تم تشغيل المفاعل reactor الثانى تحت ظروف بلمرة من درجة حرارة حوالى ٨ م ، وضغط حوالى ٢,١ ميغا باسكال.

تم إدخال comonomer ، 1-hexene في المفاعل reactor الثانى للحصول على قيم التركيز المحددة في الجدول رقم ٢. تم تغذية مواد التشغيل من propane و ethylene و hydrogen من خلال الخط (١٣) إلى نظام إعادة التغذية، بينما تم تغذية 1-hexene و ethylene مباشرة إلى الوصلة الهابطة (٢) من خلال الخط ٢٩.

١٠ لزيادة توزيع الوزن الجزيئى لـ ethylene polymer النهائى، تم تشغيل المفاعل reactor الثانى عن طريق تهيئة ظروف مختلفة من تركيز مركبات monomers و hydrogen داخل الوصلة الصاعدة riser والوصلة الهابطة downcomer . وهذا قد تحقق عن طريق تغذية دفق سائل (حاجز سائل) عبر الخط (٢٧) إلى الجزء العلوى من الوصلة الهابطة downcomer (٢). هذا الدفق المذكور له تركيبة مختلفة عن مخلوط الغاز الموجود في الوصلة الصاعدة. تم توضيح التركيزات المختلفة لمركبات monomers و hydrogen داخل الوصلة الصاعدة والوصلة الهابطة في المفاعل reactor الثانى في الجدول رقم ٢. بينما تم توضيح تركيبة الحاجز السائل في الجدول رقم ٣.

١٥ دفق السائل في الخط (٢٨) يأتى من خطوة التكثيف في المكثف condenser ٢٢، عند ظروف تشغيل من درجة حرارة ٣٥ وضغط ٢,١ ميغا باسكال، حيث يتم فيه تبريد جزء من دفق إعادة

التغذية وتكثيفه جزئياً. يمكن أن يتم تخصيص دفع السائل (٢٧) في 1-hexene عن طريق التغذية به من خلال الخط (٢٣).

أيضاً، تم التغذية بنتراهدروفيوران (THF) عبر الخط (٢٣) إلى الوصلة الهابطة downcomer (٢) بنسبة وزن TEA/THF تساوي ٠,٠٢، حيث TEA هو tri-ethyl aluminum المستخدم في تنشيط المحفز. ٥

كان يتم تفريغ polymer النهائي بشكل مستمر عبر الخط (11).

نتج عن عملية البلمرة polymerization في المفاعل reactor الثاني أجزاء polyethylene ذات وزن جزيئي عالي نسبياً. تم تحديد خواص المنتج النهائي في الجدول رقم ٥.

يتضح من الجدول أن معامل انصهار المنتج النهائي قد تناقص مقارنة بـ ethylene resin الناتج من المفاعل reactor الأول، مظهراً تكون أجزاء ذات وزن جزيئي عالي في المفاعل reactor الثاني. في نفس الوقت، يتمتع polymer الذي تم الحصول عليه بتوزيع يضم عدد كبير من الوزن الجزيئي كما يدل على ذلك نسبة MIP/MIF التي تساوي ٣٤,٥. بعد ذلك، أخذ المنتج النهائي شكل قضيب صغير (أبعاده ١٠ × ١٠ × ١٠ مم) تم تعريضه لاختبار استطاله ذو التلمة كامل (FNCT) عند حمل ٤,٥ ميغا باسكال ودرجة حرارة ٩٥ °م .

١٥ فشلت العينة في الاختبار بعد حوالي ٣٠٨ ساعة، وهذا يظهر مقاومة عالية للإجهاد والتشقق.



مثال رقم ٦

تم تنفيذ العملية المذكورة في الاختراع باستخدام نفس الجهاز ومحفز البلمرة المستخدمان في المثال رقم ٥.

في المفاعل reactor الذى يحتوى على طبقة متميعة كانت كميات ethylene و propane مختلفة عن الكميات المستخدمة في المثال رقم ١. وتم إنتاج كمية أصغر من polyethylene resin (نسبة المادة التي تم فصلها %). تم توضيح ظروف التشغيل في المفاعل reactor الأول في الجدول رقم ١.

زادت كمية مونومر 1-hexene المشترك التي تم إدخالها إلى الوصلة الهابطة downcomer في المفاعل reactor الثانى زيادة طفيفة بالنسبة للكمية المذكورة في مثال رقم ٥، مما نتج عنه كثافة أقل قليلاً للنتاج النهائى. تم توضيح ظروف التشغيل في المفاعل reactor الثانى في الجدول رقم ٢ وتوضيح تركيبة الدفق الحاجز في جدول رقم ٣. تم تغذية THF عبر الخط (٢٣) إلى الوصلة الهابطة downcomer (٢) بنفس نسبة الأوزان المذكورة في مثال رقم ٥.

تم توضيح خواص polymer النهائى في الجدول رقم ٥. نتج تغير في الفصل وأوزان جزيئية مختلفة اختلافاً طفيفاً مع توزيع يضم عدد أقل نوعاً ما من الوزن، ودل على ذلك النسبة MIP/MIF التي تساوى ٢٧,٤. polyethylene resin الذى تم الحصول عليه أخذ شكل قضيبي صغير (أبعاده ١٠ × ١٠ × ١٠ مم) تعرض بعد ذلك لاختبار استطالة ذو التئمة كامل (FNCT) كما في الأمثلة السابقة. فشلت العينة في الاختبار بعد حوالى ٤٢٥ ساعة، وهذا يظهر مقاومة عالية جداً للإجهاد والتشقق.

مثال رقم ٧

تم تنفيذ العملية باستخدام نفس الجهاز ونفس محفز البلمرة المستخدمان في مثال رقم ٥.

في المفاعل reactor الذى يحتوى على طبقة متميعة كانت كميات ethylene و propane مشابهة للكميات المستخدمة في المثالين ٥ و ٦. الفصل في المنتج الذى حدث في المفاعل reactor الأول كان مشابهاً لذلك الذى حدث في المثال رقم ٦. تم توضيح ظروف التشغيل في المفاعل reactor الأول في الجدول رقم ١.

تم إدخال 1-butene بدلاً من 1-hexene comonomer في المفاعل reactor الثانى للحصول على قيم التركيز المحددة في الجدول رقم ٢. تم توضيح ظروف التشغيل في المفاعل reactor الثانى في الجدول رقم ٢ وتم توضيح تركيبة الدفق الحاجز في الجدول رقم ٣. تم تغذية THF عبر الخط ٢٣ إلى الوصلة الهابطة downcomer (٢) بنفس نسبة الوزن الموضحة في مثال رقم ٥. تم توضيح خواص polymer النهائى في الجدول رقم ٥. مرة أخرى، أخذ polyethylene الذى تم الحصول عليه شكل قضيب صغير (١٠ × ١٠ × ١٠٠ مم) تم تعريضه بعد ذلك لاختبار استتالة ذو الثلمة

كامل (FNCT) كما هو موضح في الأمثلة السابقة. فشلت العينة في الاختبار بعد حوالى ١٥٢ مما يشير إلى مقاومة عالية للإجهاد والتشقق.

جدول رقم ١- المفاعل reactor الأول

مثال رقم ٧	مثال رقم ٦	مثال رقم ٥	مثال رقم ٣	مثال رقم ٢	مثال رقم ١	
ظروف التشغيل						
١,٧	١,٧	١,٨	١,٦	١,٦	١,٦	H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> النسبة الجزيئية
١٤	١٤	١٣	١٤	١٤	١٢	%C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
٦٢	٦٢	٦٤	٦٣	٦٣	٦٨	%C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>
٨٠	٨٠	٨٠	٩٠	٩٠	٩٠	درجة الحرارة (مئوية)
٢,٤	٢,٤	٢,٤	٣,٠	٣,٠	٣,٠	الضغط (باسكال)
٤٩	٥٠	٥٧	٥١	٥٢	٤٥	الفصل (الوزن %)
خواص polymer						
١١٠	١٠٥	١٢٠	١٢٥	١١٥	١٢٠	MIE (جم / ١٠ دقائق)
٠,٩٦٨	٠,٩٦٨	٠,٩٦٨	٠,٩٦٨	٠,٩٦٧	٠,٩٦	الكثافة (كجم/ديسم <sup>٣</sup> )
٥	٧	١	٤	٨	٨٠	
٠,٧٢	٠,٧٣	٠,٧٠	٠,٧٠	٠,٧٥	٠,٧٣	I.V (جم / dL)

جدول رقم ٢ المفاعل reactor الثاني

مثال رقم ٧	مثال رقم ٦	مثال رقم ٥	مثال رقم ٣	مثال رقم ٢	مثال رقم ١	
ظروف التشغيل						
٠,٠٧	٠,٠٦	٠,٠٦	٠,١٢	٠,١	٠,١٢	H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> وصله صاعده riser
١٦	١٧	٢٠	١٤	١٦	١٤	%C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> وصله صاعده riser
٨٢	٨١	٨٧	٨٤	٨٢	٨٤	%C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> وصله صاعده riser
١,٤	-	-	-	-	-	%C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> وصله صاعده riser
-	١,١	١,٠	١,١	١,٤	١,٢	%C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> وصله صاعده riser
٠,٠٥	٠,٠٤	٠,٠٦	٠,٠٧	٠,٠ ٦	٠,٠٧	H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> وصله هابطه downcomer
٨	٥	٨	٨	٨	٧	%C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> وصله هابطه downcomer
٩١	٩٢	٩٠	٨٩	٨٨	٩٠	%C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> وصله هابطه downcomer
-	-	-	-	-	-	%C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> وصله هابطه downcomer
-	٢,١	١,٢	٢,٢	٢,٥	٢	%C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> وصله هابطه downcomer
٧٥	٨٠	٨٠	٧٥	٧٥	٧٥	درجة الحرارة (مئوية)
٢,١	٢,١	٢,١	٢,١	٢,١	٢,١	الضغط (باسكال)

جدول رقم ٣- الحاجز السائل

مثال	مثال رقم	مثال	مثال	مثال	مثال	
رقم ٧	٦	رقم ٥	رقم ٣	رقم ٢	رقم ١	
١٥٠	١٥٠	١٥٠	٢٠٠	٢٠٠	٢٠٠	التغذية بالحاجز (كجم/س)
٧	٦	٧	٤	٤	٤	%C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
٩١	٩١	٩٠	٩٢	٩٢	٩٢	%C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>
٢,٠	-	-	-	-	-	%C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>
-	٢,٧	٢,٦	٣,٢	٣,٥	٣	%C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>
٠,٠٧	٠,٠٦	٠,٠٨	٠,٠٤	٠,٠٣	٠,٠٤	%H <sub>2</sub>

جدول رقم ٤ تركيبة المثال رقم ٤

ظروف التشغيل	
١,٧	H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> وصله صاعده riser
١٦	%C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> وصله صاعده riser
٥٦	%C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> وصله صاعده riser
٠,٣	%C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> وصله صاعده riser
٠,٠٧	H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> وصله هابطه downcomer
٧	%C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> وصله هابطه downcomer
٩١	%C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> وصله هابطه downcomer
١,١	%C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> وصله هابطه downcomer
٩٠	درجة الحرارة (متوية)
٣,٠	الضغط (باسكال)
الحاجز السائل	
٢٢٠	التغذية بالحاجز (كجم/س)
٠,٢	%C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
٩٨	%C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>
١,٨	%C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>
٠,٠٠٥	%H <sub>2</sub>

جدول رقم ٥ - polymer النهائي

مثال رقم ٧	مثال رقم ٦	مثال رقم ٥	مثال رقم ٣	تركيبية المثال	مثال رقم ٢	مثال رقم ١	
٠,٣٣	٠,٣١	٠,٢٧	٠,٢٥	٠,٣٢	٠,٢٨	٠,٣٠	MIP جم/١٠ دقائق
١٠,٨	٨,٥	٩,٣	٧,٦	٩,٠	٨,٧	٧,٧	MIF جم/ ١٠ دقائق
٣٢,٧	٢٧,٤	٣٤,٥	٣٠,٤	٢٨,٠	٣١,١	٢٥,٧	MIF/MIP
٠,٩٤٨ ٤	٠,٩٥٠ ١	٠,٩٥٢ ٠	٠,٩٤٩ ٠	٠,٩٤٦ ٨	٠,٩٤٧ ٧	٠,٩٤٨ ٠	الكثافة (كجم/ ديسم <sup>٣</sup> )
٢,٩	٣,٠	٣,٢	٣,٣	٣,٠	٣,٢	٣,١	I.V (DI) (جم)
١٠٤٠	١٠٨٩	١٠٨٣	١٠٨٠	٩٤٠	١٠٣٢	١٠٤٢	MEF (ميغا باسكال)
١٥٢	٤٢٥	٣٠٨	١٤٠	٦,١	٢٠٧	١٣٠	زمن الفشل بالساعات اختبار الاستطالة درجة الحرارة ٩٠° م و ٤,٥ ميغا باسكال

### عناصر الحماية

- ١ -١ عملية لتحضير بولي إيثيلين polyethylene به عدد كبير من الأوزان الجزيئية عن
  - ٢ طريق بلمرة الإيثيلين polymerizing ethylene في وجود محفز بلمرة، تتضمن
  - ٣ العملية الخطوات الآتية بأى ترتيب تبادلي:
  - ٤ (أ) بلمرة الإيثيلين polymerizing ethylene، اختيارياً مع واحد أو أكثر من مركبات
  - ٥  $\alpha$  - olefinic comonomers يحتوى على عدد من ٣ إلى ١٢ من ذرات الكربون، في
  - ٦ مفاعل يعمل في الطور الغازى gas-phase في وجود hydrogen .
  - ٧ (ب) بلمرة مشتركة للإيثيلين copolymerizing ethylene مع واحد أو أكثر من
  - ٨ مركبات  $\alpha$  -olefinic comonomers به عدد من ٣ إلى ١٢ ذرة كربون في مفاعل
  - ٩ آخر يعمل في الطور الغازى gas-phase في وجود كمية من hydrogen أقل من الكمية
  - ١٠ المذكورة في الخطوة (أ)
  - ١١ حيث يحدث فيها أن جزيئات بوليمر polymer particles المتنامية في واحد على الأقل
  - ١٢ من المفاعلين reactor اللذين يعملان في الطور الغازى gas-phase تتدفق لأعلى
  - ١٣ خلال منطقة بلمرة polymerization zone أولى (وصلة صاعدة riser) تحت ظروف
  - ١٤ تميع سريع أو ظروف انتقال، وتغادر الوصلة الصاعدة riser المذكورة وتدخل إلى
  - ١٥ منطقة بلمرة polymerization zone ثانية (وصلة هابطة downcomer) حيث تتدفق
  - ١٦ من خلالها لأسفل تحت تأثير الجاذبية الأرضية وتغادر الوصلة الهابطة downcomer
  - ١٧ المذكورة ثم يعاد التغذية بها مرة أخرى إلى الوصلة الصاعدة riser ، وهكذا تحدث
  - ١٨ عملية دوران لل polymer بين منطقتي البلمرة polymerization المذكورتين.
- ١ -٢ العملية طبقاً لعنصر الحماية رقم ١، حيث يتم إجراء الخطوة (أ) فيها قبل
  - ٢ الخطوة (ب).

- ١ -٣- العملية طبقاً لأحد عنصرى الحماية ١ أو ٢، حيث تكون كثافة الإيثيلين ethylene  
٢ الذى يتم الحصول عليه من الخطوة أ) فيها أكبر من ٠,٩٥٥ كجم/ديسم<sup>٣</sup>.
- ١ -٤- العملية طبقاً لأى من عناصر الحماية من ١ إلى ٣، حيث يكون بوليمر الإيثيلين  
٢ ethylene polymer الذى يتم الحصول عليه من الخطوة أ) فيها معدل تدفق المنصهر  
٣ MIE يتراوح من ١٠ إلى ٤٠٠ جم/١٠ دقائق.
- ١ -٥- العملية طبقاً لعنصر الحماية رقم ٤، حيث يتراوح الـ MIE فيها من ١٠٠ إلى  
٢ ٢٠٠ جم/١٠ دقائق.
- ١ -٦- العملية طبقاً لأى من عناصر الحماية من ١ إلى ٥، حيث تتراوح النسبة الجزيئية  
٢ للـ ethylene / hydrogen في الخطوة أ) المذكورة فيها من ٠,٥ إلى ٥، وتتراوح  
٣ نسبة ethylene monomer من ٥ إلى ٥٠٪ من الحجم.
- ١ -٧- العملية طبقاً لأى من عناصر الحماية من ١ إلى ٦، حيث تختار درجة حرارة  
٢ التشغيل في الخطوة أ) المذكورة فيها في المدى من ٥٠ إلى ١٢٠ م°.
- ١ -٨- العملية طبقاً لأى من عناصر الحماية من ١ إلى ٧، حيث يتراوح ضغط التشغيل  
٢ في الخطوة أ) المذكورة فيها من ٠,٥ إلى ١٠ ميغا باسكال.
- ١ -٩- العملية طبقاً لعنصر الحماية رقم ١، حيث يتم تنفيذ الخطوة أ) المذكورة فيها في  
٢ مفاعل reactor يحتوى على طبقة متميعة fluidized bed.



- ١ ١٠- العملية طبقاً لعنصر الحماية رقم ١، حيث يتم تنفيذ الخطوة أ) والخطوة ب)
- ٢ المذكورتين فيها بالتسلسل في مفاعلين يعملان في الطور الغازي gas-phase حيث
- ٣ تتدفق جزيئات بوليمر polymer particles المتنامية فيهما لأعلى خلال وصلة صاعدة
- ٤ تحت ظروف تمييع سريع وتغادر الوصلة الصاعدة riser المذكورة وتدخل إلى وصلة
- ٥ هابطة حيث تتدفق من خلالها إلى أسفل تحت تأثير الجاذبية الأرضية وتغادر الوصلة
- ٦ الهابطة downcomer المذكورة ويعاد تغذيتها إلى الوصلة الصاعدة riser .
  
- ١ ١١- العملية طبقاً لأي من عناصر الحماية من ١ إلى ١٠، حيث يمثل بوليمر الإيثيلين
- ٢ ethylene polymer الذي يتم الحصول عليه من الخطوة أ) المذكورة فيها من ٤٠ إلى
- ٣ ٦٥٪ من وزن ethylene polymer الكلي المنتج من العملية بالكامل.
  
- ١ ١٢- العملية طبقاً لأي من عناصر الحماية من ١ إلى ١١، حيث يتم إمرار بوليمر
- ٢ الإيثيلين ethylene polymer والغاز المتخلل بين جزيئاته القادمين من الخطوة أ)
- ٣ المذكورة فيها، من خلال فاصل المادة الصلبة/ الغاز ويتم تغذية polymer الذي يتم
- ٤ فصله إلى المفاعل reactor المذكور في الخطوة ب).
  
- ١ ١٣- العملية طبقاً لأي من عناصر الحماية من ١ إلى ١٢، حيث تتراوح حرارة
- ٢ التشغيل في الخطوة ب) المذكورة فيها من ٦٥ إلى ٩٥ ° م .
  
- ١ ١٤- العملية طبقاً لأي من عناصر الحماية من ١ إلى ١٣، حيث يتراوح ضغط
- ٢ التشغيل في الخطوة ب) المذكورة فيها من ١,٥ إلى ٤ ميجا باسكال.

- ١ -١٥ العملية طبقاً لأي من عناصر الحماية من ١ إلى ١٤، حيث يتم اختيار
- ٢  $\alpha$  - olefin comonomer المذكور في الخطوة ب) من بين :
- ٣ 1-butene, 1-pentene, 1-hexene, 4-methyl-1-pentene, 1-heptene and 1-octene.
- ١ -١٦ العملية طبقاً لأي من عناصر الحماية من ١ إلى ١٥، حيث يتم تشغيل المفاعل
- ٢ reactor المذكور في الخطوة ب) عن طريق تهيئة ظروف مختلفة من تركيز مركبات
- ٣  $H_2$  monomers داخل الوصلة الصاعدة riser المذكورة والوصلة الهابطة
- ٤ downcomer المذكورة.
- ١ -١٧ العملية طبقاً لعنصر الحماية رقم ١٦، حيث يتم تحقيق الظروف المختلفة
- ٢ المذكورة فيها عن طريق التغذية بغاز و/أو مخلوط سائل إلى الوصلة الهابطة
- ٣ downcomer المذكورة، ويكون لكل من الغاز المذكور و/أو مخلوط السائل المذكور
- ٤ تركيبة مختلفة عن تلك التي لمخلوط الغاز الموجود في الوصلة الصاعدة riser
- ٥ المذكورة.
- ١ -١٨ العملية طبقاً لأي من عناصر الحماية من ١٦ إلى ١٧، حيث تكون النسبة
- ٢ الجزيئية للـ ethylene / hydrogen في الوصلة الهابطة downcomer المذكورة في
- ٣ الخطوة ب) في المدى من ٠,٠٠٥ إلى ٠,٢، بينما يتراوح تركيز ethylene من ١ إلى
- ٤ ٢٠٪ من الحجم.
- ١ -١٩ العملية طبقاً لأي من عناصر الحماية من ١٦ إلى ١٨، حيث يكون تركيز
- ٢ comonomer في الوصلة الهابطة downcomer المذكورة في الخطوة ب) من ٠,٣

- ٣ إلى ٥٪ من الحجم على أساس الحجم الكلي للغاز الموجود في الوصلة الهابطة
- ٤ downcomer المذكورة.
- ١ ٢٠- العملية طبقاً لأي من عناصر الحماية من ١٦ إلى ١٩، حيث تكون النسبة
- ٢ الجزيئية للـ ethylene / hydrogen في الوصلة الصاعدة riser المذكورة في الخطوة
- ٣ (ب) من ٠,٠٥ إلى ٠,٣ بينما يكون تركيز ethylene من ٥ إلى ١٥٪ من الحجم.
- ١ ٢١- العملية طبقاً لأي من عناصر الحماية من ١٦ إلى ٢٠، حيث يكون تركيز
- ٢ comonomer في الوصلة الصاعدة riser المذكورة في الخطوة (ب) من ٠,١ إلى ٣,٠٪
- ٣ من الحجم على أساس الحجم الكلي للغاز الموجود في الوصلة الصاعدة riser المذكورة.
- ١ ٢٢- العملية طبقاً لأي من عناصر الحماية من ١ إلى ٢١، حيث يتم الحصول
- ٢ بواسطتها على بوليمر الإيثيلين ethylene يتمتع بتوزيع ثلاثي الأنواع على الأقل
- ٣ للوزن الجزيئي.
- ١ ٢٣- العملية طبقاً لعنصر الحماية رقم ٢٢، حيث يكون لبوليمر الإيثيلين
- ٢ ethylene polymer المذكور فيها معامل تدفق المنصهر MIF يتراوح من ٥ إلى ٤٠ جم/
- ٣ ١٠ دقائق ومعامل تدفق المنصهر MIP يتراوح من ٠,١ إلى ١ جم/ ١٠ دقائق.
- ١ ٢٤- العملية طبقاً لأي من عناصر الحماية من ٢٢ إلى ٢٤، حيث تكون النسبة
- ٢ MIP/MIF فيها في المدى من ٢٠ إلى ٥٠.

- ١ - ٢٥- العملية طبقاً لأي من عناصر الحماية من ٢٢ إلى ٢٥، حيث تتراوح كثافة
- ٢ بوليمر الإيثيلين ethylene polymer المذكور فيها بين ٠,٩٣٥ و ٠,٩٥٥ كجم/ديسم<sup>٢</sup>

