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

[11] **رقم البراءة:** ٢١٧٥
[45] **تاريخ المنح:** ١٤٣٠/٠٢/١٢ هـ
الموافـــق: ٢٠٠٩/٠٢/٠٧ م

[12] براءة اختراع

[72] **اسم المخترع:** شاهرام ميهان، ولفانج جسـيلا، بيتـر كول، جاشيم ولف دورنج

[73] **مالك البراءة:** باسيل بوليوليفين جي ام بي اتش
عنوانه: بـروهلر ستـراسي ٦٠، ويسلينج ٥٠٣٨٩، المانيا
جنسيته: المانية

[74] **الوكيل:** ناصر علي كدسة

[21] **رقم الطلب:** ٠٤٢٥٠٢٧٦

[22] **تاريخ الإيداع:** ١٤٢٥/٠٧/٢١ هـ
الموافق: ٢٠٠٤/٠٩/٠٦ م

[30] **بيانات الأسبقية:**

٢٠٠٣/٠٩/٢٤م	المانيا	[DE]	١٠٣٤٤٥٠١,٣
٢٠٠٣/١٢/١٦م	امريكا	[US]	٦٠/٥٣٢,٤١١
٢٠٠٣/١٢/٢٢م	المانيا	[US]	١٠٣٦١١٥٦,٨

[51] **التصنيف الدولي(IPC[8]):** B01J 8/22, 19/18

[56] **المراجع:**
طلب بريطاني ١٤٨٢١٤٨ ١٩٧٧/٠٨/٠٣م

اسم الفاحص: أحمد بن محمد السلامة

[54] **اسم الاختراع:** عملية بلمرة لوسط معلق مـع تركيـزات عالية للمواد الصلبة خلال مفاعل حلقي
Suspension polymerization with high solids concentrations in a loop reactor

[57] **الملخص:** عملية لبلمرة polymerization تركيب واحد على الأقل أحادي الأصل من الأوليفـين olefin وذلـك خلال مفاعل حلقي عند درجة حرارة مقدارها من ٢٠ إلى ١٥٠°م ولكن تحت نقطة الـذوبان الخاصـة بـالبوليمر polymer المراد تكوينه، وعند ضغط مقداره من ٥ إلى ١٠٠ بار، حيث يتواجد البوليمر polymer المتكون فـي معلق في حالة سائلة أو وسط معلق فوق حرج ويدار ذلك المعلق عن طريق مضخة محورية، والتي فيهـا تجـري عملية البلمرة عند متوسط تركيز للمـواد الصـلبة فـي المفاعل مقداره أكبر من ٥٣% بالوزن، اعتمـاداً علـى الكتلة الكلية لمحتويات المفاعل، فـي حالـة التصـريف المستمر للناتج وعند متوسط تركيز للمواد الصـلبة فـي المفاعل مقداره أكثر من ٤٥% بالوزن، اعتمـاداً علـى الكتلة الكلية لمحتويات المفاعل، وفي حالـة التصـريف المنقطع للناتج.

عدد عناصر الحماية (٨)

عملية بلمرة لوسط معلق مع تركيزات عالية للمواد الصلبة خلال مفاعل حلقي

Suspension polymerization with high solids concentrations in a loop reactor

الوصف الكامل

خلفية الاختراع

يتعلق الاختراع الحالي بعملية لبلمرة polymerization تركيب واحد على الأقل أحادي الأصل من الأوليفين olefinic وذلك خلال مفاعل حلقي عند درجة حرارة مقدارها من ٢٠ إلى ١٥٠°م ولكن تحت نقطة الذوبان الخاصة بالبوليمر polymer المراد تكوينه، وعند ضغط مقداره من ٥ إلى ١٠٠ بار، حيث يتواجد البوليمر polymer المتكون في معلق في حالة سائلة أو وسط معلق فوق حرج ويدار ذلك المعلق عن طريق مضخة محورية.

وقد عرفت عملية البلمرة polymerization لمعلق من أجل بلمرة الأوليفينات olefinic monomers لفترة زمنية طويلة. وقد وجد أن عملية البلمرة polymerization لمعلق والتي فيها تجري البلمرة خلال مفاعل حلقي مفيدة على نحو خاص من أجل بلمرة الإثيلين polymerizing ethylene على الأخص، عادة سويا مع مركبات كميائية أحادية الأصل. وفي مثل تلك المفاعلات الحلقية، يفتح خليط البلمرة بصفة مستمرة خلال أنبوبة دائرية المفاعل. وتحقق عملية الدوران الناجمة عن الضخ مبدئيا خلط مستمر لخليط التفاعل، وتقوم أيضا بتوزيع كلا من العامل الحفاز المقاس والمركبات أحادية الأصل المشحونة في خليط التفاعل. ثانيا، تمنع عملية الدوران الناجمة عن الضخ ترسيب البوليمر polymer المعلق. وأيضا يتم تحفيز استبعاد حرارة التفاعل عن طريق جدار المفاعل بواسطة الدوران الناجم عن الضخ.

ويصرف البوليمر polymer بوجه عام من المفاعل على نحو غير مستمر (متقطع) خلال مراحل الترسيب. ومراحل الترسيب تلك عبارة عن نتوءات تتفرع رأسياً من الجزء السفلي الخاص بأنبوب المفاعل والتي فيها تستطيع جزيئات البوليمر polymer أن تستقر. وبعد وصول الترسيب الخاص بالبوليمر polymer إلى نقطة

معينة، يفتح صمام عند النهاية السفلي لمراحل الترسيب على نحو ضيق ويتم صرف البوليمر polymer المترسب بصورة متقطعة.

ومنذ استخدام المفاعلات الحلقية لأغراض الانتاج على مدى سنين عديدة، فقد تم عمل مجهودات ضخمة لتحسين الاقتصاديات الخاصة بتلك المفاعلات وعمليات البلمرة polymerization processes التي تجري بداخلها. وعلى نحو خاص فهناك رغبة لزيادة الانتاج الحيزي الزمني الخاص بالعملية. ويحدد الانتاج الحيزي الزمني، بوجه خاص عن طريق إزالة حرارة التفاعل خلال جدار المفاعل وعن طريق محتوى البوليمر polymer الخاص بمعلق التفاعل. وسوف تؤدي زيادة النسبة للمواد الصلبة في المفاعل، بوجه خاص، إلى تصريف البوليمر polymer بأكثر فاعلية وزيادة الوقت الأساسي القائم للبوليمر في المفاعل.

وتصف البراءة الأمريكية US-A-6,239, 235 عملية بلمرة خلال مفاعل حلقي، والتي فيها تحقق زيادة في متوسط النسبة للمواد الصلبة في المفاعل عن طريق وحدة (تصريف) مستمرة. وكانت وحدة التصريف تلك قادرة على تحقيق متوسط نسبة للمواد الصلبة في المفاعل مقدارها ٥٣% بالوزن، في حين أن التصريف المتقطع المناسب حقق متوسط تركيز للمواد الصلبة مقدارها ٤٥% فقط بالوزن. وبالتوافق مع الدراسات المناسبة، فإن الوثيقة لا تشير إلى قطر المفاعل المتباين؛ على العكس، يعتبر التدفق حر التوزيع محقق عن طريق منحنيات معتدلة. وهناك فقط في المنطقة الخاصة بالمضخة المروحية حيث يبدو تواجدها، وبشكل واضح من أجل إقامة دفاعه مروحية، فإنه يتواجد اتساع قليل لقطر أنبوب التفاعل. وتقوم العملية الموصوفة في تلك الوثيقة، أيضا، يترك شئ مرغوب فيه فيما يخص تركيز المواد الصلبة في المفاعل. وتؤكد الوثيقة أيضا على المنظر العام في أنه يكون من غير المستحيل تحقيق تركيزات بوليمرية للمواد الصلبة لأكثر من ٣٧-٤٠% بالوزن خلال عمليات البلمرة polymerization processes للمعلق.

الوصف العام للاختراع

ويكون هدف الاختراع الحالي هو إيجاد عملية لبلمرة مركبات أوليفينية polymerizing olefinic monomers أحادية الأصل خلال مفاعل حلقي، وتقوم تلك

العملية بتحقيق تركيز عالي للمواد الصلبة في المفاعل وإمكانية عالية لنواتج حيزية زمنية.

وقد وجد أن هذا الهدف يحقق عن طريق العملية الموصوفة في البداية والتي فيها تجري عملية البلمرة polymerization عند متوسط تركيز للمواد الصلبة في المفاعل مقداره أكبر من ٥٣% بالوزن، اعتماداً على الكتلة الكلية لمحتويات المفاعل، في حالة التصريف المستمر للناتج وعند متوسط تركيز للمواد الصلبة في المفاعل مقداره أكثر من ٤٥% بالوزن، اعتماداً على الكتلة الكلية لمحتويات المفاعل، وفي حالة التصريف المتقطع للناتج.

وبالإضافة إلى ذلك، فقد وجدنا عملية موصوفة في البداية والتي فيها تجري عملية البلمرة polymerization عند متوسط تركيز للمواد الصلبة في المفاعل مقداره أكثر من ٥٣% بالوزن، اعتماداً على الكتلة الكلية لمحتويات المفاعل، في حالة التصريف المستمر للناتج وعند متوسط تركيز للمواد الصلبة في المفاعل مقداره أكثر من ٤٥% بالوزن، اعتماداً على الكتلة الكلية لمحتويات المفاعل، وفي حالة التصريف المتقطع للناتج، والتي فيها يشمل المفاعل الحلقي المستخدم على أنبوب مفاعل دائرية يتباين قطرها بمقدار ١٠% على الأقل، اعتماداً على القطر السائد لأنبوب المفاعل، والتي فيها يتواجد اتساع واحد على الأقل وضيق واحد على الأقل في منطقة بخلاف تلك للمضخة المحورية ومن المستحسن على نحو إضافي أن يكون لدى أنبوب المفاعل اتساع وضيق في المنطقة الخاصة بالمضخة المحورية.

وتكون العملية الخاصة بالاختراع الحالي مناسبة لبلمرة مركبات اوليفينية polymerizing olefinic monomers متعددة أحادية الأصل، وبوجه خاص لبلمرة الإثيلين polymerizing ethylene، البروبيلين propylene و١- بيوتين 1-butene أو مخاليط لتلك المركبات الأحادية الأصل.

ومن الممكن أيضا استخدام مركبات أحادية الأصل إضافة مركبات كيميائية أحادية الأصل مصاحبة، مثل ألفا- أوليفينات α- olefins مثل ١- بنتين 1-pentene، ١- هكسين 1-hexene، ١- أوكتين 1-octene أو ١- ديسين 1- decene.

وتعطي أفضلية خاصة لعملية والتي فيها يتم استخدام الإثيلين ethylene كمركب أحادي الأصل وواحد على الأقل من ألفا- أوليفين α-olefin لديه من ٣ إلى ٨ ذرات كربون على الأقل، ويفضل استخدام ١- بيوتين، ١- هكسين 1-hexene أو ١- أوكتين 1-octene كمركبات كيميائية أحادية الأصل مصاحبة.

وتعتمد كمية المركب الأحادي الأصل على سلوك إندماج العامل الحفاز catalyst فيما يخص المركب الأحادي الأصل المصاحب وعلى الكثافة المرغوب فيها للبوليمر المصاحب. وكلما زاد المركب المصاحب الأحادي الأصل المندمج بالبوليمر polymer، كلما قلت كثافة البوليمر polymer المصاحب. ويستطيع شخص ما ماهر في الصناعة أن يضع وبسهولة النسبة للمركب أحادي الأصل أو المركب أحادي الأصل المصاحب على أساس تلك الاعتبارات.

وفي حالة أن يسمح العامل الحفاز، فإنه يمكن أيضا بلمرة مونوميرات monomers مساعدة أروماتية من الفينيل vinyl مثل استرين styrene أو مونومرات monomers مساعدة قطبيا مثل استيات الفينيل vinyl acetate، وكحولات الفينيل vinyl alcohols، حمض أكريليك acrylic acid او استرات حمض الأكريليك acrylic esters وتعتبر المركبات الحلقية أحادية الأصل مثل نوربورنين norbornene والداينات dienes مثل البيوتادين butadiene ، ١، ٥- هكسادين 1,5-hexadiene أو ١، ٧- أوكتادين 1,7- octadiene أيضا ممكنة في صورة مركبات أحادية الأصل مصاحبة.

ومن الممكن إجراء عملية البلمرة polymerization الخاصة بالاختراع الحالي عند درجة حرارة مقدارها من ٢٠ إلى ١٥٠°م، ويفضل من ٥٠ إلى ١١٠°م، مع حد أقصى مفروض على درجة حرارة التفاعل عن طريق نقطة الذوبان للبوليمر polymer المراد تكوينه.

ويكون ضغط التفاعل عادة في المدى من ٥ إلى ١٠٠ بار، ويفضل من ١٠ إلى ٨٠ بار. وتكون الضغوط المنخفضة بوجه عام مصحوبة بنواتج حيزية زمنية منخفضة، بينما تتطلب الضغوط المرتفعة استثمار رأس مالي متزايد وتؤدي إلى تكاليف مرتفعة للطاقة من أجل الضغط. بوجه عام، فإن ضغط تفاعل في المدى من

٢٠ إلى ٥٠ بار يمثل توافق جيد بين تكلفة الجهاز وناتج التفاعل. عند استخدام أوساط فوق حرجة للمعلق مثل البروبان propane في الحالة فوق الحرجة، فإنه يمكن تخصيص ضغط أعلى فوق الضغط الحرج من وجهة نظر فنية.

الوصف التفصيلي

وفي خلال تجسيم مفضل للعملية الخاصة بالاختراع، تجري عملية البلمرة polymerization عند ضغط مقداره من ٤٣ إلى ٨٠ بار، ويفضل بوجه خاص ضغط مقداره ٤٥-٧٥ بار. وعادة ما تجري عمليات البلمرة polymerization processes خلال مفاعل حلقي عند ضغط مقداره حوالي ٤٠ بار. وإن زيادة في الضغط يكون لها تأثير منخفض. خلال العملية الخاصة بالاختراع مع تركيزات عالية للمواد الصلبة في المفاعل، فقد وجد وبدهشة أن حدوث زيادة في الضغط، بالأخص للضغوط أعلى من ٤٣ بار، يكون لها تأثير كبير على تركيز المواد الصلبة والذي يمكن زيادته بعد ذلك عن طريق زيادة الضغط. ويتضح بأن يكون هذا التأثير نتيجة لأن نسبة الوسط المعلق في محتويات المفاعل تصبح صغيرة جدا عند تركيزات عالية للمواد الصلبة حيث تصبح العملية الخاصة بذوبان الإثيلين ethylene في الوسط المعلق عامل هام في تعيين معدل البلمرة. بعد ذلك فإن وجود ضغط عالي للاثيلين ethylene يؤدي إلى تركيز عالي للاثيلين ethylene المذاب. وتعتبر الأوساط المناسبة للمعلق من أجل العملية الخاصة بالاختراع الحالي هي جميع الأوساط والتي تعرف بوجه عام للاستخدام في مفاعلات حلقية. وينبغي أن يكون الوسط المعلق خامل وأن يكون سائل أو فوق حرج تحت حالات التفاعل وينبغي أن يكون لديه نقطة غليان والتي تختلف بدرجة كبيرة عن تلكم الخاصية بالمركبات الكيميائية أحادية الأصل، والأحادية الأصل المصاحبة المستخدمة لتسهل إمكانية استخلاص مواد البدء من الخليط الناتج عن طريق التقطير. وتعتبر الأمثلة الخاصة بأوساط المعلق المستهلكة متمثلة في الأيزوبيوتان isobutane، البيوتان butane، البروبان propane، الأيزوبنتان isopentane، البنتان pentane والهكسان hexane.

ومن الملامح الهامة الخاصة بعملية الاختراع الحالي في أنه يمج بعملية بلمرة عند تركيزات عالية للإثيلين ethylene. تعمل النسب المرتفعة للمواد الصلبة في

المفاعل، أيضاً في النص الحالي والمشار اليها ببساطة "كثافة المفاعل" علي إنتاج النسبة الخاصة بالوسط المعلق المتواجد في المفاعل والتي تكون منخفضة بشكل متناظر، وبوجه عام، فإن الحجم الأصفر للوسط المعلق ينتج عنه بأن تصبح كمية الإثيلين ethylene في المفاعل منخفضة أيضاً، والذي يؤدي الي تكوين منخفض للبوليمر. وعلي النقيض من ذلك، فإن العملية الخاصة الاختراع الحالي تجعل من الممكن زيادة تركيز الإثيلين ethylene في الوسط المعلق وبذلك يتحقق تكوين أعلى للبوليمر ومعدل بلمرة أعلى حتى عند كثافات عالية للمفاعل.

وفي خلال تجسيم مفضل للعملية الخاصة بالاختراع الحالي، فإن عملية البلمرة polymerization تجرى بذلك عند تركيز للإثيلين ethylene مقداره ١٠% مول علي الأقل، اعتماداً على الوسط المعلق. وعليه، فقد تم تحقيق تركيزات للإثيلين ethylene مقدارها ١٥% مول وحتى ١٧% مول، اعتماداً علي الوسط المعلق، خلال عملية الاختراع الحالي.

وخلال هذا النص، فإن المصطلح "الوسط المعلق" يشير ليس إلى الوسط المعلق المستخدم، مثل الأيزوبيوتان isobutane، ولكن الي الخليط الخاص بالوسط المعلق مع المركبات الكيميائية أحادية الأصل المذابة فيه. ومن الممكن تعين تركيز الإثيلين ethylene بسهولة عن طريق تحليل كروماتوجرافي بالغاز للوسط المعلق.

وكما ذكر مسبقاً، فإن التكنولوجياً الخاصة بالمفاعلات قد عرفت على مدى زمن طويل. وبوجه عام، فإن تلك المفاعلات تتكون بشكل أساس من أنبوب حلقي للمفاعل لديه واحد أو أكثر من قطع دائرية صاعدة وواحد أو أكثر من قطع دائرية هابطة واللاتي يتم إحطاتهم بأغلفة تبريد لاستخلاص حرارة التفاعل وأيضاً قواطع أنبوبية أفقية والتي تتصل بالقطع الرأسية. وعادة ما يلائم المقطع السفلي للأنبوب المضخة المحورية، ويفضل مضخة مروحية، أجهزة شحن العامل الحفاز والمركب الأحادي الأصل وجهاز التصريف، أي مراحل الترسيب عامة، علي الرغم من ذلك، قد يكون لدي المفاعل أيضاً أكثر من مقطعين أنبوبين رأسيين، بذلك تم الحصول علي ترتيب متعرج. ويجعل الاختراع الحالي من الممكن إجراء عملية بلمرة لمعلق خلال مفاعل حلقي عند تركيزات للمواد الصلبة مقدارها ٥٣% بالوزن، اعتماداً علي الكتلة

الكلية لمحتويات المفاعل، وبذلك تزيد من إمكانية الإنتاج للمفاعل الحلقي. ومن الممكن تحقيق تلك التركيزات العالية للمواد الصلبة بطرق عديدة.

وفي إحدي تجسيمات الاختراع الحالي، تحقيق تركيز عالي للمواد الصلبة عن طريق القطر الخاص بالأنبوب الحلقي للمفاعل والذي يكون متباين بأكثر من ١٠%، اعتماداً علي قطر أنبوب المفاعل المعطي مسبقاً، ولا ينبغي هنا الأخذ في الاعتبار إتساع أنبوب المفاعل في المنطقة الخاصة بالمضخة المحورية، حيث يصلح مثل تلك الاتساع وبشكل ابتدائي لملائمة المضخة المحورية، خاصة المروحية الخاصة بالمضخة المروحية، في أنبوب المفاعل ويسود تدفق عالي مضطرب في تلك المنطقة علي أي حال. ومن المفضل، أن يقام الاختراع Interalia علي ملاحظة أن، وعلى العكس الرأي السائد، التدفق المضطرب الغير حر الخاص بخليط البلمرة في المنطقة الخاصة بأنبوب التفاعل وفي خارج منطقة المضخة المحورية يجعل من الممكن زيادة تركيز المواد الصلبة في المفاعل. ويظهر هذا التأثير، دون الرغبة في ربطة بذلك الغرض، بأن يكون قائم علي خلط بأكثر فاعلية لمخلوط التفاعل الغير متجانس. وعلى نحو خاص، فإن المركب الكيميائي الأحادي الأصل، مثل الإثيلين ethylene، يوزع بشكل واضح وبأكثر سرعة خلال خليط التفاعل، يذاب بأكثر سرعة خلال الوسط المعلق، ويصبح متاح بدرجة كبيرة من أجل عملية البلمرة polymerization. وتبدو أيضاً الإزالة لحرارة التفاعل عامل مساعد، حيث يزيد اضطراب التدفق الحركة في اتجاه عمودي علي اتجاه التدفق، أي: في اتجاه الجدار البارد للمفاعل، والتي تحدث فقط علي مدي ممدود للغاية في حالة التدفق الكتلي المنتظم.

ولإمكانية التأثير علي حالات التدفق خلال تلك الطريقة المرغوبة، فإنه ينبغي أن يتباين قطر أنبوب التفاعل بدرجات صغيرة. فينبغي لقطر الأنبوب أن يتباين بمقدار ١٠% علي الأقل، اعتماداً علي قطر أنبوب التفاعل المعطي مسبقاً. ومن أجل الأغراض الحالية، فإن قطر أنبوب المفاعل المعطي مسبقاً عبارة عن قطر الأنبوب والذي يظل ثابتاً علي مدي الامتداد و(الإطالة) الأطول لأنبوب المفاعل. من المفضل أن يتباين قطر الأنبوب بمقدار ٢٠% علي الأقل، والأفضل بمقدار ٣٠% علي الأقل ومن المفضل بمقدار ٥٠% علي الأقل.

يجب أن يكون لاتساع مخروط قطر أنبوب المفاعل في اتجاه التدفق زاوية مخروطية مقدارها حوالي ٠,٥ - ١٠°، والمفضل ٠,٥ - ١,٥°، ويجب أن يكون مقدار الزاوية المخروطية عند الضيق الخاص بقطر الأنبوب أسفل الي قطر الأنبوب المعطي مسبقاً حوالي ٠,٥ - ١٠°، والأفضل ١ - ٣°، ويفضل أن يكون طول المقاطع التي لديها قطر أنبوب متسع من ٢ الي ٣٠ مرة قطر الأنبوب المعطي مسبقاً، ويفضل علي نحو خاص من ٥ الي ١٥ مرة هذا القطر.

وخلال تجسيم مفضل خاص بعملية الاختراع الحالي، فإنه يوجد أيضاً اتساع وضيق إضافيين لأنبوب التفاعل وذلك في المنطقة الخاصة بالمضخة المحورية. وكما ذكر مسبقاً، وتعتبر مثل تلك الإتساعات المقتضية من قبل التركيب معروفة بالفعل. وعلي الرغم من ذلك فإنه من الممكن زيادة تأثير تلك الاتساعات المتواجدة طبقاً للاختراع الحالي عن طريق جيل الاتساع أكبر من ذلك مع إمكانية مدة علي مدي مقطع من الأنبوب أطول من المتطلب بواسطة التركيب.

ويظهر تأثير الاختراع الحالي فيما يخص تركيز المواد الصلبة في المفاعل لزيارتها بأن يكون قائم، في معناه، علي الخلط الجيد للمركب أحادي الأصل في خليط التفاعل. وقد وجد أنه من الممكن زيادة ذلك التأثير الخاص بالاختراع عن طريق شحن المركب أحادي، أي. علي سبيل المثال الإثيلين ethylene، خلال التفاعل عند مواضع عديدة علي مدي أنبوب، التفاعل. ومن أحدي مميزات التجسيم الخاص بعملية الاختراع الحالي أنه يتضمن علي شحن مركب واحد علي الأقل أحادي الأصل من الأوليفين olefinic عند موضعين علي الأقل علي مدي أنبوب المفاعل. وقد وجد أنه علي وجه مستحسن بالنسبة للمركب الأحادي الأصل أن يتم شحنه عند، علي سبيل المثال، ٣ أو ٤ مواضع علي مدى طول أنبوب المفاعل. ومن الممكن أن تزود مواضع الشحن تلك علي نحو منتظم بطول أنبوب المفاعل، ومن المستحسن أن توضع مواضع الشحن تلك في كل حالة ضد التيار الخاص بمناطق الاتساع للأنبوب، ولكن ليس في المنطقة الخاصة بالمقطع الرأسي الأخير قبل منطقة تصريف الناتج.

ومن المعروف من البراءة الأمريكية رقم US-A-6,239, 235، أن وحدة التصريف المستمرة من الممكن أن تكون مفيدة لزيادة تركيز المواد الصلبة في

المفاعل. وقد يصحب هذا القياس العملية الخاصة بالاختراع الحالي. وطبقاً لذلك، يمد الاختراع الحالي أيضاً بعملية كما وصف مسبقاً والتي فيها يصرف البوليمر polymer المتكون باستمرار من المفاعل.

ومن الممكن الحصول علي تركيز عالي للمواد الصلبة في المفاعل والذي اتضح طبقاً للاختراع الحالي، كما وضح من قبل، وذلك عن طريق الطرق المذكورة بأعلي. وتعطي أفضلية خاصة لعملية والتي فيها تجري عملية البلمرة polymerization عند معدل تركيز للمواد الصلبة في المفاعل مقداره أكثر من ٥٣% بالوزن اعتماداً علي الكتلة الكلية لمحتوي المفاعل. ومن المفضل أن يكون مقدار تركيز المواد الصلبة تلك ٥٥% بالوزن، والأفضل ٥٨% بالوزن والأكثر تفضيلاً ٦٠% بالوزن. وكما وضح خلال الأمثلة، فإنه من الممكن الحصول علي تركيز للمواد الصلبة مقداره ٦٢% بالوزن. ومن أجل الأغراض الحالية، يكون معدل تركيز المواد الصلبة هو تركيز المواد الصلبة في أنبوب التفاعل. وأنه حتى من الممكن ملاحظة تركيز عالي للمواد الصلبة خلال وحدة التصريف، سواء في الحالة المستمرة أو المتقطعة، نتيجة لعملية الترسيب.

ومن الممكن الحصول علي تركيز عالي للمواد الصلبة عن طريق قياسات معطاه من قبل الاختراع الحالي حتى بدون التصريف المستمر لناتج البوليمر polymer. ومن إحدي تباينات عملية الاختراع الحالي أنه يتضمن تصريف البوليمر polymer المتكون من المفاعل علي نحو متقطع وإجراء عملية البلمرة polymerization عند معدل تركيز للمواد الصلبة في المفاعل مقداره أكثر من ٤٥% بالوزن، اعتماداً علي الكتلة الكلية لمحتوي المفاعل. وتحت هذه الحالات، فإنه يفضل أن يكون تركيز المواد الصلبة في المفاعل بمقدار ٥٠% بالوزن، والأكثر تفضيلاً ٥٥% بالوزن.

ومن الممكن إجراء عملية الاختراع الحالي كعملية ذات مرحلة واحدة، ولكن من الممكن أيضاً إجراؤها في صورة عملية تعاقبية متعددة المراحل عن طريق وصلها بمفاعلات بلمرة إضافية. ويتمثل إحدي تجسيمات عملية الاختراع الحالي في عملية لبلمرة مركب واحد علي الأقل أحادي الأصل من الأوليفين olefinic

خلال مفاعل حلقي، تسبق أو تتبع عملية البلمرة polymerization بمرحلة بلمرة واحدة علي الأقل خلال مفاعل حلقي أو مفاعل ذو طور غازي. ومثل تلك العمليات المتعاقبة، وأن يكن بدون الملامح الخاصة للاختراع الحالي، موصوفة، علي سبيل المثال، في البراءة الأوربية رقم EP-A-517 868 والبراءة الأمريكية رقم US-A-6 355 741.

وبعيداً عن الاضطراب الموصوف بأعلي والخاص بتدفق المعلق في أنبوب التفاعل، فإنه من الممكن أيضاً الحصول علي كثافة عالية للمفاعل بقياسات أخرى، علي سبيل المثال باختيار خاص لعامل حفاز مناسب.

وتعتبر العوامل الحفازة Catalysts المناسبة للاستخدام في عملية الاختراع الحالي في الأساس هي كل العوامل الحفازة والتي تستخدم أيضاً بالرغم من ذلك في مفاعلات حلقية، أي، علي سبيل المثال، عوامل حفازة من الكروميوم chromium catalysts من نوع فيليبس Phillips، عوامل حفازة زيجلر Ziegler catalysts، عوامل حفازة زيجلر – ناتا Ziegler-Natta أو عوامل حفازة Catalysts مفردة الموقع مثل عوامل حفازة من الميتالوسين metallocene catalysts. وأصبحت العوامل الحفازة Catalysts من نوع فيليبس Phillips علي وجه الخصوص متسعة الانتشار خلال المفاعلات الحلقية، ومن الممكن أيضاً استخدامها علي نحو خاص ومستحسن خلال عملية الاختراع الحالي. ومن بين تلك العوامل الحفازة، تعطي أفضلية خاصة لتكم الموصوفين في تطبيقات البراءة الدولية WO-01/18069، WO-01/17675، WO-01/17676 و WO-01/90204. وقد تم تعيين، وبدهشة، أن تلك العوامل الحفازة تجعل من الممكن الحصول علي تركيزات عالية للمواد الصلبة في المفاعل، حتى بدون أن يكون لدي أنبوب المفاعل الخاص بالمفاعل الحلقي قطر أنبوبي متنوع.

ويكون لدي عملية الاختراع الحالي مميزات متعددة علي مدي العمليات والتي فيها يكون تركيز المواد الصلبة في المفاعل منخفض: يكون استهلاك الوسط المطلق منخفض، وتكون إنتاجية العامل الحفاز أكبر، وتكون مدخلات المفاعل أكبر، والإنتاج الحيزي الفراغي الكبير، وذلك دون أن يكون للاستثمار الرأس مالي الكبير المضاف أهمية. وبهذا فإن العملية تجعل من الممكن أيضاً الحصول علي نواتج لديها علي نحو

خاص وزن جزيئي عالي (أي: معدلات تدفق ذائبة منخفضة)، ومن الممكن استخدام درجة حرارة أعلي للتنشيط من أجل تحضير نواتج لديها وزن جزيئي للمادة الوسطية في حالة استخدام عوامل حفازة من نوع فيليبس. ويؤدي التنشيط بدورة عند درجة حرارة أعلي للتنشيط بوجه عام الي عوامل حفازة أكثر نشاطاً، بذلك يكون لدي البوليمرات الناتجة نسبة منخفضة من متخلفات العامل الحفاز.

أيضاً تظهر النواتج الناتجة من عملية الاختراع الحالي عدد من المميزات. مقارنة بالنواتج الناتجة علي نحو مناسب، فإن تلك النواتج تظهر مستوي أكثر انخفاضاً لمتخلفات العامل الحفاز (آش)، كثافة أعلي للمسحوق، ونسب أكثر انخفاضاً للجزيئات بالغة الدقة ومن ثم إمكانية جيدة للمعالجة. وعادة أيضاً ما تنتج النسبة المنخفضة لمتخلفات العامل الحفاز خلال نواتج أكثر تجانس لديها دقائق أقل.

ونتعرف للأمثلة التابعة التي توضح عملية الاختراع الحالي:

الأمثلة

تحضير عامل حفاز أ catalyst A:

أجري تحضير للعامل الحفاز catalyst الخاص بمرحلة التنشيط بواسطة طريقة موصوفة في البراءة الدولية WO 01/90204. ثم يجري التنشيط بعد ذلك عند درجة حرارة مقدارها ٥٢٠°م في وجود الهواء خلال جهاز تنشيط ذو قاعدة سفلية مائعة. أجريت معالجة كيماوية بالفلورية Fluoride باستخدام خليط من العامل الحفاز السابق مع ٢,٥% بالوزن من هكسا فلورو سيليكات الأمونيوم ammonium hexafluorosilicate (ينتج عنه محتوي فلوريدي fluoride مقداره حوالي ١% بالوزن، اعتماداً علي الكتلة الكلية للعامل الحفاز) خلال عملية التنشيط. ومن أجل التنشيط، سخن هذا الخليط الي درجة حرارة مقدارها ٣٥٠°م لمدة زمنية مقدارها ١ ساعة، وظل عند درجة حرارة تلك لمدة ساعة، بالتتابع سخن الي درجة حرارة التنشيط المرغوبة ومقدارها ٥٢٠°م، وظل عند درجة الحرارة. تلك لمدة ساعتين ثم برد بالتتابع، ومع التبريد لدرجة حرارة أقل من ٣٥٠°م فإنه يجري تحت النيتروجين N2.

البلمرة Polymerization

تمت بلمرة Polymerization مصاحبة للإثيلين ethylene مع ١- هيكسين 1-hexene عند درجة حرارة مقدارها ١٠٤°م وعند ضغط مقداره ٣٩ بار باستخدام العامل الحفاز الموصوف مسبقاً خلال مفاعل حلقي لديه حجم مقداره ٠,١٨م^3 ومضخة مروحية في صورة مضخة محورية. شحن الإثيلين ethylene الي داخل المفاعل عند موضعين، إحداهما أقصر قبل المروحية. استخدام الأيزوبيوتان isobutane كوسط معلق. شحن الأيزوبيوتان isobutane الي داخل المفاعل عند ٦ مواضع، متواجدة في المنطقة الخاصة بذراع المضخة المروحية والمكان حيث تم إدخال العامل الحفاز. وتم تشغيل المضخة المروحية عند ١٧٠٠ – ١٩٠٠ لفة في الدقيقة. وصرف الناتج علي مراحل عن طريق مراحل ترسيب معتادة. أجريت عمليات البلمرة polymerization processes عند معدلات قليلة التنوع للإثيلين ethylene / الأيزوبيوتان isobutane، ولكن عادة ما كان للناتج المنتج كثافة مقدارها حوالي ٠,٩٤٩ جم ١م / سم ومعامل ذوبان عالي الممولة (١٩٠ / ٢١,٦) مقداره ٢,٠.

وتدرج قيم عملية البلمرة polymerization بعد ذلك في جدول أ بأسفل:

جدول أ: عمليات بلمرة polymerization processes باستخدام العامل الحفاز أ catalyst من الكروميوم Chromium

رقم التجربة	١ - أ	٢ - أ	٣ - أ	٤ - أ	٥ - أ	٦ - أ	٧ - أ
إضافة الإيثان Ethene (كيلو جرام / ساعة)	٣٣	٣٥	٣٤	٣٣	٣٣	٣٣	٣٣
إضافة الأيزوبيوتان isobutane (كيلو جرام / ساعة)	٣٤	٣١	٢٨	٢٤	١٩	١٣	١٠
الإيثان / الأيزوبيوتان isobutane	٠,٩٧	١,١٢	١,٢١	١,٣٨	١,٧٤	٢,٥٤	٣,٢٤
جزء الإيثان Ethene في الوسط المعلق (مول %)	٩,٦	١١,٤	١٢,٥	١٤,٧	١٦,١	١٦,٠	١٥,٧
تركيز المواد الصلبة في المفاعل (% بالوزن)	٤٨,٠	٥٥,٢	٥٨,٢	٦١,٢	٦٤,٨	٦٦,٩	٦٨,٨
الانتاجية من (جرام من البوليمر polymer / جرام الحفاز)	٤٣,٠٠	٦٩٠٠	٧٦٣٤	٧٧٥٢	٩١٧٤	٩٢٥٩	١٠٩٨٩
كثافة المسحوق (كيلوجرام/ م^{٣})	٤٨٠	٥٠٠	٥٠٦	٥١٣	٥١٥	٥٢٢	٥١٦
الدقائق (% بالوزن من الجزيئات < ١٢٥ ميكرون متر)	١,٣	n. d	n. d	n. d	n. d	n. d	n. d

تحضير حفاز ب:

أجري التحضير كما في حالة لحفاز أ، ولكن أجري التنشيط عن درجة حرارة مقدارها ٦٠٠°م لمدة ١٠ ساعات دون المعالجة بالفلوريد.

البلمرة

بلمرة الإثيلين polymerizing ethylene مع ١- هيكسين 1-hexene عند درجة حرارة مقدارها ١٠٢°م حالات موضحة في جدول ب باستخدام الحفاز ب خلال مفاعل حلقي لديه حجم مقداره ٠,٣٢م^{٣} أجريت الإضافة للأيزوبيوتان isobutane وأيضاً الدوران كما في مثال أ. وأختيرت الحالات ومن ثم يتم تكوين بوليمر لديه كثافة مقداره ٠,٩٤٦ جم ١م / سم^{٣} ومعامل ذوبان ذو حمولة عالية (١٩٠ / ٢١,٦) مقداره حوالي ٦,٠. ومن الممكن وبوضوح من خلال التجارب عند ضغوط متنوعة رؤية أن زيادة الضغط لديه تأثير كبير علي تركيز المواد الصلبة في المفاعل.

جدول ب: عمليات البلمرة polymerization processes باستخدام عامل حفاز ب من الكروميوم Chromium

رقم التجربة	١- ب	٢- ب	٣- ب	٤- ب	٥- ب	٦- ب	٧- ب
ضغط التفاعل (بار)	٤٢,٥	٤٢,٥	٤٢,٥	٤٣,٥	٤٣,٥	٤٣,٥	٤٣,٥
إضافة الإيثان Ethene (الوزن الكلي / الساعة)	٧,١	٧,١	٧,٢	٧,٠	٧,٠	٧,٠	٦,٤
إضافة الأيزوبيوتان isobutane (الوزن الكلي / الساعة)	٥,٣	٥,٥	٥,٥	٤,٧	٤,٧	٤,٧	٤,٥
الإيثان Ethene / الأيزوبيوتان isobutane	١,٣٤	١,٢٩	١,٣١	١,٤٩	١,٤٩	١,٤٩	١,٤٩
جزء الإيثان Ethene في الوسط المعلق (بالحجم %)	١٢,٠	١١,٧	١١,٧	١٢,٤	١٣,٥	١٣,٥	١٤,٤
تركيز المواد الصلبة في المفاعل (% بالوزن)	٥٠,١	٥٠,٧	٥٠,٨	٥٥,٤	٥٥,٧	٥٦,١	٥٦,٢
كثافة المسحوق (كيلوجرام/ م^٣)	٤٨٩	٤٩٦	٤٨٥	٤٩٠	٤٨٢	٤٨٠	٤٧٧
الدقائق (% بالوزن من الجزيئات < ١٢٥ ميكرون متر)	١,٢	٠,٥	٠,٤	٠,٤	٠,٤	٠,٤	٠,٣
مخلفات الآش (جزء لكل مليون)	٢٣٠	٢٤٠	٢٣٥	٢٠٠	٢٠٠	٢٠٠	١٨٠

تحضير عامل حفاز catalyst جـ.

حضر العامل الحفاز catalyst كما في البـراءة الأوربيـة EB- 1B 589350، مثال ٢، ولكن عند درجة حرارة تنشيط مقدارها ٥٢٠°م وعند فترة زمنيـة للتنـشيط مقدارها ٥ ساعات.

٥ **البلمرة polymerizing**

بُلمر الإثيلين ethylene polymerizing مع ١- هيكسين 1-hexene عند درجة حرارة مقدارها ١٠٦°م في وجود كمية من أول أكسيد الكربـون مقـدارها ٠,١٣ - ٠,١٤ جزء لكل مليون وتمت الحالات الموضحة في جدول جـ باستخدام عامل حفاز جـ خلال مفاعل حلقي لديه حجم مقداره ٣٢ م^{٣}. أجريـت الإضـافة للأيزوبيوتـان isobutane وأيضاً عملية الدوران كما في مثال أ. تم اختيار الحالات وبذلك يتم تكوين بوليمر لديه كثافة مقدارها ٠,٩٥٤ جم ١م/ سم^{٣} ومعامل ذويان ذو حمولة عالية (١٩٠ / ٢١,٦) مقداره حوالي ٢,٠.

جدول ج: عمليات البلمرة polymerization processes باستخدام عامل حفاز ج من الكروميوم Chromium

رقم التجربة	١- ج	٢- ج	٣- ج	٤- ج	٥- ج	٦- ج	٧- ج
ضغط التفاعل (بار)	٤٢,٥	٤٢,٥	٤٢,٥	٤٣,٥	٤٣,٥	٤٣,٥	٤٣,٥
إضافة الإيثان Ethene (الوزن الكلي / الساعة)	٥,١	٥,١	٥,٠	٥,٠	٥,٠	٥,٠	٦,٠
إضافة الأيزوبيوتان isobutane (الوزن الكلي / الساعة)	٤,٦	٤,٥	٤,٢	٣,٤	٣,٤	٣,٤	٣,٧
الإيثان / الأيزوبيوتان isobutane	١,١١	١,١٣	١,١٩	١,٤٧	١,٤٧	١,٤٧	١,٦٢
جزء الإيثان Ethene في الوسط المعلق (بالحجم %)	٩,٠	٩,٠	٩,٥	١١,٥	١١,٥	١١,٥	١١,٥
تركيز المواد الصلبة في المفاعل (% بالوزن)	٥١,٣	٥١,٣	٥١,٦	٥٧,٢	٥٧,٢	٥٧,٢	٥٧,٤
مخلفات الآش (جزء لكل مليون)	٤٢٠	٤٣٠	٣٨٠	٢٧٠	٢٧٠	٢٧٠	٣٢٠
الدقائق (% بالوزن من الجزيئات < ١٢٥ ميكرون متر)	٠,٩	١,٠	١,٠	٠,٦	٠,٢	٠,٢	٠,٤
كثافة المسحوق (كيلوجرام/ م^{٣})	٤٩٠	٤٨٦	٤٩٥	٥٠٣	٥٠٠	٥٠١	٥٠٠

البلمرة في وجود حفاز د:

بُلمر الإثيلين polymerizing ethylene مع ١- هكسين 1-hexene عند درجة حرارة مقدارها ١٠٦,٧°م وتمت الحالات الموضحة في جدول جـ باستخدام الحفاز د (حفاز ٩٦٧ SWFL من Grace) خلال مفاعل حلقي لديه حجم مقداره ٣٢م^{٣}. أجريت الإضافة للأيزوبيوتان isobutane وأيضاً عملية الدوران كما في مثال أ. تم اختيار الحالات وبذلك يتم تكوين بوليمر لديه كثافة مقدارها ٠,٩٥٤ جم ١م/ سم^{٣} ومعامل ذوبان ذو حمولة عالية (١٩٠ / ٢١,٦) مقداره حوالي ٢,٠.

جدول د: عمليات البلمرة polymerization processes باستخدام عامل حفاز د من الكروميوم Chromium

رقم التجربة	١- د	٢- د
ضغط التفاعل (بار)	٤٢,٥	٤٦,٥
إضافة الإيثان Ethene (الوزن الكلي / الساعة)	٦,٠	٦,٠
إضافة الأيزوبيوتان isobutane (الوزن الكلي / الساعة)	٥,١	٣,٧
الإيثان / الأيزوبيوتان isobutane	١,١٨	١,٦٢
جزء الإيثان Ethene في الوسط المعلق (بالحجم %)	١٠,٠	١٥,٠
تركيز المواد الصلبة في المفاعل (% بالوزن)	٥٠,٤	٥٩,٩
مخلفات الآش (جزء لكل مليون)	٣١٠	٢٢٠
كثافة المسحوق (كيلوجرام/ م^{٣})	٤٧٥	٥٠٠

البلمرة في وجود حفاز هـ:

بُلمر الإثيلين polymerizing ethylene مع ١- هكسين 1-hexene عند درجة حرارة مقدارها ٩٥°م وتمت الحالات الموضحة في جدول جـ باستخدام الحفاز هـ (حفاز زيجلر Ziegler catalysts نوع سيليكول ٥٩٥١ من Grace) خلال مفاعل حلقي لديه حجم مقداره ٣٢م^{٣}. أجريت الإضافة للأيزوبيوتان isobutane وأيضاً عملية الدوران كما في مثال أ. تم اختيار الحالات وبذلك يتم تكوين بوليمر لديه كثافة مقدارها ٠,٩٥١ جم ١م/ سم^{٣} ومعامل ذوبان ذو حمولة عالية (١٩٠ / ٢١,٦) مقداره حوالي ٦,٠.

جدول هـ: عمليات بلمرة polymerization processes باستخدام حفاز هـ من الزيجلر

رقم التجربة	١- هـ	٢- هـ	٣- هـ	٤-هـ	٥-هـ	٦-هـ
ضغط التفاعل (بار)	٤٢,٥	٤٢,٥	٤٣,٥	٤٣,٥	٤٣,٥	٤٣,٥
إضافة الإيثان Ethene (الوزن الكلي / الساعة)	٦,٠	٥,٥	٥,٥	٥,٥	٥,٥	٥,٥
إضافة الأيزوبيوتان isobutane (الوزن الكلي / الساعة)	٦,٢	٦,٠	٥,٣	٥,٣	٥,٣	٥,٣
الإيثان / الأيزوبيوتان isobutane	٠,٩٧	٠,٩٢	١,٠٤	١,٠٤	١,٠٤	١,٠٦
جزء الإيثان Ethene في الوسط المعلق (بالحجم %)	١٢,٥	١٠,٤	١٢,٢	١٢,١	١١,٨	١١,٧
تركيز المواد الصلبة في المفاعل (% بالوزن)	٤٥,٧	٤٥,٢	٤٩,٤	٤٩,٨	٤٩,٧	٤٩,٤
كثافة المسحوق (كيلوجرام/ م^{٣})	٤٠٨	٤٠٦	٤١٥	٤٠٤	٤١١	٤١٥

عناصر الحماية

١- عملية لبلمرة polymerization process تركيب واحد على الأقل أحادي الأصل من الأوليفين olefinic وذلك خلال مفاعل حلقي عند درجة حرارة مقدارها من ٢٠ إلى ١٥٠°م ولكن تحت نقطة الذوبان الخاصة بالبوليمر polymer المراد تكوينه، وعند ضغط مقداره من ٥ إلى ١٠٠ بار، حيث يتواجد البوليمر polymer المتكون في معلق في حالة سائلة أو وسط معلق فوق حرج ويدار ذلك المعلق عن طريق مضخة محورية axial pump، والتي فيها تجري عملية البلمرة polymerization عند متوسط تركيز للمواد الصلبة في المفاعل مقداره أكبر من ٥٣% بالوزن، اعتماداً على الكتلة الكلية لمحتويات المفاعل، في حالة التصريف المستمر للناتج وعند متوسط تركيز للمواد الصلبة في المفاعل مقداره أكثر من ٤٥% بالوزن، اعتماداً على الكتلة الكلية لمحتويات المفاعل.

٢- عملية بلمرة polymerization process كما وضح في العنصر ١، والتي فيها يشمل المفاعل الحلقي المستخدم على أنبوب مفاعل دائرية يتباين قطرها بمقدار ١٠% على الأقل، اعتماداً على القطر السائد لأنبوب المفاعل، والتي فيها يتواجد اتساع واحد على الأقل وضيق واحد على الأقل في منطقة بخلاف تلك للمضخة المحورية axial pump ومن المستحسن على نحو إضافي أن يكون لدى أنبوب المفاعل اتساع وضيق في المنطقة الخاصة بالمضخة المحورية axial pump.

٣- عملية process كما وضح في العنصر ١ أو ٢، وفيها يوجد اتساع وضيق إضافيين للأنبوب المفاعل في المنطقة الخاصة بالمضخة المحورية axial pump.

٥- عملية process كما وضح في أي من العناصر السابقة، وفيها يستخدم الإثيلين ethylene كمركب أحادي الأصل ويستخدم واحد علي الأقل من ألفا – أوليفين α-olefin لديه من ٣ الي ٨ ذرات كربون 3 to 8 carbon atoms في صورة مركب مصاحب أحادي الأصل.

٦- عملية process كما وضح في أي من العناصر السابقة، وفيها يشحن مركب واحد علي الأقل أحادي الأصل من الأوليفين olefinic عند موضعين علي الأقل علي طول أنبوب المفاعل.

٧- عملية process كما وضح في أي من العناصر السابقة، وفيها تجري عملية البلمرة polymerization عند تركيز للإثيلين ethylene مقداره ١٠% مول علي الأقل، اعتماداً علي الوسط المعلق.

٨- عملية لبلمرة process for polymerizing مركب واحد علي الأقل أحادي الأصل من الأوليفين olefinic خلال مفاعل حلقي كما وضح في أي من العناصر السابقة، وفيها تسبق عملية البلمرة polymerization أو تتبع بمرحلة بلمرة polymerization واحدة علي الأقل إضافية خلال مفاعل حلقي أو مفاعل ذو طور غازي gas-phase.