بسم الله الرحمن الرحيم

مدينة الملك عبدالعزيز للعلوم والتقنية KACST

المملكة العربية السعودية

مدينة الملك عبدالعزيز للعلوم والتقنية

إن المشرف العام على مكتب البراءات السعودي، وبموجب أحكام نظام براءات الاختراع والتصميمات التخطيطية للدارات المتكاملة والأصناف النباتية والنماذج الصناعية الصادر بالمرسوم الملكي الكريم رقم م/٢٧ وتاريخ ١٤٢٥/٠٥/٢٩هـ، واستناداً لأحكام اللائحة التنفيذية له الصادرة بالقرار الإداري رقم ٣٦٠٧٣٢٩-٢-١٦١ وتاريخ ١٤٣٦/١٢/٣٠ هـ، يقرر منح:

بازيل بولي اولفين جي ام بي اتش

Basell Polyolefine GmbH

براءة اختراع رقم ٥٣٣٢

بتاريخ ١٤٣٨/٠٨/٠٥هـ الموافق ٢٠١٧/٠٥/٠١ م

عن الاختراع المسمى/ عملية للبلمرة المشتركة للإيثيلين وإسترات كحول الفينيل

Process for copolymerizing ethylene and esters of vinyl alcohol

ولمالك البراءة الحق في الانتفاع بكامل الحقوق التي يمنحها النظام في المملكة العربية السعودية.

المشرف العام على مكتب البراءات السعودي

م. سامي بن علي السديس

مدينة الملك عبدالعزيز للعلوم والتقنية KACST

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

[11] رقم البراءة: ٥٣٣٢
[45] تاريخ المنح: ١٤٣٨/٨/٠٥ هـ
الموافـــق: ٢٠١٧/٠٥/٠١ م

[12] براءة اختراع

[72] اسم المخترع: اندريه ارماند فاينتي، كريستوف ولف، دانير كايرولين، جيوليا ميي، جويرجين موهربوتير، ديتير ليتمان

[73] مالك البراءة: بازيل بولي اولفين جي ام بي اتش
عنوانه: بروهلير ستراسي ٦٠ ٥٠٣٨٩، ويسلينج، المانيا
جنسيته: ألمانية

[74] الوكيل: مكتب المحامي سليمان ابراهيم العمار

[21] رقم الطلب: ٥١٥٣٦٠٥٤٥

[22] تاريخ دخول المرحلة الوطنية: ١٤٣٦/٠٨/٢١ هـ
الموافق: ٢٠١٥/٠٦/٠٨ م
تاريخ الإيداع للطلب الدولي: ٢٠١٣/١٢/١٦ م

[86] رقم الطلب الدولي: PCT/EP2013/076683
[87] رقم النشر الدولي: WO/2014/095708
تاريخ النشر الدولي: ٢٠١٤/٠٦/٢٦ م

[30] بيانات الأسبقية:
EP ١٢١٩٨٣٥٠.٦ ٢٠١٢/١٢/٢٠م

[51] التصنيف الدولي (IPC^8) :
C08F 210/002, C08F 002/000
C07C 067/054

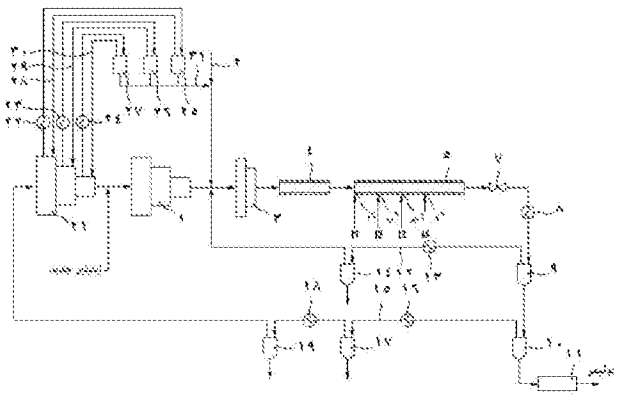
[56] المراجع:
EP ٠٠١٢٣٦٨ ١٩٨٦/٠٦/٢٥ م

اسم الفاحص: عبدالعزيز بن فهدالفهيد

[54] اسم الاختراع: عملية للبلمرة المشتركة للإيثيلين وإسترات كحول الفينيل
Process for copolymerizing ethylene and esters of vinyl alcohol

[57] الملخص: عمليـــة للبلمـــرة المشتركة للإيثيلـــين copolymerizing ethylene وإســترات كحــول الفينيل esters of vinyl alcohol في وجود بادئات البلمرة polymerization ذات الشقوق عند ضغوط pressures في المدى من ١١٠ ميجا باسكال إلى ٥٠٠ ميجا باسكال ودرجات حرارة في المدى من ١٠٠°م إلى ٣٥٠°م في جهاز بلمرة polymerization apparatus مشـــغل باســـتمرار متضـــمن علـــى مفاعـــل بلمـــرة polymerization reactor وواحـــد أو أكثـــر مـــن المكـــابس compressors ، الـــتي تضـــغط خلـــيط المونـومر monomer المشـحون إلى مفاعـل البلمـرة polymerization reactor إلى ضـــغط البلمـــرة polymerization pressure ، فيهـا يـتم ضـغط خلـيط المونـومر monomer mixture is compressed بتسلسل من مراحل الضغط التي فيها يبرد خليط الغاز المضـغوط بعـد كـل مرحلـة ضـغط ويفصـل الجـزء مـن خليط المونومر، الـذي يكـون سـائل بعـد هـذا التبريـد، ويتم إرجاعه إلى جهاز البلمرة في الصورة السـائلة، وفيهـا ينقى على الأقل جزء من الأجزاء السـائلة الناتجة بعـد ضـغط خليـط المونـومر في مرحلـة الضـغط الخاصـة إلى ضغط من ٠.٢ ميجا باسكال إلى ١٠ ميجا باسكال قبل إرجاعه إلى عملية البلمرة polymerization .

عدد عناصر الحماية (١٠)، عدد الأشكال(٢)



الشكل (١)

عملية للبلمرة المشتركة للإيثيلين وإسترات كحول الفينيل

Process for copolymerizing ethylene and esters of vinyl alcohol

الوصف الكامل

خلفية الاختراع

يتعلق هذا الاختراع بعملية للبلمرة المشتركة للإيثيلين copolymerizing ethylene وإسترات كحول الفينيل esters of vinyl alcohol في وجود بادئات البلمرة polymerization initiators ذات الشقوق الحرة free-radical عند ضغوط في المدى من ١١٠ ميجا باسكال إلى ٥٠٠ ميجا باسكال ودرجات حرارة في المدى من ١٠٠°م إلى ٣٥٠°م في جهاز بلمرة polymerization apparatus مشغل باستمرار.

بولي الإيثيلين Polyethylene هو البوليمر التجاري الأكثر استخداماً بتوسع. يمكن تحضيره من زوج من العمليات المختلفة. البلمرة في وجود البادئات ذات الشقوق الحرة عند ضغوط مرتفعة هي الطريقة المكتشفة لأول مرة للحصول على بولي الإيثيلين وتستمر لتكون عملية ذات قيمة وذات أهمية تجارية عالية لتحضير بولي الإيثيلين المنخفض الكثافة (LDPE) low density polyethylene.

الإعداد الطبيعي لوحدة لبلمرة plant for polymerizing أو بلمرة مشتركة لمونومرات غير مشبعة إيثيلينياً copolymerizing ethylenically unsaturated monomers مثل الإيثيلين ethylene وإسترات كحول الفاينيل في وجود بادئات البلمرة ذات الشقوق الحرة يتكون أساسياً من مجموعة من مكبسين compressors ، مكبس منخفض الضغط low- pressure compressor ومكبس عالي الضغط high-pressure compressor ، مفاعل بلمرة ، والذي قد يكون عبارة عن أوتوكلاف autoclave أو مفاعل أنبوبي tubular reactor أو اتحاد من هذه المفاعلات، واثنين من أدوات الفصل لفصل خليط المونومر monomer - البوليمر polymer الخارج من المفاعل، حيث في أداة الفصل separator الأولى، أداة الفصل العالية الضغط high-pressure separator ، يعاد دوران الإيثيلين والمونومرات المشتركة comonomers المفصولة من خليط المونومر-البوليمر إلى خليط التفاعل بين المكبس المنخفض الضغط

والمكبس العالي الضغط ، ويشحن الإيثيلين والمونومرات المشتركة المفصولة من الخليط في أداة الفصل الثانية، أداة الفصل المنخفضة الضغط، إلى المكبس المنخفض الضغط حيث يتم ضغطهما إلى ضغط شحنة الإيثيلين الجديدة، وتجميعهما مع شحنة الإيثيلين الجديدة ويتم أيضاً ضغط التيارات المجمعة إلى ضغط تيار إعادة دوران الغاز العالي الضغط. تشتمل مثل وحدة البلمرة العالية الضغط high-pressure polymerization unit طبيعياً أيضاً على أجهزة مثل قاذفات extruders ومحببات لتكوير البوليمر granulators for pelletizing polymer الناتج. في حالة المفاعلات الأنبوبية tubular reactors ، يمكن إجراء إمداد المونومر إلى المفاعل بمفرده في بداية المفاعل أو جزئياً فقط في البداية مع الجزء الأخر المشحون عبر واحد أو أكثر من مدخلات الشحنات الجانبية. فضلاً عن ذلك، من الشائع أيضاً إدخال بادئ في أكثر من موضع واحد أسفل الأنبوبة، مما يخلق بذلك أكثر من منطقة تفاعل reaction zone واحدة.

خصائص وتركيب بوليمرات مشتركة copolymers أو بوليمرات الإيثيلين ethylene polymers الناتجة، مثل الوزن الجزيئي molecular weight ، توزيع الوزن الجزيئي وكمية تفرع السلسلة القصيرة والطويلة، تعتمد بقوة على مقادير التفاعل الضغط ودرجة الحرارة. هذا يعني أن التحكم في ظروف التفاعل ضروري. توجد بالطبع إمكانيات إضافية للتأثير على طبيعة البوليمرات المنتجة، على سبيل المثال إضافة عوامل نقل السلسلة chain-transfer agents ، التي تخفض الوزن الجزيئي، مع ذلك بصفة عامة تكون إمكانيات تغيير ظروف التفاعل مع الحصول على ناتج محدد مستهدف محدودة تماماً. أحد العوامل الأخرى التي تحد من إنتاج بوليمرات أو بوليمرات مشتركة للإيثيلين هي إزالة الحرارة من المفاعل، لأن حرارة بلمرة الإيثيلين تكون عالية نسبياً. هذا يعني أنه، للحصول على درجات مختلفة من البوليمرات، أي، البوليمرات التي تختلف في معدل تدفق المنصهر melt flow rate (MFR) وكثافته density ، من الضروري بصفة عامة ضبط مقادير التشغيل، التي قد تنتج في معدلات مخرجات مختلفة.

البلمرة العالية الضغط البادئة بالشقوق عبارة عن طريقة مناسبة لإنتاج بوليمرات مشتركة من الإيثيلين وإسترات كحول الفاينيل esters of vinyl alcohol ، بصفة خاصة لتحضير بوليمرات مشتركة من الإيثيلين وإسترات كحول الفاينيل محتوية على نسبة إستر فاينيل vinyl ester في المدى من ١% من الوزن إلى ٤٥% من الوزن. قد تكون المفاعلات المناسبة عبارة عن مفاعلات

أوتوكولاف autoclave reactors أو مفاعلات أنبوبية tubular reactors مقلبة. وتوصف مثل هذه البلمرات العالية الضغط على سبيل المثال في البراءة الأمريكية رقم ٤٠٩١٢٠٠، والبراءة الأوروبية رقم ٠١٢ ٣٦٨ -١أ والبراءة الدولية رقم ٩٩/-١٤٢٥١ - ١أ. أحد عقبات إنتاج بوليمرات مشتركة من الإيثيلين وإسترات الفاينيل في البلمرة العالية الضغط مع ذلك هي أن المونومرات المشتركة وبوليمرات مشتركة من الإيثيلين-إستر الفاينيل المنتجة قد تتحلل إلى حمض الخليك acetic acid أو أحماض هيدروكربون hydrocarbon acids أخرى والتي تكون آكلة corrosive بشكل عالي لأجهزة البلمرة polymerization apparatuses.

فضلاً عن ذلك، كما في تقريباً كل العمليات التجارية، يوجد طلب دائم لتحسين كفاءة عملية الإنتاج. طبقاً لذلك، توجد رغبة مستمرة في زيادة سعة وحدات البلمرة existing polymerization plants المتواجدة بزيادة معدل إنتاج مفاعلات البلمرة بدون التأثير عكسياً على خصائص بوليمرات الإيثيلين ethylene copolymers المنتجة.

لذلك، هدف الاختراع الحالي التغلب على عيوب عمليات المجال السابقة لتحضير بوليمرات مشتركة من الإيثيلين وإسترات كحول الفاينيل في وجود بادئات البلمرة ذات الشقوق الحرة وخفض التآكل الناتج من نواتج تحلل المونومرات المشتركة وبوليمرات مشتركة من الإيثيلين-إستر الفاينيل الناتجة ولإعطاء إمكانية لزيادة معدل الإنتاج في البلمرة المشتركة العالية الضغط للإيثيلين وإسترات الفاينيل.

<u>الوصف العام للاختراع</u>

لقد وجدنا أن هذا الهدف يتم تحقيقه بعملية للبلمرة المشتركة للإيثيلين وإسترات كحول الفاينيل في وجود بادئات البلمرة ذات الشقوق عند ضغوط في المدى من ١١٠ ميجا باسكال إلى ٥٠٠ ميجا باسكال ودرجات حرارة في المدى من ١٠٠°م إلى ٣٥٠°م في جهاز بلمرة مشغل باستمرار متضمن على مفاعل بلمرة وواحد أو أكثر من المكابس، التي تضغط خليط المونومر monomer mixture المشحون إلى مفاعل البلمرة إلى ضغط البلمرة،

فيها يتم ضغط خليط المونومر بتسلسل من مراحل الضغط التي فيها يبرد خليط الغاز المضغوط compressed gas mixture بعد كل مرحلة ضغط ويفصل الجزء من خليط المونومر، الذي يكون سائل بعد هذا التبريد، ويتم إرجاعه إلى جهاز البلمرة في الصورة السائلة liquid ، و

فيها ينقى على الأقل جزء من الأجزاء السائلة الناتجة بعد ضغط خليط المونومر في مرحلة الضغط الخاصة إلى ضغط من ٠،٢ ميجا باسكال إلى ١٠ ميجا باسكال قبل إرجاعه إلى عملية البلمرة polymerization.

بتنقية على الأقل جزء من الأجزاء السائلة الناتجة بعد ضغط خليط المونومر، من الممكن في إنتاج بوليمرات مشتركة من الإيثيلين وإسترات الفاينيل ذات الوزن الجزيئي العالي نسبياً لزيادة درجة حرارة البلمرة القصوى في مناطق البلمرة الفردية individual polymerization zones بدون تحفيز انخفاض في متوسط الوزن الجزيئي. للبلمرة في المفاعلات الأنبوبية مع ذلك، زيادة درجة حرارة البلمرة القصوى تساعد في إزالة حرارة أعلى من المفاعل وطبقاً لذلك تحول أعلى في خليط التفاعل بعد المرور من مفاعل البلمرة. حيث أن إنتاجية المكابس في جهاز البلمرة المحدد يكون مثبت أكثر أو أقل، هذا أيضاً يعني أن سعة المفاعل الأنبوبي تزداد. فضلاً عن ذلك، أيضاً للبلمرة في مفاعلات الأوتوكلاف autoclave reactors درجة حرارة البلمرة القصوى الأعلى تعني تحول أعلى وسعة أعلى، حيث أن التحول ودرجة حرارة البلمرة القصوى تكون متناسبة طردياً في هذه المفاعلات الثابتة الحرارة. مع ذلك، في عمليات البلمرة لتحضير بوليمرات مشتركة من الإيثيلين وإسترات الفاينيل vinyl esters طبقاً للمجال السابق، العامل المحدد لدرجة حرارة البلمرة القصوى، عند نسبة إستر فاينيل معطاة، هو متوسط الوزن الجزيئي للبوليمرات المشتركة للإيثيلين المنتجة.

شرح مختصر للرسومات

يمكن توضيح صفات ومزايا هذا الاختراع أفضل عبر الوصف التالي والرسومات المصاحبة التي فيها شكل ١ يوضح تخطيطياً إعداد نموذجي لجهاز بلمرة للبلمرة المشتركة للإيثيلين وإسترات كحول الفاينيل مثل خلات الفاينيل طبقاً للمجال السابق وشكل ٢ يوضح تخطيطياً مثل هذا الإعداد طبقاً لهذا الاختراع.

الوصف التفصيلي:

تشير عملية الاختراع إلى بلمرة مشتركة للإيثيلين وإسترات كحول الفاينيل. المونومرات المشتركة المفضلة عبارة عن إسترات كحول الفاينيل التي تمتلك مجموع من ٤ إلى ١٥ ذرة كربون carbon atoms ، مثل خلات الفاينيل vinyl acetate ، بروبيونات الفاينيل vinyl propionate وبيوتيرات الفاينيل vinyl butyrate. المونومر المشترك المفضل بصفة خاصة عبارة عن خلات الفاينيل. يمكن أيضاً إجراء البلمرة المشتركة في وجود أكثر من واحد من هذه المونومرات المشتركة comonomers.

من الممكن أيضاً استخدام مونومرات مشتركة إضافية بجانب الإيثيلين وإسترات الفاينيل في البلمرة المشتركة. أمثلة المونومرات المشتركة الإضافية المناسبة عبارة عن α، β-أحماض كربوكسيلية C3-C8- carboxylic acids غير مشبعة، بصفة خاصة حمض الماليك maleic acid ، حمض الفيوماريك fumaric acid ، حمض الإيتاكونيك itaconic acid ، حمض الأكريليك acrylic acid ، حمض الميثاكريليك methacrylic acid وحمض الكروتونيك crotonic acid ، مشتقات من α، β-أحماض كربوكسيلية-C3-C8 غير مشبعة، على سبيل المثال إسترات كربوكسيلية C3-C15- carboxylic esters غير مشبعة، بصفة خاصة إسترات esters من ألكانولات C1-C6- alkanols alkanols ، أو أنهيدريدات anhydrides ، بصفة خاصة ميثاكريلات ميثيل methyl methacrylate ، ميثاكريلات إيثيل ethyl methacrylate ، ميثاكريلات بيوتيل عادي n butyl methacrylate أو ميثاكريلات بيوتيل ثالثي tert-butyl methacrylate ، أكريلات ميثيل methyl acrylate ، أكريلات إيثيل ethyl acrylate ، أكريلات بيوتيل عادي n-butyl acrylate ، أكريلات ٢-إيثيل هكسيل 2 ethylhexyl acrylate ، أكريلات بيوتيل ثالثي tert-butyl acrylate ، أنهيدريد ميثاكريليك methacrylic anhydride ، أنهيدريد ماليك maleic anhydride أو أنهيدريد إيتاكونيك itaconic anhydride ، و ١-أولفينات olefins مثل بروبين propene ، ١-بيوتين butene ، ١-بنتين pentene ، ١-هكسين hexene ، ١-أوكتين octene أو ١-ديسين decene . ويكون البروبين Propene ، ١-بيوتين، ١-هكسين، حمض الأكريليك، أكريلات البيوتيل العادي n-butyl acrylate ، أكريلات البيوتيل الثالثي tert-butyl acrylate ، أو أكريلات ٢-إيثيل هكسيل ethylhexyl acrylate مناسبين بصفة خاصة كمونومر مشترك إضافي. مع ذلك، بشكل

مفضل أكثر البلمرة المشتركة طبقاً لهذا الاختراع هي فقط بلمرة مشتركة للإيثيلين وإسترات كحول الفاينيل.

تمتلك بوليمرات مشتركة من الإيثيلين الناتجة بعملية هذا الاختراع بشكل مفضل نسبة مونومر مشترك من ٣ إلى ٥٠% بالوزن، بشكل أكثر تفضيلاً من ٥ إلى ٤٥% بالوزن وبصفة خاصة من ١٠ إلى ٤٠% بالوزن. في تجسيم مفضل بصفة خاصة، يتم الحصول على بوليمرات مشتركة للإيثيلين-خلات الفاينيل التي تمتلك نسبة خلات فاينيل من ١٠ إلى ٤٠% بالوزن.

نسبة المونومر المشترك أو المونومرات المشتركة في خليط التفاعل تكون طبقاً لذلك بشكل مفضل من ٣ إلى ٥٠% بالوزن وبشكل أكثر تفضيلاً من ٥ إلى ٤٥% بالوزن وبصفة خاصة من ١٠ إلى ٤٠% بالوزن، بناءاً على كمية المونومرات، أي مجموع الإيثيلين وكل المونومرات المشتركة. اعتماداً على نوع المونومر المشترك، يفضل شحن المونومرات المشتركة عند مجموعة من النقاط المختلفة إلى المفاعل.

لأغراض هذا الاختراع، البوليمرات هي كل المواد التي يتم تكوينها من اثنين على الأقل من وحدات المونومر. وتكون بشكل مفضل عبارة عن بوليمرات مشتركة ذات متوسط وزن جزيئي Mn أكثر من ٢٠٠٠٠ جم/مول. مع ذلك، يمكن بشكل مميز أيضاً استخدام طريقة الاختراع في تحضير الأوليجومرات، الشموع والبوليمرات ذات الوزن الجزيئي Mn أقل من ٢٠٠٠٠ جم/مول.

البادئات الممكنة لبدء البلمرة ذات الشقوق الحرة في مناطق التفاعل الخاصة تكون بصفة عامة عبارة عن كل المواد التي قد تنتج أنواع شقوق تحت الظروف في مفاعل البلمرة. أمثلة مثل بادئات البلمرة ذات الشقوق الحرة المذكورة عبارة عن فوق أكاسيد عضوية أو مركبات أزو والتي تمثل كلاً منها تجسيم مفضل لعملية هذا الاختراع. أمثلة فوق الأكاسيد العضوية المناسبة عبارة عن إسترات فوق أوكسي peroxy esters ، كيتالات فوق أوكسي peroxy ketals ، كيتونات فوق أوكسي peroxy ketones وكربونات فوق أوكسي peroxycarbonates ، على سبيل المثال ثاني كربونات ثاني(٢-إيثيل هكسيل)فوق أوكسي di(2-ethylhexyl) peroxydicarbonate ، ثاني كربونات ثاني هكسيل حلقي فوق أوكسي dicyclohexyl peroxydicarbonate ، ثاني كربونات ثاني أستيل فوق أوكسي diacetyl peroxydicarbonate ، كربونات بيوتيل ثالثي فوق

أوكسي أيزوبروبيل tert-butyl peroxyisopropylcarbonate ، فوق أكسيد ثاني بيوتيل ثالثي di-tert-butyl peroxide ، فوق أكسيد ثاني أميل ثالثي di-tert-amyl peroxide ، فوق أكسيد ثاني كيوميل dicumyl peroxide ، ٢، ٥-ثاني ميثيل-٢، ٥-ثاني بيوتيل ثالثي فوق أوكسي هكسان 2 , 5-dimethyl-2,5-di-tert-butylperoxyhexane ، فوق أكسيد بيوتيل ثالثي كيوميل tert-butyl cumyl peroxide ، ٢، ٥-ثاني ميثيل-٢، ٥-ثاني(بيوتيل ثالثي فوق أوكسي)هكس-٣-اين 2,5-dimethyl-2,5-di(tert-butylperoxy)hex-3-yne ، ١، ٣-ثاني أيزوبروبيل أحادي هيدرو فوق أكسيد 1,3-diisopropyl monohydroperoxide أو بيوتيل ثالثي هيدرو فوق أكسيد tert-butyl hydroperoxide ، فوق أكسيد ثاني ديكانويل didecanoyl peroxide ، ٢، ٥-ثاني ميثيل-٢، ٥-ثاني(٢-إيثيل هكسانويل فوق أوكسي)هكسان 2,5-dimethyl-2,5-di(2-ethylhexanoyl¬peroxy)hexane ، أميل ثالثي فوق أوكسي-٢-إيثيل هكسانوات tert-amyl peroxy-2-ethylhexanoate ، فوق أكسيد ثاني بنزويل tert-butyl peroxy-2-ethyl¬hexanoate ، بيوتيل ثالثي فوق أوكسي-٢-إيثيل هكسانوات tert-butyl peroxydiethylacetate ، بيوتيل ثالثي فوق أوكسي ثاني إيثيل خلات tert-butyl peroxydiethylisobutyrate ، بيوتيل ثالثي فوق أوكسي ثاني إيثيل أيزوبيوتيرات tert-butyl peroxy-3,5,5-trimethylhexanoate ، بيوتيل ثالثي فوق أوكسي-٣، ٥، ٥-ثالث ميثيل هكسانوات ١،١ -di(tert-butylperoxy)-3,3,5 trimethylcyclohexane ، ١،١-ثاني(بيوتيل ثالثي فوق أوكسي)-٣، ٣، ٥-ثالث ميثيل هكسان حلقي di(tert-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexane 1,1 ، ١،١-ثاني(بيوتيل ثالثي فوق أوكسي)هكسان حلقي 1,1-di(tert-butyl¬peroxy)cyclohexane ، بيوتيل ثالثي فوق أوكسي خلات tert-butyl peroxyacetate ، فوق أوكسي نيوديكانوات كيوميل cumyl peroxyneodecanoate ، أميل ثالثي فوق أوكسي نيوديكانوات tert-amyl peroxy¬neodecanoate ، أميل ثالثي فوق أوكسي بيفالات tert-amyl peroxypivalate ، بيوتيل ثالثي فوق أوكسي نيوديكانوات tert-butyl peroxyneodecanoate ، بيوتيل ثالثي فوق ماليبات tert-butyl permaleate ، بيوتيل ثالث فوق أوكسي بيفالات tert-butyl peroxypivalate ، بيوتيل ثالثي فوق أوكسي أيزونونانوات tert-butyl peroxyisononanoate ، هيدرو فوق أكسيد ثاني أيزوبروبيل بنزين diisopropylbenzene

hydroperoxide ، هيدرو فوق أكسيد كيومين cumene hydroperoxide ، بيوتيل ثالثي فوق أوكسي بنزوات tert-butyl peroxybenzoate ، هيدرو فوق أكسيد كيتون ميثيل أيزوبيوتيل methyl isobutyl ketone hydroperoxide ، ٣، ٦، ٩-ثالث إيثيل-٣، ٦، ٩-ثالث ميثيل-ثالث فوق أوكسو-نونان حلقي 3,6,9 triethyl-3,6,9-trimethyl-hydroperoxide, triperoxocyclononane و ٢،٢-ثاني(بيوتيل ثالثي فوق أوكسي)بيوتان 2,2-di(tert-butylperoxy)butane . أزوألكانات (ثاني أزينات) Azoalkanes (diazenes)، إسترات أزو ثاني كربوكسيليك azodicarboxylic esters ، ثاني نيتريلات أزو ثاني كربوكسيليك azodicarboxylic dinitriles مثل أزو ثاني أيزو بيوتيرونيتريل azobisisobutyronitrile والهيدروكربونات التي تتحلل إلى الشقوق الحرة والمشار لها أيضاً بالبادئات كربون - كربون، على سبيل المثال مشتقات ١، ٢-ثاني فينيل diphenyl -١، ٢-ثاني ميثيل إيثان dimethylethane ومشتقات ١،١، ٢،٢-رابع ميثيل إيثان tetramethylethane ، مناسبة أيضاً. من الممكن استخدام إما البادئات الفردية أو بشكل مفضل مخاليط من البادئات العديدة. ويكون مدى كبير من البادئات، بصفة خاصة فوق الأكاسيد، متاح تجارياً، على سبيل المثال منتجات Akzo Nobel المقدمة تحت الأسماء التجارية Trigonox® أو Perkadox®.

في تجسيم مفضل لعملية الاختراع، تستخدم بادئات البلمرة فوق الأكسيدية peroxidic polymerization initiators التي تمتلك درجة حرارة تحلل عالية نسبياً. تشتمل بادئات البلمرة فوق الأكسيدية المناسبة، على سبيل المثال، على ثاني-(٢-إيثيل هكسيل)فوق أوكسي ثاني كربونات di-(2-ethylhexyl)peroxydicarbonate ، بيوتيل ثالثي فوق أوكسي-٢-إيثيل هكسانوات tert-butyl peroxy-2-ethylhexanoate ، ١،١-ثاني(بيوتيل ثالثي فوق أوكسي)هكسان حلقي 1,1-di(tert-butylperoxy)cyclohexane ، ٢،٢-ثاني(بيوتيل ثالثي فوق أوكسي)بيوتان 2,2-di(tert-butylperoxy)butane ، بيوتيل ثالثي فوق أوكسي-٣، ٥، ٥-ثالث ميثيل هكسانوات tert butyl peroxy-3,5,5-trimethylhexanoate ، بيوتيل ثالثي فوق أوكسي بنزوات tert-butyl peroxybenzoate ، ٢، ٥-ثاني ميثيل-٢، ٥-ثاني(بيوتيل ثالثي فوق أوكسي)هكسان 2,5-dimethyl-2,5-di(tert-butylperoxy)hexane ، فوق أكسيد بيوتيل ثالثي كيوميل tert-butyl cumyl peroxide ، فوق أكسيد ثاني بيوتيل ثالثي-di

tert-butyl peroxide و ٢، ٥-ثاني ميثيل-٢، ٥-ثاني(بيوتيل ثالثي فوق أوكسي)هكس-٣-اين 2,5-dimethyl-2,5-di(tert-butylperoxy)hex-3-yne ، ويفضل بصفة خاصة استخدام بيوتيل ثالثي فوق أوكسي-٣، ٥، ٥-ثالث ميثيل هكسانوات-3,5,5 tert butyl peroxy trimethylhexanoate ، ثاني-(٢-إيثيل هكسيل)فوق أوكسي ثاني كربونات-2)-di ethylhexyl)peroxydicarbonate أو بيوتيل ثالثي فوق أوكسي-٢-إيثيل هكسانوات-tert butyl peroxy-2-ethylhexanoate.

يمكن استخدام البادئات فردياً أو كخليط بتركيزات من ٠،١ مول/t إلى ٥٠ مول/t من بولي الإيثيلين المنتج، بصفة خاصة من ٠،٢ مول/t إلى ٢٠ مول/t ، في كل منطقة تفاعل. في تجسيم مفضل لهذا الاختراع بادئ البلمرة ذي الشقوق الحرة، الذي يشحن إلى منطقة تفاعل، عبارة عن خليط من اثنين على الأقل من مركبات الآزو المختلفة أو فوق الأكاسيد العضوية. إذا استخدمت مثل هذه المخاليط البادئة من المفضل أن تشحن هذه إلى كل مناطق التفاعل. لا يوجد حد لعدد البادئات المختلفة في مثل هذا الخليط، مع ذلك بشكل مفضل تتكون المخاليط من اثنين إلى ستة وبصفة خاصة من اثنين، ثلاثة أو أربعة بادئات مختلفة. يفضل بصفة خاصة استخدام مخاليط من البادئات التي تمتلك درجات حرارة تحلل مختلفة.

من المميز غالباً استخدام البادئات في الحالة المذابة. أمثلة المذيبات المناسبة عبارة عن كيتونات وهيدروكربونات أليفاتية، بصفة خاصة أوكتان، ديكان وأيزو دوديكان وأيضاً هيدروكربونات-C8 C25- مشبعة أخرى. تتضمن المحاليل على البادئات أو مخاليط البادئات بنسب من ٢ إلى ٦٥% بالوزن، بشكل مفضل من ٥ إلى ٤٠% بالوزن وبشكل مفضل بصفة خاصة من ١٠ إلى ٣٠% بالوزن.

في عملية الاختراع، يمكن تغيير الوزن الجزيئي للبوليمرات molecular weight of the polymers المراد تحضيرها كالعادة بإضافة معدلات والتي تعمل كعوامل ناقلة للسلسلة-chain transfers agents. أمثلة المعدلات المناسبة عبارة عن هيدروجينhydrogen ، هيدروكربونات أليفاتية aliphatic وأولفينية olefinic ، على سبيل المثال البروبانpropane ، البيوتان butane ، البنتانpentane ، الهكسانhexane ، الهكسان الحلقيcyclohexane ، البروبين propene ، ١-بيوتينbutene ، ١-بنتينpentene أو ١-هكسينhexene ، كيتونات

ketones مثل أسيتونacetone ، كيتون ميثيل إيثيل (٢-بيوتانون) methyl ethyl ketone (2-butanone), كيتون ميثيل أيزوبيوتيلmethyl isobutyl ketone ، كيتون ميثيل أيزو أميلmethyl isoamyl ketone ، كيتون ثاني إيثيلdiethyl ketone أو كيتون ثاني أميل diamyl ketone ، ألدهيدات aldehydes مثل فورمالدهيدformaldehyde ، أسيتالدهيد acetaldehyde أو بروبيونالدهيدpropionaldehyde وكحولات أليفاتية مشبعة saturated aliphatic alcohols مثل ميثانولmethanol ، إيثانولethanol ، بروبانولpropanol ، أيزوبروبانولisopropanol أو بيوتانولbutanol . يفضل بصفة خاصة استخدام الألدهيدات الأليفاتية المشبعةsaturated aliphatic aldehydes ، بصفة خاصة البروبيونالدهيد propionaldehyde أو ١-أولفينات olefins مثل بروبينpropene ، ١-بيوتينbutene أو ١-هكسينhexene ، أو هيدروكربونات أليفاتيةaliphatic hydrocarbons مثل البروبان propane.

يتم إجراء عملية الاختراع عند ضغوط من ١١٠ ميجا باسكال إلى ٥٠٠ ميجا باسكال، ويفضل ضغوط من ١٦٠ ميجا باسكال إلى ٣٥٠ ميجا باسكال ويفضل بصفة خاصة ضغوط من ٢٠٠ ميجا باسكال إلى ٣٣٠ ميجا باسكال. وتكون درجات الحرارة في المدى من ١٠٠°م إلى ٣٥٠°م، بشكل مفضل من ١٢٠°م إلى ٣٠٠°م وبشكل مفضل بصفة خاصة من ١٣٠°م إلى ٢٩٠°م.

يمكن إجراءعملية هذا الاختراع بكل أنواع المفاعلات العالية الضغط المناسبة للبلمرة العالية الضغط. المفاعلات العالية الضغط المناسبة، على سبيل المثال، عبارة عن مفاعلات أنبوبية أو مفاعلات أوتوكلاف أو اتحادات من هذه المفاعلات. بشكل مفضل المفاعلات العالية الضغط عبارة عن مفاعلات أنبوبية أو مفاعلات أوتوكلاف وبصفة خاصة مفاعلات أنبوبية. مفاعلات الأوتوكلاف العالية الضغط الشائعة عبارة عن مفاعلات مقلبة وتمتلك نسبة طول إلى قطر في المدى من ٢ إلى ٣٠، بشكل مفضل من ١٠ إلى ٢٠. المفاعلات الأنبوبية المناسبة عبارة عن أنابيب طويلة أساسياً، سميكة الجدار، والتي تكون عادةً من حوالي ٠،٥ كيلومتر إلى ٤ كيلومتر، بشكل مفضل من ١ كيلومتر إلى ٣ كيلومتر وبصفة خاصة من ١،٥ كيلومتر إلى ٢،٥ كيلومتر في الطول. ويكون القطر الداخلي للأنابيب عادةً في المدى من حوالي ٣٠ مم إلى ١٢٠ مم وبشكل مفضل من ٤٠ مم إلى ٩٠ مم. تمتلك هذه المفاعلات الأنبوبية بشكل مفضل نسبة طول

إلى قطر أكبر من ١٠٠٠، بشكل مفضل من ١٠٠٠٠ إلى ٤٠٠٠٠ وبصفة خاصة من ٢٥٠٠٠ إلى ٣٥٠٠٠.

تمتلك المفاعلات الأنبوبية tubular reactors المفضلة اثنين على الأقل من مناطق التفاعل، بشكل مفضل من ٢ إلى ٦ مناطق تفاعل وبشكل أكثر تفضيلاً من ٢ إلى ٥ مناطق تفاعل. يعطى عدد مناطق التفاعل بعدد نقاط الشحن للبادئ. قد تكون نقطة الشحن المذكورة، على سبيل المثال، عبارة عن نقطة حقن لمحلول من مركبات الآزو azo أو فوق الأكاسيد العضوية organic peroxides. يضاف البادئ الجديد إلى المفاعل، حيث يتحلل إلى الشقوق الحرة ويبدأ البلمرة الإضافية. الحرارة المولدة في التفاعل ترفع درجة حرارة خليط التفاعل، حيث تتولد حرارة أكثر من التي يمكن إزالتها خلال جدران المفاعل الأنبوبي. درجة الحرارة المتزايدة تزيد معدل تحلل البادئات ذات الشقوق الحرة وتعجل البلمرة إلى أن يستهلك كل البادئ ذي الشقوق الحرة تماماً. بعد ذلك لا تولد حرارة إضافية وتنخفض درجة الحرارة مرة أخرى حيث تكون درجة حرارة جدران المفاعل أقل من التي لخليط التفاعل. طبقاً لذلك، الجزء من المفاعل الأنبوبي في اتجاه نقطة شحن البادئ الذي فيه ترتفع درجة الحرارة هو منطقة التفاعل، بينما الجزء بعد ذلك، الذي فيه تنخفض درجة الحرارة مرة أخرى، يكون بشكل سائد عبارة عن منطقة تبريد. كمية وطبيعة بادئات الشقوق الحرة المضافة تعين مقدار ارتفاع درجة الحرارة وطبقاً لذلك تسمح بضبط هذه القيمة. طبيعياً، يتم ضبط ارتفاع درجة الحرارة ليكون في المدى من ٧٠°م إلى ١٥٠°م في منطقة التفاعل الأولى و٥٠°م إلى ١١٠°م لمناطق التفاعل اللاحقة اعتماداً على مواصفات الناتج وشكل المفاعل.

يتم عادةً إجراء كبس خليط المونومر إلى ضغط البلمرة طبقاً لهذا الاختراع باثنين على الأقل من المكابس المشغلة بالتتابع والتي فيها المكبس المنخفض الضغط يكبس أولاً خليط المونومر إلى ضغط من ١٠ ميجا باسكال إلى ٥٠ ميجا باسكال والمكبس العالي الضغط يكبس أيضاً بعد ذلك خليط المونومر إلى ضغط البلمرة من ١١٠ ميجا باسكال إلى ٥٠٠ ميجا باسكال. بشكل مفضل يكون المكبس المنخفض الضغط والمكبس العالي الضغط عبارة عن مكابس متعددة المراحل. من الممكن أيضاً فصل واحد أو أكثر من مراحل أحد هذه المكابس أو كلاهما وتقسيمها إلى مكابس منفصلة. مع ذلك، تستخدم عادةً مجموعة من مكبس واحد منخفض الضغط ومكبس واحد عالي الضغط لكبس خليط المونومر إلى ضغط البلمرة. في هذه الحالات، أحياناً يصمم المكبس الكلي

المنخفض الضغط كالمكبس الأولي. مع ذلك، من الشائع أيضاً تصميم الواحد أو الأكثر من المراحل الأولي للمكبس المنخفض الضغط، الذي يكبس غاز إعادة الدوران من أداة الفصل المنخفضة الضغط إلى ضغط شحنة الإيثيلين الجديدة، كمكبس معزز والواحد أو الأكثر من المراحل الإضافية كمكبس أولي بالرغم من أنها جميعاً جزء من جهاز واحد.

بشكل شائع يتضمن جهاز البلمرة، بجانب مفاعل البلمرة، على خط إعادة دوران الغاز عالي الضغط لإعادة دوران الغاز المنفصل في أداة فصل عالية الضغط من خليط التفاعل وخط إعادة دوران غاز منخفض الضغط لإعادة دوران الغاز المنفصل في أداة فصل منخفضة الضغط من خليط التفاعل. يشحن بعد ذلك الغاز المعاد الدوران في خط إعادة دوران الغاز العالي الضغط إلى المكبس العالي الضغط ويشحن الغاز المعاد الدوران في خط إعادة دوران الغاز المنخفض الضغط إلى المكبس المنخفض الضغط، بشكل مفضل إلى أول المراحل. بشكل مفضل، يضغط الغاز المعاد الدوران القادم من خط إعادة دوران الغاز المنخفض الضغط بالمكبس المعزز إلى ضغط الشحنة الجديدة من المونومرات غير المشبعة إيثيلينياً، بشكل مفضل الإيثيلين، المجمع بعد ذلك مع شحنة الغاز الجديدة وتضغط الغازات المجمعة أيضاً في المكبس الأولي، إلى ضغط من ١٠ ميجا باسكال إلى ٥٠ ميجا باسكال. بشكل مفضل، يتضمن المكبس المنخفض الضغط، أي اتحاد المكبس المعزز والمكبس الأولي، على خمس أو ست مراحل كبس، اثنين أو ثلاثة في المكبس المعزز قبل إضافة الغاز الجديد واثنين أو ثلاثة في المكبس الأولي بعد إضافة الغاز الجديد fresh gas.

كما هو شائع للمكابس المستخدمة في البلمرة العالية الضغط للإيثيلين، طبقاً لهذا الاختراع يبرد خليط المونومر المضغوط بعد كل مرحلة ضغط في المكبس المنخفض الضغط ويفصل جزء من خليط الغاز، الذي يكون عبارة عن سائل بعد هذا التبريد، ويرجع إلى جهاز البلمرة في الصورة السائلة. بشكل مفضل يتم أولاً تجميع الأجزاء السائلة الناتجة بعد المراحل الفردية من الضغط قبل إرجاعها إلى جهاز البلمرة. بشكل مفضل يعاد دوران هذه السوائل إلى موضع بين المكبس المنخفض الضغط والمكبس العالي الضغط.

طبقاً لعملية هذا الاختراع ينقى على الأقل جزء من الأجزاء السائلة الناتجة بعد ضغط خليط المونومر في مدى الضغط من ٠،١ ميجا باسكال إلى ١٠ ميجا باسكال قبل إرجاعه إلى عملية

البلمرة. مما يعني، أنه ينقى على الأقل جزء من السائل الناتج بعد الضغط في مراحل المكبس المعزز. بشكل مفضل تنقى الكمية الكلية من السوائل liquids .

بشكل مفضل تتضمن تنقية جزء السائل المفصول على خطوة تقطير distillation ، بشكل مفضل تقطير ثنائي الخطوات. في تجسيم مفضل لهذا الاختراع يشحن الجزء السائل إلى عمود تقطير distillation column أول، بشكل مفضل عند موضع في مركز العمود. يسحب جزء عالي الغليان نسبياً، والذي يحتوي عادةً كمكونات أساسية على هيدروكربونات ذات ثمانية أو أكثر من ذرات الكربون، على سبيل المثال أيزو دوديكان isodocecane والذي يستخدم بشكل شائع كمذيب للبادئات solvent for initiators ، حمض الخليك acetic acid وبيوتانول ثالثي-tert butanol ، بعد ذلك عند قاع العمود ويصرف بشكل مفضل. يسحب جزء منخفض الغليان نسبياً من أعلى العمود وينقل إلى عمود تقطير ثاني، بشكل مفضل عند موضع في مركز العمود. يسحب جزء منخفض الغليان نسبياً، والذي يحتوي عادةً كمكونات أساسية على أسيتالدهيد acetaldehyde ، أسيتون acetone ، ميثانول methanol وبقايا من الماء، عند أعلى عمود التقطير الثاني ويصرف بشكل مفضل. وتسحب إسترات الفاينيل المنقاة كخلات فاينيل بعد ذلك من قاع عمود التقطير الثاني.

من المفضل أيضاً أن تتضمن تنقية جزء السائل المفصول على خطوة إزالة الماء بواسطة منخل جزيئي.

في تجسيم مفضل لهذا الاختراع تنقى الأجزاء السائلة بالتقطير أو بإزالة الماء بواسطة منخل جزيئي. بعد ذلك بشكل مفضل تنقى الأجزاء السائلة أولاً بالتقطير، بشكل مفضل تقطير ذي خطوتين، وتعالج بعد ذلك بمنخل جزيئي. في مثل هذا الإعداد، ترسل بعد ذلك أولاً بشكل مفضل أيضاً شحنة المونومر المشترك الجديدة إلى وحدة إزالة الماء وتشحن بعد ذلك إلى جهاز البلمرة سوياً مع السائل المنقى القادم من خطوة التقطير. في مثل هذه الحالة يتم خفض نسبة الماء في المونومر المشترك الجديد عادةً من حوالي ٢٠٠ إلى ٤٠٠ جزء لكل مليون (كتلة/كتلة) إلى أقل من ٣٠ جزء لكل مليون (كتلة/كتلة).

بشكل مفضل تكون نسبة إسترات كحول الفاينيل في الأجزاء السائلة المنقاة، أي قبل إرجاعه إلى جهاز البلمرة، أكثر من ٩٩،٥% من الوزن، بشكل أكثر تفضيلاً أكثر من ٩٩،٧% من الوزن وبصفة خاصة أكثر من ٩٩،٩% من الوزن. وتكون نسبة الماء في الأجزاء السائلة المنقاة بشكل مفضل أقل من ٣٠ جزء لكل مليون.

شكل ١ يوضح تخطيطياً إعداد نموذجي لجهاز بلمرة بمفاعل أنبوبي للبلمرة المشتركة للإيثيلين وإسترات كحول الفاينيل مثل خلات الفاينيل طبقاً للمجال السابق. توصف عملية البلمرة على أساس أن خلات الفاينيل هي مونومر المشترك من إستر الفاينيل.

يضاف الإيثيلين الجديد، الذي يمتلك ضغط ٤ ميجا باسكال، إلى جهاز البلمرة عكس اتجاه المكبس الأولي (١)، الذي بواسطته يتم ضغطه سوياً مع غاز إعادة الدوران إلى ضغط حوالي ٢٨ ميجا باسكال. يضاف خلات الفاينيل الجديد عبر الخط (٢). بعد ذلك يضغط خليط الغاز إلى ضغط بلمرة حوالي ٣٠٠ ميجا باسكال باستخدام مكبس عالي الضغط high-pressure compressor (٣). يشحن خليط المونومر التارك للمكبس العالي الضغط (٣) إلى سخان مسبق pre-heater (٤)، حيث يسخن خليط التفاعل مسبقاً إلى درجة حرارة بدء التفاعل من حوالي ١٢٠°م إلى ١٨٠°م، وينقل بعد ذلك إلى المفاعل الأنبوبي tubular reactor (٥).

المفاعل الأنبوبي (٥) أساسياً عبارة عن أنبوبة طويلة سميكة الجدار بأغطية تبريد لإزالة حرارة التفاعل المحررة من خليط التفاعل بواسطة دائرة مبردة (غير موضحة). يكون عادةً من حوالي ٠،٥ كم إلى ٤ كم، بشكل مفضل من ١ كم إلى ٣ كم وبصفة خاصة من ١،٥ كم إلى ٢،٥ كم في الطول. ويكون القطر الداخلي للأنبوبة عادةً في المدى من حوالي ٣٠ مم إلى ١٢٠ مم وبشكل مفضل من ٦٠ مم إلى ٩٠ مم.

المفاعل الأنبوبي (٥) الموضح في الشكل ١ يمتلك أربع نقاط حقن بادئ initiator injection points منفصلة مكانياً spatially separated (٦أ) إلى (٦د) لشحن البادئات أو مخاليط البادئ initiator mixtures l ١ إلى l ٤ إلى المفاعل وطبقاً لذلك أيضاً أربع مناطق تفاعل. بشحن بادئات الشقوق الحرة المناسبة، التي تتحلل عند درجة حرارة خليط التفاعل، إلى المفاعل الأنبوبي

يبدأ تفاعل البلمرة. حرارة التفاعل المولدة ترفع درجة حرارة خليط التفاعل، حيث تولد حرارة أكثر من التي يمكن إزالتها خلال جدران المفاعل الأنبوبي walls of the tubular reactor .

كمية وطبيعة بادئات الشقوق الحرة المضافة تعين مقدار ارتفاع درجة الحرارة وطبقاً لذلك تسمح بضبط هذه القيمة. طبيعياً، يتم ضبط ارتفاع درجة الحرارة في منطقة التفاعل الأولى ليكون في المدى من ٧٠°م إلى ١٥٠°م و٥٠°م إلى ١١٠°م لمناطق التفاعل اللاحقة اعتماداً على مواصفات الناتج وشكل المفاعل. خليط التفاعل يترك المفاعل الأنبوبي (٥) خلال صمام خافض للضغط العالي through a high-pressure let-down valve (٧) ويمر خلال مبرد بعد المفاعل (٨). بعد ذلك، يفصل البوليمر الناتج من الإيثيلين غير المتفاعل وخلات الفاينيل ومن المركبات الأخرى المنخفضة الوزن الجزيئي (الأوليجومرات، البوليمرات، المواد الإضافية، المذيب، إلخ) بواسطة أداة فصل عالية الضغط means of a high-pressure separator (٩) وأداة فصل منخفضة الضغط low-pressure separator (١٠)، ويفرغ ويكور عبر قاذف extruder ومحبب (مكون للحبيبات)granulator (١١).

يشحن الجزء من الإيثيلين وخلات الفاينيل الذي قد تم فصله في أداة الفصل العالية الضغط (٩) مرة أخرى إلى نهاية مدخل المفاعل الأنبوبي (٥) في الدائرة العالية الضغط high-pressure circuit (١٢) عند ٢٨ ميجا باسكال. يتم أولاً تحريره من المكونات الأخرى في مرحلة تنقية واحدة على الأقل ويضاف بعد ذلك إلى تيار المونومر بين المكبس الأولي (١) والمكبس العالي الضغط (٣). شكل ١ يوضح مرحلة تنقية واحدة متكونة من مستبدل حراري heat exchanger (١٣) وأداة فصل separator (١٤). من الممكن أيضاً مع ذلك استخدام مجموعة من مراحل التنقية. الدائرة العالية الضغط high-pressure circuit (١٢) تفصل عادةً الشموع.

يشغل الإيثيلين وخلات الفاينيل غير المتفاعلة التي قد تم فصلها في أداة الفصل المنخفضة الضغط (١٠) والتي تتضمن أيضاً، فيما بينها، على الجزء الرئيسي من نواتج البلمرة المنخفضة الوزن (الأوليجومرات)، في الدائرة المنخفضة الضغط (١٥) عند ضغط من حوالي ٠،١ إلى ٠،٤ ميجا باسكال في مجموعة من أدوات الفصل مع مستبدل حراري متواجد بين كل من أدوات الفصل وتشحن بعد ذلك إلى مكبس معزز booster compressor (٢١)، الذي فيه يتم كبسها إلى ضغط حوالي ٤ ميجا باسكال وتنقل بعد ذلك إلى المكبس الأولي (١). ويكون المكبس المعزز

(٢١) والمكبس الأولي (١) بشكل مفضل عبارة عن جزء من مكبس واحد منخفض الضغط، أي من جهاز واحد مشغل بموتور واحد. شكل ١ يوضح اثنين من مراحل التنقية المتكونة من المستبدلات الحرارية heat exchangers (١٦) و(١٨) وأدوات الفصل (١٧) و(١٩). من الممكن مع ذلك أيضاً استخدام مرحلة تنقية واحدة فقط أو بشكل مفضل أكثر من مرحلتين تنقية.

الدائرة المنخفضة الضغط (١٥) تفصل عادةً الزيت والشموع.

تبرد مخاليط الغاز المضغوطة في المراحل الفردية من المكبس المعزز (٢١) بعد كل مرحلة بالمستبدلات الحرارية (٢٢)، (٢٣) و(٢٤). نتيجة الذوبانية المحدودة لخلات الفاينيل في الإيثيلين في مدى الضغط الخاص، يتكثف جزء من خلات الفاينيل بتبريد خليط الغاز ويفصل في أدوات الفصل (٢٥)، (٢٦) و(٢٧). يتم إرجاع الطبقات الغازية إلى مراحل الضغط التالية المناظرة عبر الخطوط (٢٨)، (٢٩) و(٣٠). يتم تجميع الطبقات السائلة، المتكونة أساسياً من خلات الفاينيل، وإرجاعها إلى عملية البلمرة عبر الخط (٣١).

شكل ٢ يوضح تخطيطياً إعداد لجهاز بلمرة بمفاعل أنبوبي للبلمرة المشتركة للإيثيلين وإسترات كحول الفاينيل طبقاً لهذا الاختراع. توصف عملية البلمرة على أساس أن خلات الفاينيل هو مونومر مشترك من إستر الفاينيل، مع ذلك هذا غير محدد لمجال الاختراع.

يتم إجراء بلمرة وأيضاً فصل وإعادة دوران الإيثيلين غير المتفاعل وخلات الفاينيل كما في المخطط الموضح في الشكل ١. علاوة على ذلك، أيضاً تبرد مخاليط الغاز المضغوطة في المراحل الفردية للمكبس المعزز (٢١) بعد كل مرحلة بالمستبدلات الحرارية (٢٢)، (٢٣) و(٢٤)، وتفصل من المكونات المكثفة في أدوات الفصل (٢٥)، (٢٦) و(٢٧) وترجع إلى مراحل الضغط التالية المناظرة عبر الخطوط (٢٨)، (٢٩) و(٣٠).

يتم تجميع الطبقات السائلة الناتجة في أدوات الفصل (٢٥)، (٢٦) و(٢٧)، والتي تتكون أساسياً من خلات الفاينيل، وتنقل عبر الخط (٣٢) إلى عمود تقطير (٣٣). عند قاع العمود bottom of column (٣٣)، يسحب جزء عالي الغليان نسبياً متكون أساسياً من الهيدروكربونات المحتوية على ثمانية أو أكثر من ذرات الكربون، حمض الخليك والبيوتانول الثالثي عبر الخط (٣٤) ويصرف. ويسحب الجزء المنخفض الغليان نسبياً المحتوي على معظم خلات الفاينيل من أعلى

الأعمدة (٣٣) وينقل عبر الخط (٣٥) إلى عمود تقطير ثاني (٣٦). عند أعلى العمود (٣٦)، يسحب جزء منخفض الغليان نسبياً متكون أساسياً من الأسيتالدهيد، الأسيتون والميثانول عبر الخط (٣٧) ويصرف. يسحب خلات الفاينيل المنقى من قاع العمود (٣٦) وينقل عبر الخط (٣٨) إلى وحدة إزالة الماء water removal uni (٣٩) ويعاد دورانه بعد ذلك عبر الخط (٤٠) إلى عملية البلمرة. تتضمن وحدة إزالة الماء (٣٩) عادةً على منخل جزيئيmolecular sieve . يضاف خلات الفاينيل الجديد عبر الخط (٤١) ويمرر بعد ذلك أيضاً خلال وحدة إزالة الماء (٣٩) قبل شحنه إلى عملية البلمرة عبر الخط (٤٠).

أحد مزايا عملية هذا الاختراع أنها تسمح بالبلمرة المشتركة للإيثيلين وإسترات كحول الفاينيل عند درجات حرارة بلمرة قصوى أعلى بدون التأثير على خصائص البوليمر على سبيل المثال فقد في الوزن الجزيئي. نتيجة الإزالة الممكنة للحرارة الأعلى طبقاً لذلك من المفاعلات الأنبوبية، يمكن تحقيق تحول أعلى في خليط التفاعل بعد مروره خلال مفاعل البلمرة وتزداد سعة المفاعل الأنبوبي. علاوة على ذلك، التحول الأعلى يمكن تحقيقه أيضاً في مفاعلات الأوتوكلاف حيث يتناسب التحول طردياً مع درجات حرارة البلمرة القصوى في هذه المفاعلات الثابتة الحرارة بدون إزالة الحرارة ويكون متوسط الوزن الجزيئي للبوليمرات المشتركة للإيثيلين المنتجة، عند نسبة إستر فاينيل معطاة، أيضاً للبلمرة المشتركة للإيثيلين وإسترات الفاينيل في مفاعلات الأوتوكلاف autoclave reactors هو العامل المحدد لدرجة حرارة البلمرة القصوى. فضلاً عن ذلك، تخفض عملية هذا الاختراع التآكل في أجهزة البلمرة نتيجة إزالة الماء وحمض الخليك.

أمثلة

تم تعيين معدل تدفق المصهور MFR طبقاً لـ DIN EN ISO 1133:2005، الحالة D عند درجة حرارة ١٩٠°م تحت حمل ٢،١٦ كجم.

تم تعيين نسبة خلات الفاينيل في البوليمرات المشتركة طبقاً لمعيار الجمعية الأمريكية للاختبار والمواد ASTM: D5594 – 98 (reapproved 2004), "Standard Test Method for Determination of the Vinyl Acetate Content of Ethylene–Vinyl Acetate (EVA) Copolymers by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT–IR)"

مثال ١

تم إجراء بلمرة مشتركة عالية الضغط للإيثيلين وخلات الفاينيل في مفاعل أنبوبي عالي الضغط ذي التصميم الموضح في الشكل ٢ بأربع نقاط لحقن البادئ تمتلك في المجموع طول ١٧٠٠ م و٦٢ مم. استخدم البروبين كمنظم للوزن الجزيئي في مدى من ٠،٥ إلى ٢ كجم لكل طن من بوليمر مشترك من الإيثيلين-خلات الفاينيل المنتج.

أضيف البروبين إلى تيار الإيثيلين الجديد الداخل إلى المكبس الأولي (١). تم معايرة خلات الفاينيل الجديد للعملية بعد المكبس الأولي (١) عند جانب الشفط في المرحلة الأولى من المكبس العالي الضغط (٣). تم معايرة بادئات البلمرة للمفاعل الأنبوبي، باستخدام أيزو دوديكان كمذيب إضافي. كانت البادئات المستخدمة عبارة عن بيوتيل ثالثي فوق أوكسي-٣، ٥، ٥-ثالث ميثيل هكسانوات tert-butyl peroxy-3,5,5-trimethylhexanoate ، بيوتيل ثالثي فوق أوكسي بيفالات tert-butyl peroxypivalate وثاني(٢-إيثيل هكسيل) فوق أوكسي ثاني كربونات di(2-ethylhexyl) peroxydicarbonate. تم قياس درجة الحرارة عند فترات فاصلة معينة بطول المفاعل وتم ضبط درجات الحرارة القصوى لخليط التفاعل في مناطق التفاعل بعد نقاط حقن البادئ إلى المستويات المرغوبة بتنظيم كمية البادئات المضافة.

تم إجراء البلمرة المشتركة عند ضغط مدخل مفاعل ٢٧٠ ميجا باسكال. كانت إنتاجية الإيثيلين من المكبس العالي الضغط (٣) عبارة عن ٧٨،٧ طن/ساعة. وكانت إنتاجية خلات الفاينيل من المكبس العالي الضغط (٣) عبارة عن ١٧،٣ طن/ساعة.

تم إرسال السوائل المكثفة الناتجة في أدوات الفصل (٢٥)، (٢٦) و(٢٧) في المراحل الثلاثة من المكبس المعزز (٢١)، المحتوية أساسياً على خلات الفاينيل، إلى وحدة تقطير بها اثنين من أعمدة التقطير (٣٣) و(٣٦) ووحدة إزالة الماء (٣٩) قبل إعادة دورانها إلى البلمرة.

تم تحضير بوليمر مشترك من إيثيلين-خلات فاينيل بقيمة MFR عند درجة حرارة ١٩٠°م تحت حمل ٢،١٦ كجم ٢،٦ جم/١٠ دقائق ونسبة خلات فاينيل ١٨ وزن%. من الممكن إنتاج البوليمر المشترك بمعدل إنتاج في الساعة ٢٤،٤ طن/ساعة عند البلمرة بدرجات حرارة بلمرة قصوى في المدى من ٢٤٠ إلى ٢٥٠°م.

مثال مقارن أ

تم تكرار المثال ١، مع ذلك باستخدام إعداد كما يوضح في الشكل ١. بمعنى أن السوائل المكثفة الناتجة في أدوات الفصل (٢٥)، (٢٦) و(٢٧)، التي احتوت أساسياً على خلات فاينيل، تم إرجاعها إلى البلمرة بدون أي تنقية إضافية.

تم تحضير بوليمر مشترك من إيثيلين–خلات فاينيل بقيمة MFR عند درجة حرارة ١٩٠°م تحت حمل ٢،١٦ كجم ٢،٧ جم/١٠ دقائق ونسبة خلات فاينيل ١٨ وزن%. مع ذلك، للوفاء بمدى MFR المحدد من ٢،٣ إلى ٢،٩ جم/١٠ دقائق ولا تنتج في قيم MFR عالية جداً، من الضروري تحديد شحنة البادئ لكمية فيها يمكن الحصول فقط على درجات حرارة بلمرة قصوى في المدى من ٢٣٥ إلى ٢٤٥°م. طبقاً لذلك، يمكن تحقيق فقط معدل إنتاج في الساعة ٢٢،١ طن/ساعة.

مثال ٢

تم إجراء بلمرة مشتركة عالية الضغط للإيثيلين وخلات الفاينيل كما في المثال ١. مع ذلك، كانت إنتاجية الإيثيلين من المكبس العالي الضغط (٣) عبارة عن ٨٦،٤ طن/ساعة وكانت إنتاجية خلات الفاينيل من المكبس العالي الضغط (٣) عبارة عن ٩،٦ طن/ساعة.

تم تحضير بوليمر مشترك من إيثيلين–خلات فاينيل بقيمة MFR عند درجة حرارة ١٩٠°م تحت حمل ٢،١٦ كجم ٤ جم/١٠ دقائق ونسبة خلات فاينيل ١٨ وزن%. من الممكن إنتاج البوليمر المشترك بمعدل إنتاج في الساعة ٢٧،٣ طن/ساعة عند البلمرة بدرجات حرارة بلمرة قصوى في المدى من ٢٥٥ إلى ٢٦٥°م.

مثال مقارن ب

تم تكرار المثال ٢، مع ذلك باستخدام إعداد كما يوضح في الشكل ١. بمعنى إرجاع السوائل المكثفة الناتجة في أدوات الفصل (٢٥)، (٢٦) و(٢٧) إلى البلمرة بدون أي تنقية إضافية.

تم تحضير بوليمر مشترك من إيثيلين–خلات فاينيل بقيمة MFR عند درجة حرارة ١٩٠°م تحت حمل ٢،١٦ كجم ٤،١ جم/١٠ دقائق ونسبة خلات فاينيل ١٠ وزن%. مع ذلك، للوفاء بمدى MFR المحدد من ٣،٦ إلى ٤،٤ جم/١٠ دقائق ولا تنتج في قيم MFR عالية جداً، من الضروري

تحديد شحنة البادئ لكمية فيها يمكن الحصول فقط على درجات حرارة بلمرة قصوى في المدى من ٢٤٥ إلى ٢٥٥°م. طبقاً لذلك، يمكن تحقيق فقط معدل إنتاج في الساعة ٢٤،٥ طن/ساعة.

عناصر الحماية

١. عملية للبلمرة المشتركة للإيثيلين copolymerizing ethylene وإسترات كحول الفينيل esters of vinyl alcohol في وجود بادئات البلمرة polymerization initiators ذات الشقوق عند ضغوط في المدى من ١١٠ ميجا باسكال إلى ٥٠٠ ميجا باسكال ودرجات حرارة في المدى من ١٠٠°م إلى ٣٥٠°م في جهاز بلمرة مشغل باستمرار متضمن على مفاعل بلمرة polymerization reactor وواحد أو أكثر من المكابس compressors ، التي تضغط خليط المونومر monomer mixture المشحون إلى مفاعل البلمرة إلى ضغط البلمرة polymerization pressure،

فيها يتم ضغط خليط المونومر بتسلسل من مراحل الضغط التي فيها يبرد خليط الغاز المضغوط compressed gas mixture بعد كل مرحلة ضغط ويفصل الجزء من خليط المونومر، الذي يكون سائل بعد هذا التبريد، ويتم إرجاعه إلى جهاز البلمرة في الصورة السائلة، و

فيها ينقى على الأقل جزء من الأجزاء السائلة الناتجة بعد ضغط خليط المونومر في مرحلة الضغط الخاصة إلى ضغط من ٠،٢ ميجا باسكال إلى ١٠ ميجا باسكال قبل إرجاعه إلى عملية البلمرة.

٢. عملية للبلمرة المشتركة للإيثيلين وإسترات كحول الفينيل طبقاً للعنصر ١، فيها تتضمن تنقية الأجزاء السائلة المفصولة على خطوة تقطير distillation .

٣. عملية للبلمرة المشتركة للإيثيلين وإسترات كحول الفينيل طبقاً للعنصر ٢، فيها تتضمن خطوة التقطير على تقطير ذي خطوتين.

٤. عملية للبلمرة المشتركة للإيثيلين وإسترات كحول الفينيل طبقاً لأي من العناصر ١ إلى ٣، فيها تتضمن تنقية الأجزاء السائلة المفصولة على خطوة إزالة الماء بواسطة منخل جزيئي molecular sieve .

٥. عملية للبلمرة المشتركة للإيثيلين وإسترات كحول الفينيل طبقاً لأي من العناصر ١ إلى ٤، فيها تكون نسبة إسترات كحول الفينيل في الأجزاء السائلة المنقاة أكثر من ٩٩،٥% من الوزن.

٦. عملية للبلمرة المشتركة للإيثيلين وإسترات كحول الفينيل طبقاً لأي من العناصر ١ إلى ٥، فيها نسبة الماء في الأجزاء السائلة المنقاة تكون أقل من ٣٠ جزء لكل مليون.

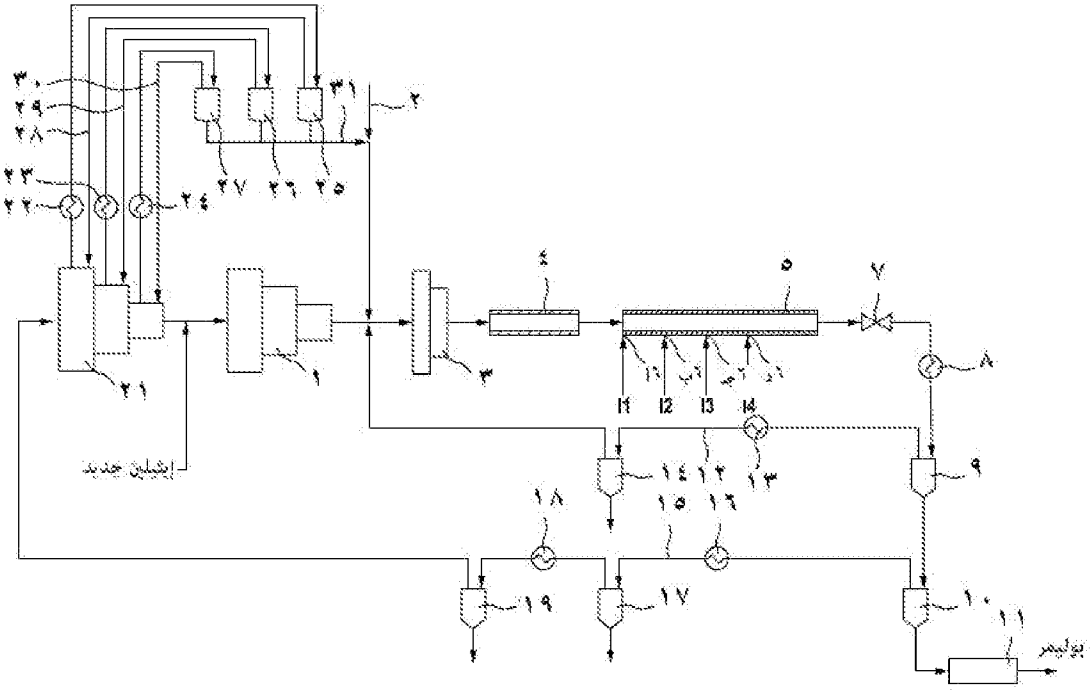
٧. عملية للبلمرة المشتركة للإيثيلين وإسترات كحول الفينيل طبقاً لأي من العناصر ١ إلى ٦، فيها نسبة المونومر المشترك comonomer أو المونومرات المشتركة comonomers في خليط المونومر المشحون إلى مفاعل البلمرة تكون من ٣ إلى ٥٠% بالوزن.

٨. عملية للبلمرة المشتركة للإيثيلين وإسترات كحول الفينيل طبقاً لأي من العناصر ١ إلى ٧، فيها إستر كحول الفينيل عبارة عن خلات فينيل vinyl acetate .

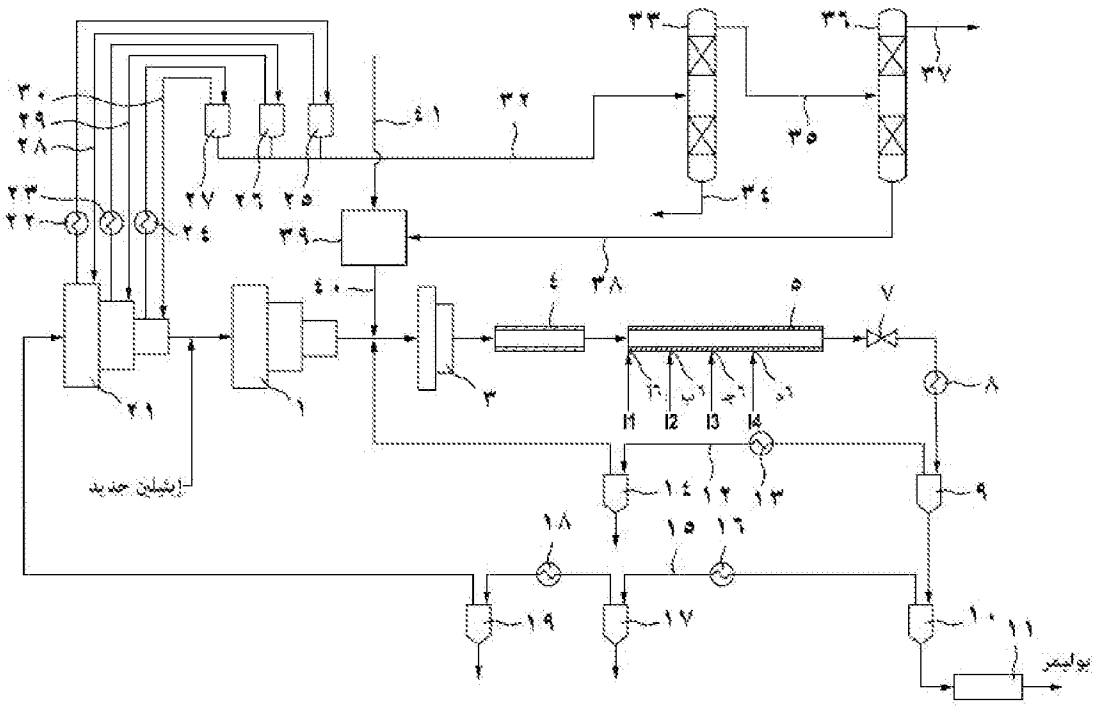
٩. عملية للبلمرة المشتركة للإيثيلين وإسترات كحول الفينيل طبقاً للعنصر ٨، فيها بوليمر مشترك من الإيثيلين- خلات الفينيل ethylene-vinyl acetate copolymer الناتج يمتلك نسبة خلات فينيل من ١٠ إلى ٤٠% بالوزن.

١٠. عملية للبلمرة المشتركة للإيثيلين وإسترات كحول الفينيل طبقاً لأي من العناصر ١ إلى ٩، فيها مفاعل البلمرة عبارة عن مفاعل أنبوبي tubular reactor أو مفاعل أوتوكلاف autoclave reactor .

شکل ۱


۳۰
۲۹
۲۸
۲۳
۲۲
۲۴
۲۷
۲۶
۲۵
۳۱
۲
۲۱
۱
۳
۴
۵
۷
۸
۱۱
۱۲
۱۳
۱۴
۱۴
۱۲
۱۳
۹
۱۸
۱۵
۱۶
۱۹
۱۷
۱۰
۱۱
پلیمر
اتیلن جدید

شکل ۲


۳۳
۳۶
۳۷
۳۰
۲۹
۲۸
۴۱
۳۲
۳۵
۲۷
۲۶
۲۵
۳۴
۲۳
۲۲
۲۴
۳۹
۳۸
۴۰
۴
۵
۷
۸
۲۱
۱
۳
I1
I2
I3
I4
ایتیلن جدید
۱۴
۱۲
۱۳
۹
۱۸
۱۵
۱۶
۱۹
۱۷
۱۰
۱۱
پولیمر

مدة سريان هذه البراءة عشرون سنة من تاريخ إيداع الطلب

وذلك بشرط تسديد المقابل المالي السنوي للبراءة وعدم بطلانها أو سقوطها لمخالفتها لأي من أحكام نظام براءات الاختراع والتصميمات التخطيطية للدارات المتكاملة والأصناف النباتية والنماذج الصناعية أو لائحته التنفيذية

صادرة عن
مدينة الملك عبدالعزيز للعلوم والتقنية ، مكتب البراءات السعودي
ص ب ٦٠٨٦ ، الرياض ١١٤٤٢ ، المملكة العربية السعودية
بريد الكتروني: patents@kacst.edu.sa