

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

554-99

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **20. 08. 97**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **20.08.96, 19.08.97**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **96/024419, 97/914683**

(33) Země priority: **US, US**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **15. 09. 99**
(Věstník č. 9/99)

(86) PCT číslo: **PCT/US97/14727**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 98/07764**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

C 08 F	10/00
C 08 F	2/00
C 08 F	2/34
B 01 J	8/00
B 01 J	8/26

(71) Přihlášovatel:

AMOCO CORPORATION, Chicago, IL, US;

(72) Původce:

Hung Scott Ching-Sheng, Houston, TX, US;

Lee Kwok-Fu, Houston, TX, US;

Aubuchon Joseph Michael, Houston, TX, US;

Webster Daril Henry, Gainesville, GA, US;

Lee James H., Naperville, IL, US;

(74) Zástupce:

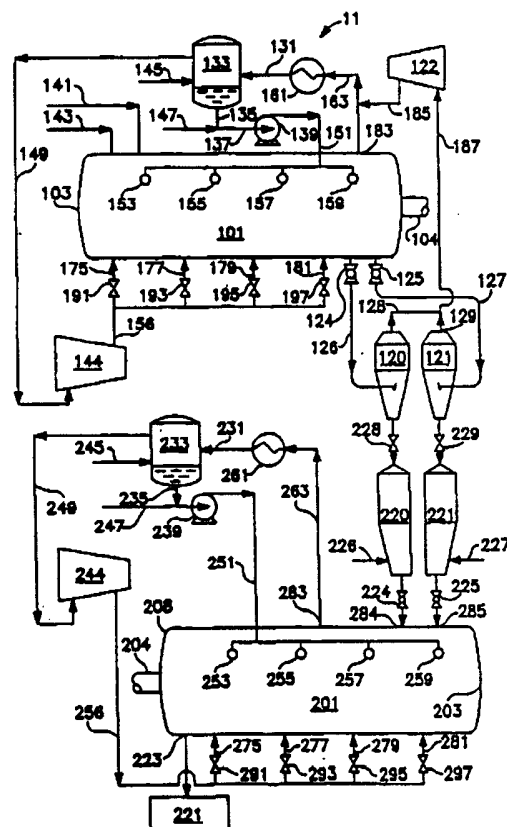
Zelený Pavel JUDr., Hálkova 2, Praha 2,
12000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Způsob přenosu částic polymeru mezi
reaktory pro polymeraci v parní fázi**

(57) Anotace:

Způsob a zařízení pro nepřetržitou polymeraci polymerovatelného monomeru nebo jeho směsi, v parní fázi, za zisku normálně pevných polymerovaných látek, ve dvou nebo více sériově uspořádaných reaktorech pro polymeraci v parní fázi, kdy každý obsahuje ochlazením hašené subfluidizované lože z částic polymerovaného monomeru. Přesněji, řešení skýtá způsob a zařízení pro přenos částic polymeru mezi vysokotlakými reaktory pro plynulou polymeraci v parní fázi, plněnými reaktivním plynem, za udržování nezávisle zvolených pracovních podmínek v každém z nich



07.07.99

Způsob přenosu částic polymeru mezi reaktory pro polymeraci v parní fázi

Oblast techniky

Tento vynález se týká způsobů nepřetržité polymerace polymerovatelného monomeru nebo jeho směsi v parní fázi, za zisku normálně pevných polymerovaných látek, ve dvou nebo více sériově uspořádaných reaktorech pro polymeraci v parní fázi, kdy každý obsahuje ochlazením hašené subfluidizované lože z částic polymerovaného monomeru. Přesněji, tento vynález skýtá způsob a zařízení pro přenos částic polymeru mezi vysokotlakými reaktory pro plynulou polymeraci v parní fázi, plněnými reaktivním plynem, za nezávisle zvolených pracovních podmínek v každém z nich.

Polymery, tvořené z alkenů s 2 až 8 atomy uhlíku jako je propen nebo směs propenu a ostatních nižších alkenů, mají často za reakčních podmínek během polymerace sklon ke shlukování. Takové přilnavé polymery je obtížné dopravovat mezi reakčními nádobami ve formě granulí nebo částic. Způsoby a zařízení podle tohoto vynálezu jsou výhodně použitelné pro přenos lepkavých polymerních částic, zvláště mezi subfluidizovanými loži částic α -olefinových polymerů ve vysokotlakých reaktorech pro plynulou polymeraci v parní fázi, plněnými reaktivním plynem.

Dosavadní stav techniky

Polymerace polymerovatelného monomeru nebo jeho směsi v parní fázi za zisku běžně pevných polymerovaných látek v

07.07.99

reaktoru pro polymeraci v parní fázi, kdy reaktor obsahuje ochlazené subfluidizované lože z částic polymerovaného monomeru, byla popsána v řadě patentů [US patent č. 3 957 448 (Shepard a kol.), US patent č. 3 965 083 (Jezl a kol.) a US patent č. 3 971 768 (Peters a kol.)], jejichž údaje jsou zevrubně zahrnuty ve své úplnosti zde v literárních odkazech. Tyto US patenty, postoupené právnímu nástupci přítomného vynálezu, popisují polymerační postupy a zařízení, ve kterých je polymer tvořen z plynného monomeru v nádobách s horizontálně míchaným ložem.

V jednotlivém reaktoru je polymerace monomeru nebo jeho směsi z plynného stavu prováděna v podstatě izobarickým postupem, typicky s použitím katalyzátoru s vysokým výtěžkem a kokatalyzátoru. Typicky jsou při takových operacích a v zařízeních částice polymeru vytvářeny okolo pevných částic katalyzátoru.

Horizontálně umístěná reaktorová nádoba má recyklovaný plynný propen zaveden dohromady s plynným vodíkem ke dnu. Typicky je hasící kapalina, jako je kapalný propen, vstřikována do reaktoru z vrchní části reaktoru. Vodík je použit pro řízení molekulové hmotnosti.

Plyny a páry v reaktorové nádobě volně cirkulují a mísí se dohromady v celém parním prostoru. Pro kontinuální produkci některých polymerů, zvláště kopolymerů, kde může být nezbytné použití odlišných plynných směsí v následných stupních polymerace, je vyžadováno použití řady dvou či více reaktorů.

Lopatková kola nebo ostatní typy míchacích vrtulí, prochází uvnitř ložem polymerních částic a míchají obsah nádoby. Různé typy míchacích vrtulí zahrnují střídavě uspořádané lopatky, nakloпенé lopatky, spirálové vrtule nebo vrtule vybavené škrabkou pro stírání vnitřní stěny reaktorové nádoby.

Blíže jednomu konci horizontální nádoby (čelní konec umístěný na druhé straně oproti vypouštěcímu konci) je umístěn katalytický systém, zahrnující katalyzátor vstřikovaný nejméně jedním bodem do horní části nádoby, a kokatalyzátor s modifikátorem vstřikovaný místem sousedícím s místem vstřiku katalyzátoru do vrchní části nádoby.

Pevné částice polymerovaného monomeru jsou tvořeny v nádobě a odtahovány jejím vypouštěcím koncem. Částice polymerovaného monomeru jsou vytvářeny v míchaném reaktoru a protékají v podstatě reaktor po jeho délce, kvůli polymeraci v loži a nikoliv díky míchadlu. Výhodně jsou tyto podmínky zajišťovány konstrukcí míchadla, kdy toto zajišťuje míchání, ale nikoliv pohyb částic směrem dozadu nebo dopředu. Protože míchané lože není ve vzhledu, je omezeno zpětné míšení částic polymerovaného monomeru v horizontálně orientované reaktorové nádobě. Naopak pevné částice ve fluidizovaném loži jsou promíchávány velmi dobře. Dokonce v průmyslově užitečných poměrech délky k průměru mohou reaktorové systémy s horizontálně míchaným ložem snadno dosáhnout stupně promíchání pevných částic odpovídajícímu dvěma, třem či více

teoretickým zpětně míchaným reaktorům. Reaktorové systémy s horizontálně míchaným ložem jsou tedy ve srovnání s reaktory s fluidizovaným ložem zvláště výhodné pro produkci polymerů ve formě částic.

Polymerní částice je žádoucí vytvářet tak rychle jak je možno. Pro tento účel byla vyvinuta řada různých vysokoaktivních katalytických systémů.

Použití pevných katalytických komponent na bázi přechodných kovů pro polymeraci olefinů je dobře známo v oboru, včetně těch kovových pevných složek, které jsou nanесeny na oxidu kovu, halogenidu nebo jiné soli, jako jsou široce popisované složky katalyzátorů založené na halogenidech titanu s obsahem hořčíku. Takové složky katalyzátorů jsou obecně zmiňovány jako „podporované“ („supported“).

Jak je dobře známo v oboru, částečkové polymery a kopolymery mohou být lepkavé, to jest mohou mít tendenci k aglomeraci, zapříčiněnou jejich chemickými nebo mechanickými vlastnostmi, nebo průchodem skrze lepkavou fázi během výrobního cyklu. Lepkavé polymery jsou též zmiňovány jako ne volně tekoucí polymery kvůli jejich tendenci tvořit větší shluky o výrazně větší velikosti oproti původním částicím a neprocházejí relativně malými otvory ve dně vypustních tanků na produkt nebo čistících košů. Polymery tohoto typu vykazují přijatelnou fluiditu v reaktoru s fluidizovaným ložem v plynné fázi, nicméně jakmile ustane pohyb, je doplňková mechanická síla poskytovaná fluidačním plynem proudícím skrze rozdělovací desku

nedostačující pro rozbití vytvořených shluků a lože není možno opětovně uvést do vzhledu.

Lepkavé polymery je též možno definovat jejich tokem, tím je míněn činitel toku, který posuzuje tok všech materiálů v poměru k toku suchého písku. Na stupnici 1 až 10 má činitel toku suchého písku hodnotu 10. Činitel toku volně tekoucích polymerů má hodnoty v rozsahu od asi 4 do 10, zatímco činitel toku ne volně tekoucích polymerů má hodnoty v rozsahu od asi 1 do 3.

Prostředek pro přenos práškového materiálu mezi vertikálně orientovanými reaktory s ložem ve vzhledu je popsán se zařízením pro polymeraci α -olefinů v plynné fázi v US patentu č. 4 703 094 a US patentu č. 4 902 483. Popsané zařízení pro přenos práškového materiálu zahrnuje tři sériově zapojené nádoby (vypouštěcí nádoba, dekompresní nádoba a kompresní nádoba) a pneumatický zdvihací systém, který využívá reakční plyn z reaktoru se souproutým uspořádáním. Patenty zmiňují, že doby kontaktu práškových materiálů s reakčním plynem ze souproutně uspořádaného reaktoru v kompresní nádobě a pneumatickém zdvihacím systému musí být velmi omezené: méně nebo nejvýše 60 sekund v tlakových stupních, a méně nebo nejvýše 180 sekund v pneumatickém zdvihacím stupni. Protože reakční plyn ze souproutně uspořádaného reaktoru je používán v kompresní nádobě a při pneumatické dopravě práškového materiálu, je reakční plyn z reaktoru se souproutým uspořádáním přenášen do reaktoru s protiproutým uspořádáním spolu s plynem

07.07.99

vraceným z dekompresní nádoby do reaktoru s protiproudým uspořádáním.

Ačkoliv polymery které jsou lepkavé mohou být vyráběny postupy jinými než v plynné fázi, jsou zde určité obtíže spojené s výrobou takových produktů například suspenzními nebo hromadnými (bulk) způsoby polymerace monomeru. V těchto způsobech opouští ředidlo nebo rozpouštědlo přítomné v pryskyřicích reakční systém ve vysokých koncentracích, které vedou k různým problémům při čištění pryskyřice, zvláště pokud konkrétní látkou je pryskyřice s nízkou molekulární hmotností nebo pryskyřice s velmi nízkou krystalicitou. Podmínky ochrany životního prostředí jsou takové, že rozpuštěné monomery a ředidla musí být odstraněny z polymeru dříve, než je tento vystaven vlivu vzduchu. Opatrnost též vyžaduje odstranění zbytkových uhlovodíků, aby v uzavřených nádobách obsahujících polymery nebyly překročeny bezpečné úrovně těkavých látek v plynné fázi v prostoru nad pryskyřicí. Zájmy bezpečnostní a zájmy ochrany prostředí jsou doprovázeny jednoznačnými ekonomickými faktory v určení přednosti pro reaktor pro polymeraci v parní fázi s ukončením reakce ochlazením, kde reaktor obsahuje subfluidizované lože částic polymerovaného monomeru. Nízký počet pohybujících se částí a relativní ztráta komplexity u hlavního způsobu se subfluidním ložem zvyšuje operativnost procesu a typicky vyústí v nižších nákladech na produkci. Nízké produkční náklady jsou zapříčiněny částečně nízkými objemy vratných procesních proudů a vysokým jednotkovým prosazením.

07.07.99

Reaktorové systémy s horizontálně míchaným ložem které popsal Shepard a kol., Jezl a kol. a Peters a kol. v US patentu č. 4 101 289 ('289), US patentu č. 4 129 701 ('701), US patent č. 4 535 134 (de Lorenzo a kol.), US patent č. 4 627 735 (Rose a kol.), US patent č. 4 640 963 (Kreider a kol.), US patent č. 4 883 847 (Leung a kol.), US patent č. 4 921 919, (Lin a kol.) a US patent č. 5 504 166 (Buchelli a kol.)], jejichž údaje jsou zahrnuty ve svém celku v literárních odkazech, široce či úplně řeší problémy vztahující se k polymeraci v parní fázi, roztoku nebo suspenzi a sklízejí podstatné ekonomické zisky skrze úspory ve spotřebě energie, surových materiálů a kapitálových nákladů.

Ačkoliv dříve známé systémy pro polymeraci v parní fázi jsou naprosto dostačující pro výrobu mnoha průmyslových polymerů, stále existuje potřeba zlepšených způsobů a/nebo zařízení pro přenos narůstajících polymerních částic mezi vysokotlakými, reaktivním plynem plněnými, kontinuálními reaktory pro polymeraci v parní fázi, zatímco jsou udržovány nezávisle zvolené pracovní podmínky v každém z nich. Zlepšený způsob vhodně produkuje méně jemných částic (zlomků) během přenosu. Takové jemné částice mají sklon k zachycování nebo zůstávání v zařízení pro přenos a mohou dokonce ucpat vedení a ventily. Ještě vhodněji, zlepšené zařízení pro přenos zvyšuje rozsah fyzikálních vlastností polymerů, které mohou být připravovány s vysokými rychlostmi produkce bez přerušování činnosti. Zvláště vítané jsou zlepšené způsoby přípravy a/nebo zařízení, které věrněji docilují nepřetržitého ustáleného stavu během celého procesu v parní fázi a tedy vyráběné polymerní produkty mají jednotnější fyzikální vlastnosti.

U známých polymerizačních způsobů a zařízení, využívajících způsobu polymerace v parní fázi se dvěma či více sériově zapojenými polymerizačními reaktorovými nádobami, jsou jedním z problémů spolehlivé a přesné způsoby pro přenos mezi reaktory a měření polymerních částic z protiproudých do souproudých, vysokotlakých, plněných reaktivním plynem, nepřetržitých reaktorů pro polymeraci v parní fázi, přičemž v každém z reaktorů jsou udržovány nezávisle zvolené pracovní podmínky.

Podstata vynálezu

Jedním z aspektů uvedeného vynálezu je způsob pro nepřetržitou polymeraci polymerovatelného monomeru nebo jeho směsi, v parní fázi, za zisku normálně pevných polymerovaných látek, ve dvou nebo více sériově uspořádaných reaktorech pro polymeraci v parní fázi, kdy každý obsahuje ochlazené subfluidizované lože z částic polymerovaného monomeru, polymerní částice jsou přenášeny mezi vysokotlakými, kontinuálními reaktory pro polymeraci v parní fázi, plněnými reaktivním plynem, kdy v každém reaktoru jsou udržovány nezávisle zvolené pracovní podmínky. Způsob zahrnuje tyto kroky:

a) vypouštění reaktivních plynů a polymerních částic obsahujících zlomky z reaktoru s protiproudým uspořádáním,

b) shromažďování polymerních částic v přepravní komoře, jejíž stěny jsou svislé a/nebo skloněné ke spodnímu konci vypouštěcího otvoru v úhlu menším než asi 20° od svislé polohy, za udržování tlaku nejméně 35 kPa pod hodnotou pracovního tlaku v reaktoru s protiproudým uspořádáním,

c) opakování kroků a) a b) pro oddělení vhodného množství polymerních částic z lože v reaktoru s protiproudým uspořádáním,

d) nahrazení podstatné části reaktivních plynů ze shromážděných polymerních částic a přepravní komory promývacím plynem jenž je svým složením kompatibilní s nezávisle zvolenými pracovními podmínkami v každém reaktoru, a toto je odlišné od složení reaktivních plynů v reaktoru s protiproudým uspořádáním,

e) natlakování přepravní komory plynem o tlaku nejméně 7 kPa, s výhodou nejméně 14 kPa nad hodnotu pracovního tlaku v reaktoru se souproudým uspořádáním pro usnadnění přenosu polymerních částic z přepravní komory do reaktoru se souproudým uspořádáním a

f) vysypání polymerních částic z přepravní komory do reaktoru se souproudým uspořádáním.

Další aspekt uvedeného vynálezu zahrnuje vrácení nejméně části reaktivních plynů a promývacího plynu z přepravní komory

do reaktoru s protiproudým uspořádáním pomocí prostředků pro vratný oběh plynu, obsahující kompresor na stlačování plynu, který je během kroků e) a f) oddělen od každé z transportních nádob.

Popis obrázků na výkresech

Obrázek 1 ukazuje jedno ztělesnění systému pro polymeraci v parní fázi, mající dva sériově zapojené polymerační reaktory, z nichž každý obsahuje mechanicky míchané subfluidizované lože polymerních částic, kdy nejméně část polymeračního tepla je odstraňována ochlazováním pomocí odparu s použitím snadno se odpařující hasící kapaliny, se v podstatě úplným recyklem plynu vystupujícího z reaktoru a zařízením pro oddělený přenos polymerních částic mezi vysokotlakými, kontinuálními reaktory pro polymeraci v parní fázi s protiproudým a souprroudým uspořádáním, plněnými reaktivním plynem, s tím, že v každém z nich jsou udržovány nezávisle zvolené pracovní podmínky vhodné při objasnění vynálezu.

Popis vynálezu

Přenos polymerních částic podle tohoto vynálezu je výhodně prováděn s využitím dvojitých přepravních komor provozovaných ve střídavém sledu. Každý krok může trvat jakoukoliv vhodnou dobu, v závislosti na konkrétních monomerech, podmínkách provozu, rychlosti polymerace, velikosti zařízení atd. Délky period pro přenos polymerních částic mezi kontinuálními reaktory pro polymeraci v parní fázi podle tohoto vynálezu jsou

obecně v rozsahu zhruba od 1 minuty do asi 30 minut a jsou delší pro nižší rychlosti polymerace. Výhodné doby trvání cyklu jsou v rozsahu asi od 1 do zhruba 10 minut. Ještě výhodnější doby trvání cyklu jsou v rozsahu asi od 2 do zhruba 8 minut. Nejvýhodnější doby trvání cyklu jsou v rozsahu asi od 3 do zhruba 6 minut.

Doba cyklu pro kroky, ve kterých jsou oddělovány částice polymeru z lože v reaktoru s protiproudým uspořádáním, je obecně od asi 5 % do zhruba 90 % trvání každé periody. U výhodných period jsou doby cyklů pro oddělování částic z lože v rozsahu od zhruba 15 % do asi 75 % doby trvání každé periody, výhodněji jsou časy pro oddělování v rozsahu od zhruba 25 % do asi 60 % trvání každé periody.

Reaktivní plyny typicky zahrnují nejméně jeden člen ze skupiny obsahující ethylen (ethen), propylen (propen), buten a jejich směsi. Výhodným hlediskem tohoto vynálezu je, že reaktivní plyny v reaktoru s protiproudým uspořádáním obsahují nejméně dva polymerovatelné monomery. Tam, kde je v reaktoru s protiproudým uspořádáním přítomen více než jeden monomer, je výhodně promývací plyn v podstatě zbaven nejméně jednoho z monomerů.

Způsoby pro nepřetržitou polymeraci podle tohoto vynálezu jsou obecně uskutečňovány s pomocí dvou sériově umístěných reaktorů pro polymeraci v parní fázi, které ve válcové části s vodorovně umístěnou osou rotace, obsahují subfluidizované lože částic polymerovaného monomeru. Tyto reaktory mají typicky

stejně jmenovité rozměry jako jsou délka a průměr. Osa rotace u reaktoru s protiproudým uspořádáním může být s výhodou umístěna ve stejné nebo větší výšce, na jaké je umístěna osa rotace reaktoru se souproudým uspořádáním.

Způsoby podle tohoto vynálezu jsou s výhodou používány pro kontinuální polymerizaci dvou monomerů. Výhodně jsou polymerovatelnými monomery ethen a propen, ještě výhodněji ve směsi v plynné fázi reaktoru s protiproudým uspořádáním převládá propen.

Mnoho požadovaných polymerních produktů je vyráběno z komonomerů ethenu a propenu nepřetržitou polymerací podle tohoto vynálezu. Potíže spočívající v přenosu pevných polymerních hmot v granulárních a částicových formách mezi reakčními nádobami jsou výhodně zmírněny tam, kde složení plynné fáze v reaktoru s protiproudým uspořádáním v podstatě neobsahuje ethen a promývací plyn též v podstatě neobsahuje ethen.

Ostatní požadované polymerní produkty jsou vyráběny z komonomerů ethenu a propenu nepřetržitou polymerací podle tohoto vynálezu, kdy plynná fáze v každém z polymeračních reaktorů je složena převážně z propenu a ethen je polymerován převážně v reaktoru s protiproudým uspořádáním.

Subfluidizovaná částicová lože polymerovaného monomeru jsou mechanicky míchána a v každém reaktoru mají volný povrch.

Přenos polymerních částic podle tohoto vynálezu je s výhodou prováděn vypouštěním zlomků polymerních částic a reaktivních plynů z reaktoru s protiproudým uspořádáním skrze výpustní otvor umístěný ve stěně reaktoru v úrovni pod volným povrchem subfluidizovaného lože polymerovaného monomeru.

Částice polymeru shromážděné v přepravní komoře jsou s výhodou vysypávány z přepravní komory do reaktoru s protiproudým uspořádáním skrze vstupní otvor umístěný ve stěně reaktoru v úrovni nad volným povrchem subfluidizovaného lože polymerovaného monomeru.

Subfluidizovaná částicová lože polymerovaného monomeru jsou typicky obsažena ve válcové části každé horizontální reaktorové nádoby. Osa rotace reaktoru s protiproudým uspořádáním může být umístěna ve vyšší úrovni, než je umístěna osa rotace reaktoru se souproutým uspořádáním.

Dalším aspektem uvedeného vynálezu je nepřetržitá polymerace nejméně v jednom reaktoru v parní fázi nejméně jednoho α -olefinového monomeru v reakční směsi zahrnující první α -olefinový monomer, a pokud jde o kopolymeraci, zahrnující druhý α -olefinový monomer, která spočívá ve vedení polymerace za polymeračních podmínek teploty a tlaku v přítomnosti vodíku a katalytického systému zahrnujícího pevný katalyzátor obsahující první kov a kokatalyzátor obsahující druhý kov. V takovém reaktoru je nejméně část polymeračního tepla odebrána odpařovacím ochlazováním odpařitelné hasící kapaliny, zahrnující zkapalněný první monomer a v případě že jde o

kopolymeraci zkapalněný druhý monomer. Každý reaktor je v podstatě horizontálním reaktorem který je v příčném průřezu kruhový, obsahující centrálně umístěnou hnací hřídel, jdoucí podélně takovým reaktorem, na které je umístěno množství sousedících lopatek. Lopatky v podstatě nezpůsobují dopředný či zpětný pohyb částic polymerního produktu obsaženého v takovém reaktoru a táhnou se podélně a v malé vzdálenosti od vnitřních povrchů takového reaktoru. Reaktorový systém též zahrnuje v každém takovém reaktoru řídící prostředky pro hnací hřídel, jednu nebo více plynových výpustí umístěných podél vrchní části každého takového reaktoru, množství vstupů vratné páry umístěných podél dnové části každého takového reaktoru pro recykl nezreagovaného prvního monomeru a v případě kopolymerace i nezreagovaného druhého monomeru, jeden nebo více vstupů pro přidávání katalyzátoru a kokatalyzátoru, umístěných podél každého takového reaktoru, množství vstupů pro hasící kapalinu, umístěných podél horní části každého takového reaktoru, kterými může být hasící kapalina přiváděna do reaktoru a výpustní zařízení v každém takovém reaktoru pro částečkový polymerní produkt na jednom nebo obou koncích takového reaktoru.

Vhodné rychlosti přidávání hasící kapaliny jsou s výhodou dostatečné pro dosažení největšího ochlazovacího efektu, ale dostatečně nízké pro udržení lože částic polymerovaného monomeru suchého. Obecně odebírá hasící kapalina 50 % nebo více polymeračního tepla.

Ještě dalším aspektem uvedeného vynálezu je zařízení pro použití v systému pro polymeraci v parní fázi, majícím dva nebo více sériově umístěné polymerační reaktory, kdy každý obsahuje

mechanicky míchané subfluidizované lože polymerních částic, kdy nejméně část polymeračního tepla je odstraňováno ochlazováním pomocí odparu s použitím snadno se odpařující hasící látky která je inertní vzhledem k polymerovaným monomerům. Přesněji, u zařízení pro izolovaný mezireaktorový přenos polymerních částic z reaktoru s protiproudým uspořádáním do reaktoru se souproudým uspořádáním, jde o vysokotlaké kontinuální reaktory pro polymeraci v parní fázi, plněné reaktivním plynem, kdy v každém z nich jsou udržovány nezávisle zvolené pracovní podmínky, obsahující prostředky pro následné činnosti:

a) prostředky pro postupné vypouštění reaktivních plynů a polymerních částic obsahujících jeden či více zlomků z reaktoru s protiproudým uspořádáním pomocí vyprazdňovacího zařízení umístěného ve stěně reaktoru na úrovni pod volným povrchem subfluidizovaného lože polymerovaného monomeru, pro oddělení vhodného množství polymerních částic z lože v reaktoru s protiproudým uspořádáním,

b) prostředky pro oddělení vypuštěných polymerních částic od reaktivních plynů pomocí usazováku typu pevná látka-plyn,

c) prostředky pro následné vracení reaktivních plynů z usazovacího zařízení pro oddělování pevných látek a plynů do reaktoru s protiproudým uspořádáním pomocí plynového kompresoru,

d) prostředky pro následné shromažďování usazených polymerních částic v přepravní komoře, jejíž stěny jsou svislé a/nebo skloněné ke spodnímu konci vypouštěcího otvoru v úhlu menším než asi 20° od svislé polohy,

e) prostředky pro následné přemístění a vracení nejméně části reaktivních plynů z usazených polymerních částic, a přepravní komora s promývacím plynem o složení vhodně odlišném od reaktivních plynů v reaktoru s protiproudým uspořádáním,

f) prostředky pro následné natlakování přepravní komory na tlak odpovídající nejméně pracovnímu tlaku v reaktoru se souproudým uspořádáním pro usnadnění přenosu polymerních částic z přepravní komory do reaktoru se souproudým uspořádáním a

g) prostředky pro postupné vyprázdnění polymerních částic z přepravní komory do reaktoru se souproudým uspořádáním skrze vstupní otvor umístěný na stěně reaktoru v úrovni nad volným povrchem subfluidizovaného lože polymerovaného monomeru v reaktoru se souproudým uspořádáním.

Tento vynález tedy poskytuje reaktorový systém a způsob, kterým je možno ekonomicky a účinně převést v parní fázi polymerovatelný monomer nebo jeho směs na polymerní látky, v podstatě izobarickým postupem polymerace, kdy reaktor je horizontální, s míchaným subfluidizovaným ložem, ochlazovaný, s v podstatě úplným recyklem výstupních plynů, schopným provozu

za rozdílných teplotních režimů. Zařízení je obecně charakterizováno podporovaným mícháním obsaženého lože polymeru hašeného chlazením příčně umístěných lopatek napojených na podélně orientovanou hnací hřídel, typicky umístěnou centrálně vzhledem k reaktoru a je typicky dále charakterizován vnitřním dělením reaktoru na dva nebo více polymerizačních oddílů, schopných individuálního ovládání vzhledem k rychlosti vzniku polymeru a polymerační teplotě právě tak jako při jednom provedení parciálním tlakům reaktorových plynů.

Zde popsáný nepřetržitý systém polymerace v parní fázi může být aplikován na polymeraci polymerovatelných monomerů, které jsou polymerovatelné pod teplotou bodu měknutí jejich polymerních forem, včetně ethylenu, propylenu, 4-methyl-1-pentenu, 1-butenu, vinylchloridu, butadienu a směsí takových monomerů. Zvláště vhodné jsou polymerace ethylenu a propylenu.

Podle tohoto vynálezu je nepřetržitý způsob polymerace v parní fázi charakterizován nejméně jedním horizontálně umístěným polymeračním reaktorovým oddílem obsahujícím mechanicky míchané subfluidizované částicové lože, ve kterém nejméně část polymeračního tepla je odstraňována odpařovacím chlazením s použitím snadno těkavých hasících kapalin. Mechanické míchání polymerového lože je zajištěno obecně příčně umístěnými lopatkami napojenými na podélně orientovanou hnací hřídel, typicky umístěnou centrálně vzhledem k reaktoru. Reaktor je rozdělen na dvě nebo více polymeračních oddílů, které mohou být volitelně odděleny jeden od druhého vhodnými přepážkami, jako jsou jízky/zábrany.

07.07.99

Vynález poskytuje způsob a zařízení pro přenos polymerních částic mezi vysokotlakými polymeračními kontinuálními reaktory pro polymeraci v parní fázi, plněnými reaktivním plynem, kdy v každém z reaktorů jsou udržovány nezávisle zvolené pracovní podmínky.

Způsob podle uvedeného vynálezu využívá nejméně jeden horizontální reaktor v podstatě kruhového průřezu, obsahující centrálně umístěný hnací hřídel procházející každým takovým reaktorem, na který je připojeno množství sousedících lopatek, které v podstatě nezpůsobují dopředný nebo zpětný pohyb částicového polymerního produktu obsaženého v takovém reaktoru a procházejí napříč reaktorem a v malé vzdálenosti od vnitřních povrchů takového reaktoru, hnací zařízení pro hnací hřídel v každém takovém reaktoru, jeden nebo více výpustních otvorů umístěných podél vrchní části každého takového reaktoru, množství vstupů pro recykl par umístěných podél dnové části reaktoru, jeden nebo více vstupů pro přidávání katalyzátoru a kokatalyzátoru umístěných podél každého takového reaktoru, množství vstupů pro hasící kapalinu, kterými může být hasící kapalina uváděna do každého takového reaktoru, umístěných podél horní části každého takového reaktoru a výpustní zařízení pro částicový produkt v každém takovém reaktoru na jednom nebo obou koncích, s výhodou na jednom konci takového reaktoru.

Na obr. 1 je schematicky ukázán způsob polymerace s použitím dvou dříve uvedených v podstatě horizontálních reaktorů pro výrobu homopolymeru, například z propylenu,

náhodného kopolymery, například z propylenu a ethylenu a/nebo houževnatého kopolymery, například z propylenu nebo ethylenu.

Obr. 1 znázorňuje ztělesnění systému pro polymeraci v parní fázi podle tohoto vynálezu s využitím dvojitého zařízení pro oddělený přenos polymerních částic mezi vysokotlakými, reaktivním plynem plněnými, kontinuálními reaktory pro polymeraci v parní fázi, z protiproudého do souproudého reaktoru. Vztahovou značkou 11 jsou označeny dva sériově řazené polymerační reaktory, kdy každý obsahuje mechanicky míchané subfluidizované lože částčkového polymeru, kdy nejméně část polymerizačního tepla je odstraněna odpařovacím chlazením s použitím snadno těkavé hasící kapaliny, s v podstatě úplným recyklem výstupních plynů z reaktoru a zařízením pro oddělený mezireaktorový přenos polymerních částic z reaktoru s protiproudým uspořádáním do reaktoru se souproudým uspořádáním, přičemž jde o vysokotlaké kontinuální reaktory, plněné reaktivním plynem, pro polymeraci v parní fázi, kdy v každém z nich jsou udržovány nezávisle zvolené pracovní podmínky.

Na obr. 1 jsou nádobami s protiproudým a souproudým uspořádáním válcové reaktory 101 a 201, obsahující například práškový polypropylen. Reakční objem každého horizontálního polymeračního reaktoru provozovaného jako série několika mícháním agitovaných oddílů, za zisku možnosti provozování jednotlivých oddílů reaktoru při různých teplotách a/nebo různých rychlostech vzniku polymeru. Polymerace probíhá ve všech reakčních oddílech za tvorby lože z částic polymeru rozdělovaného po celém objemu reaktoru. Úroveň prášku jak v

reaktoru 101, tak v reaktoru 201 se obecně udržuje na přibližně 40 až 80 % celkového objemu reaktoru.

Při výrobě polypropylenu je reaktor 101 typicky provozován za vnitřního tlaku od zhruba 1400 kPa do asi 2800 kPa při teplotách v rozsahu od asi 50 °C do zhruba 90 °C. Polymerační teploty v každém z oddílů mohou být jednotlivě řízeny pomocí kombinace několika způsobů včetně agitace mícháním, řízeného odstupňovaného zavádění vratných par do každého z oddílů skrze vstupní otvory 175, 177, 179 a 181, umístěné podél dna reaktorů pomocí ventilů 191, 193, 195 a 197, a zavádění inertní hasící kapaliny do každého z oddílů různými rychlostmi skrze vstupy 153, 155, 157 a 159 pro hasící kapalinu. Katalyzátory, kokatalyzátory a/nebo modifikační systémy jsou uváděny do reaktoru 101 poblíž předního konce 103 skrze vstupní trubky 141 a 143, umístěné podél vrchní části reaktoru.

Výstupní plyny z reaktoru jsou odváděny výstupem 183. V reaktorech pro polymeraci v parní fázi jsou typicky produkována určitá odpadní množství jemného polymeru. Vhodně jsou jemné částice polymeru v podstatě odstraněny před ochlazením výstupních plynů z reaktoru v chladiči výstupních plynů /kondenzátoru 161, s použitím lapačů, filtrů, usazováků, cyklonů, nebo skrubrů nebo jejich kombinací. Odpadní kondenzát z chladiče výstupních plynů/kondenzátoru 161 je vedena trubkou 131 do děliče 133 plyn-kapalina. Monomery jsou dodávány z místa uložení (není znázorněno) trubkou 147 a spojeny s kondenzovanou kapalinou trubkou 135 z děliče 133 do sání čerpadla 139 trubkou

137. Čerpadlo 139 dodává hasící kapalinu do 153, 155, 157 a 159 vstupů pro hasící kapalinu trubkou 151.

Plyny vhodné pro řízení polymeračního procesu, například omezená množství vodíku, pro získání požadované molekulové hmotnosti produkovaného polymeru, mohou být uváděny do děliče 133 ze zásobníku (není znázorněn) trubkou 145. Vratné plyny z děliče 133 jsou vedeny ke kompresoru 144 trubkou 149.

Pevný polymer je produkován v každém z mícháním agitovaných oddílů reaktoru. Díky nepřetržité produkci takového polymeru prochází množství polymerního produktu nepřetržitě k výstupnímu konci, umístěnému na druhé straně vzhledem k čelní straně 103 reaktoru 101.

Na obr. 1 jsou zobrazeny dvě cesty pro oddělený přenos polymerních částic mezi vysokotlakými, reaktivním plynem plněnými, kontinuálními reaktory pro polymeraci v parní fázi. Částečkový polymerovaný monomer je přenášen z reaktoru 101 a do reaktoru 201 během střídavých cyklů, typicky s časovým řízením.

Cykly začínají například krátkým otevřením výstupního ventilu 124 (nebo 125) pro odstranění jedné nebo více polymerních částic obsahujících zlomky a reaktivních plynů z reaktoru s protiproudým uspořádáním pomocí výstupního zařízení umístěného ve stěně reaktoru na úrovni pod volným povrchem subfluidizovaného lože polymerovaného monomeru, pro oddělení vhodného množství polymerních částic z lože v reaktoru

s protiproudým uspořádáním. Takové množství je obecně nejméně dvojnásobkem průměru množství polymeru vyprodukovaného během doby vypouštění.

Každý zlomek je rychle převeden trubicou 126 (nebo 127) do děliče plyn-pevná fáze (usazováku) 120 (nebo 121), ve kterém je udržován vhodně nižší tlak než v reaktoru 101. Děliče plyn-pevná fáze 120 a 121 jsou s výhodou umístěny výše než je vrchní část reaktoru 201 a přímo nad tlakovými přepravními komorami 220 a 221. Po oddělení vypuštěných polymerních částic od reaktivních plynů, padají polymerní částice otevřeným ventilem 228 (nebo 229) a jsou shromažďovány v přepravní komoře 220 (nebo 221). Boční stěny přepravní komory jsou svislé a/nebo skloněné ke spodnímu konci vypouštěcího otvoru v úhlu menším než asi 20 ° od svislé polohy.

Zvláště když je kriticky rozdílné složení reaktivních plynů v reaktoru 101 s protiproudým uspořádáním a v reaktoru 201 se souproudým uspořádáním, například při produkci vysoce kvalitních kopolymerů, obsahuje cyklus přenosu výhodně promývací periodu. Promývací plyn je zaváděn do přepravní komory 220 (nebo 221) ze skladovacího zařízení (není zobrazeno) trubicou 226 (nebo 227) pro postupné přemístění a recykl nejméně části reaktivních plynů z usazených částic polymeru a přepravní komory. Vhodné proplachovací plyny mají složení obecně rozdílné od reaktivních plynů v reaktoru s protiproudým uspořádáním a jsou slučitelné jak s podmínkami v reaktoru s protiproudým uspořádáním, tak v reaktoru se souproudým uspořádáním. Tak promývací plyn je směšován s reaktivními plyny z usazováku

plyn-pevná fáze a vrácen do reaktoru s protiproudým uspořádáním trubkou 128 (nebo 129) pro vedení plynu z usazováku a trubkou 187 k sání plynového kompresoru 122. Odpad z plynového kompresoru 122 prochází trubkou 185 a trubkou 163 do chladiče/kondenzátoru 161.

Po promývací periodě je přepravní komora 220 (nebo 221) oddělena od děliče 120 (nebo 121) plyn-pevná fáze uzavřením ventilu 228 (nebo 229). Promývací plyn je použit k natlakování přepravní komory na přetlak nejméně 7 kPa a s výhodou zhruba na 35 kPa, vzhledem k pracovnímu tlaku souproutého reaktoru, pro usnadnění přenosu polymerních částic z přepravní komory do reaktoru se souproutým uspořádáním.

Konečně je otevřen ventil 224 (nebo 225), vyprazdňující (vysypávající) polymerní částice z přepravní komory do reaktoru se souproutým uspořádáním skrze vstupní zařízení umístěné ve stěně reaktoru, na úrovni nad volným povrchem subfluidizovaného lože polymerovaného monomeru v reaktoru se souproutým uspořádáním.

Reaktor 201 je při výrobě polypropylenu typicky provozován při vnitřním tlaku od zhruba 1400 kPa do asi 2800 kPa a při teplotách v rozsahu od zhruba 50 °C do asi 90 °C. Teploty polymerace v každém z oddílů mohou být, jako v reaktoru 101, jednotlivě řízeny kombinací technik zahrnující agitaci mícháním, řízené postupné zavádění vratných par do každého z oddílů skrze vstupy 275, 277, 279 a 281, umístěné podél dna reaktoru 201 se souproutým uspořádáním pomocí ventilů 291, 293,

295 a 297, zavádění inertní hasící kapaliny do každého oddílu různými rychlostmi skrze vstupy 253, 255, 257 a 259 pro hasící kapalinu. Protože vysoce aktivní katalyzátor, kokatalyzátor a/nebo systémy modifikátorů jsou zaváděny do reaktoru 101, a nejméně část z nich je přenášena s polymerními částicemi do reaktoru 201, není obecně dodatečný katalyzátor požadován.

Odplyny z reaktoru 201 se souproudým uspořádáním jsou odváděny výstupem 283. Jemné částice polymeru jsou typicky v podstatě odstraněny před chlazením reaktorových odplynů v chladiči výstupních plynů/kondenzátoru 261, opětným užitím lapačů, filtrů, usazováků, cyklonů nebo skrubrů, nebo jejich kombinací. Kondenzát z chladiče výstupních plynů/kondenzátoru 261 je veden trubicou 231 do děliče 233 plyn-kapalina. Kapalně monomery jsou dodávány ze skladovacího zařízení (není zobrazeno) trubicou 247 a míšeny s kondenzovanou kapalinou trubicou 235 z děliče 233 k sání čerpadla 239. Čerpadlo 239 dodává hasící kapalinu ke vstupům 253, 255, 257 a 259 pro hasící kapalinu vedením 251.

Monomer a/nebo ostatní plyny mohou být uváděny do děliče 233 ze skladovacího zařízení (není zobrazeno) vedením 245. Vratné plyny z děliče 233 protékají do kompresoru 244 trubicou 249.

Díky nepřetržité produkci pevného polymeru prochází množství polymerního produktu nepřetržitě k výstupnímu konci, umístěnému na druhé straně vzhledem k čelní straně 203 reaktoru 201. Vypouštěcí zařízení 221 je napojeno na vypouštěcí zařízení

223 na výstupním konci reaktoru 201. Částicový produkt polymerovaného monomeru je vypouštěn z reaktoru, typicky s časovým řízením, do expanzního vakového filtru (není zobrazen).

Pokud není uvedeno jinak, výraz „polymerace“, jak je zde používán, zahrnuje jak homopolymeraci, tak kopolymeraci, a výraz „polymer“ zahrnuje jak homopolymer, tak kopolymer.

Způsob podle tohoto vynálezu je použitelný při stereospecifické polymeraci α -olefinů obsahujících 3 nebo více uhlíkových atomů jako je propen, 1-buten, 1-penten, 4-methyl-1-penten a 1-hexen, stejně tak jako jejich směsí a jejich směsí s ethenem. Způsob podle tohoto vynálezu je efektivní zejména při stereospecifické polymeraci propenu nebo jeho směsí s ethenem či vyššími α -olefiny. Vysoce krystalické homopolymery nebo kopolymery poly- α -olefinů se podle tohoto vynálezu připraví uvedením do kontaktu nejméně jednoho α -olefinu s katalyzátorem popsaným zde níže, za podmínek polymerace. Takové podmínky zahrnují polymerační teplotu a čas, tlak(y) monomeru(ů), vyvarování se kontaminace katalyzátoru, použití řady přepravních činidel pro řízení molekulových hmotností polymeru a ostatní podmínky, dobře známé odborníkovi v oboru.

Podle způsobu tohoto vynálezu může být polymerace prováděna při teplotách dostatečně vysokých pro zajištění přiměřených polymeračních rychlostí a vyvarování se přehnaně dlouhých dob zdržení v reaktoru, ale ne příliš vysokých, které mohou vyústit v produkci nepřiměřeně vysokých úrovní

stereonáhodných produktů, zapříčiněných přehnaně velkými polymeračními rychlostmi. Obecně, rozsah teplot od zhruba 0 °C do asi 120 °C, s rozsahem od zhruba 20 °C do 95 °C jsou preferovány z hlediska dosažení dobrého výkonu katalyzátoru a vysokých produkčních rychlostí. Ještě výhodněji je polymerace podle tohoto vynálezu prováděna při teplotách v rozsahu od zhruba 50 °C do asi 80 °C.

Polymerace α -olefinů podle uvedeného vynálezu je prováděna při tlacích monomeru od tlaku atmosférického výše. Tlaky monomerů nemají být pod tlakem par při teplotě polymerace α -olefinu určeného k polymeraci, a obecně tlaky monomeru jsou v rozsahu od zhruba 140 kPa do asi 4100 kPa.

Množství katalyzátoru nebo katalytických složek využitelná v metodě podle tohoto vynálezu široce závisí na volbě velikosti reaktoru, monomeru určeného k polymeraci, na použitém zvláštním katalyzátoru a ostatních faktorech známých odborníkovi v oboru. Typicky je katalyzátor nebo katalytická složka používána v množstvích s rozsahem od 0,2 do asi 0,02 mg katalyzátoru na gram produkovaného polymeru.

Použití pevných, vysoce aktivních katalytických složek pro polymeraci olefinů, založených na bázi přechodných kovů, je s výhodou popsáno v reaktorovém systému podle tohoto vynálezu, a je dobře známo v oboru, včetně takových pevných složek, které jsou nanášeny na oxidech kovů, halogenidech nebo ostatních solích, jako jsou široce popsané katalytické složky založené na

halogenidech titanu s obsahem hořčíku. Byla uveřejněna řada katalyzátorů pro polymeraci nebo kopolymeraci olefinů obsahujících nanesený donor s obsahem titanu a s obsahem hořčíku. Například Arzoumanidis a kol., US patent č.

4 866 022, zahrnutý zde v literárním odkazu, uveřejňuje způsob pro tvorbu výhodných katalyzátorů nebo katalytických složek pro polymeraci nebo kopolymeraci α -olefinů, použitelných v tomto vynálezu. Katalytický systém užívaný k produkci propylenových polymerů používá kromě pevných katalytických složek s obsahem titanu a s obsahem hořčíku, též alkylhlinitou složku, jako je triethylhliník a typicky vnější modifikující složku, jakou je silanová sloučenina, jak je popsáno v US patentu č. 4 829 038, zahrnutém zde v literárním odkazu.

Obecně katalyzátory, které jsou nejvhodnější jsou ty, které jsou velmi aktivní a dávají vysoké výtěžky vzhledem ke katalyzátoru. Tato skupina zahrnuje kokatalyzátory složené z organokovových sloučenin skupin IA, IIA a IIIA periodické tabulky a katalyzátory založené na sloučeninách přechodných kovů. Kokatalyzátory založené na alkylhlinitých sloučeninách jsou zvláště výhodné a může jít o trialkylhliník nebo o alkylaluminiumhalogenid, jako je dialkylaluminiumchlorid. Katalyzátory založené na bázi přechodných kovů mohou být sloučeniny kovů IV nebo V skupiny, jako jsou sloučeniny titanu nebo vanadu, sloučeniny VI skupiny jako jsou oxid chromu a oxid molybdenu, nebo mohou být jedním z výše zmíněných katalyzátorů nanesených na nosiči na hořečnaté bázi nebo na nosiči jako je alumina (oxid hlinitý), silika (oxid křemičitý), nebo silika-alumina.

Výhodnými katalyzátory a kokatalyzátory jsou katalyzátory s vysokým výtěžkem. „Vysoký výtěžek“ značí, že zbytky katalyzátorů a kokatalyzátorů nemusí být odstraňovány z polymerních produktů v odděleném „odpopelovacím“ procesu. Výtěžky takových katalyzátorů typicky překračují 5000 gramů polymeru na gram katalyzátoru a s výhodou překračuje 15 000 gramů polymeru na gram katalyzátoru.

Ačkoliv pro polymeraci olefinů, zejména propenu, na pevné polymery může být použito široké palety organokovových systémů nebo pevných katalyzátorů, je často při použití dávana přednost katalyzátoru, který obsahuje směs alkyl-hliníku a halogenidu titanu, s výhodou trialkylhliník jako je triethylhliník, ve kterém alkylové skupiny obsahují každá 1 až 12 atomů uhlíku, a chlorid titanu. Nejvýhodnějším katalytickým systémem je směs trialkylhliníku a komplexu chloridu titanu.

Organické donory elektronů vhodné jako vnější modifikátory pro dříve zmíněné kokatalytické systémy jsou organické sloučeniny obsahující kyslík, křemík, dusík, síru a/nebo fosfor. Takové sloučeniny zahrnují organické kyseliny, anhydridy organických kyselin, estery organických kyselin, alkoholy, ethery, aldehydy, ketony, silany, aminy, aminoroxidy, amidy, thioly, rozličné estery a amidy kyseliny fosforité, a tak podobně. Též mohou být použity směsi organických donorů elektronů.

Konkrétními organickými kyselinami a estery jsou kyselina benzoová, kyseliny halogenbenzoové, kyselina ftalová, kyselina

isoftalová, kyselina tereftalová a jejich alkylestery, ve kterých alkylová skupina obsahuje 1 až 6 atomů uhlíku, jako je methylester kyseliny chlorbenzoové, butylester kyseliny benzoové, isobutylester kyseliny benzoové, methylester kyseliny anisové, ethylester kyseliny anisové, methylester kyseliny p-toluylové, hexylester kyseliny benzoové a cyklohexylester kyseliny benzoové, diisobutylester kyseliny ftalové, neboť tyto dávají dobré výsledky vzhledem k aktivitě a stereospecifitě, a jsou vhodné k použití.

Dříve zmíněné katalytické systémy prospěšně a s výhodou obsahují vnější silanový alifatický nebo aromatický modifikátor. Typicky je silan používán jako externí modifikátor ve způsobu podle tohoto vynálezu diisopropyldimethoxysilan, diisobutyldimethoxysilan, di-terc.-butyldimethoxysilan, terc.-butyltrimethoxysilan, diisopentyldimethoxysilan, di-terc.-pentyldimethoxysilan, di-neopentyldimethoxysilan, neopentyltrimethoxysilan, isobutylisopropyldimethoxysilan, isobutyl-terc.-butyldimethoxysilan, isopropyl-terc.-butyldimethoxysilan a di-p-tolyldimethoxysilan. S výhodou jsou silany používány jako vnější modifikátory diisopropyldimethoxysilan nebo diisobutyldimethoxysilan.

Dříve zmíněný silan je přítomen v katalytickém systému používaném při způsobu podle tohoto vynálezu v molárním poměru kovu v kokatalyzátoru k silanu v rozsahu od zhruba 1, s výhodou od zhruba 3 do asi 50, výhodně do asi 30.

Typický katalytický systém pro polymeraci nebo kopolymeraci α -olefinů je tedy podle způsobu tohoto vynálezu tvořen spojením naneseného katalyzátoru nebo katalytické složky s obsahem titanu popsaných zde dále a výše zmíněné alkylhlinité sloučeniny jako katalyzátoru, dohromady s výše řečeným silanem. Použitelné atomové poměry hliníku k titanu v takových katalytických systémech jsou typicky od zhruba 10 do asi 500 a s výhodou od zhruba 30 do zhruba 400. Typické molární poměry hliníku k silanů v takových katalytických systémech se pohybují od zhruba 3 do asi 30.

Katalytické složky s obsahem titanu, které jsou zvláště vhodné v tomto vynálezu jsou nanесeny na sloučeninách s obsahem hořčíku, nerozpustných v uhlovodících, které jsou popřípadě v kombinaci se sloučeninami sloužícími jako donory elektronů jako vnitřními modifikátory. Taková nesená katalyzátorová složka s obsahem titanu pro polymeraci olefinu je typicky tvořena reakcí halogenidu titaničitého, sloučeniny s obsahem hořčíku a volitelně sloučeniny sloužící jako donor elektronů. Popřípadě může být takový nanesený reakční produkt s obsahem titanu dále zpracován nebo modifikován roztíráním nebo dalším chemickým zpracováním s dalšími sloučeninami sloužícími jako donor elektronů nebo Lewisova kyselina.

Vhodné sloučeniny s obsahem hořčíku zahrnují halogenidy hořčíku, reakční produkt halogenidu hořčíku, jako je chlorid hořečnatý nebo bromid hořečnatý, s organickou sloučeninou, jako je alkohol nebo ester organické kyseliny, nebo s organokovovou

sloučeninou s kovy I až III skupiny, alkoholáty hořečnaté nebo alkylhořečnaté sloučeniny.

Možné pevné katalytické složky vyjmenované výše jsou pouze ilustrací řady možných pevných katalytických složek nerozpustných v uhlovodících, založených na halogenidech titanu s obsahem hořčíku, použitelných v tomto vynálezu a známých v oboru. Tento vynález není omezen na určitý nesený katalyzátor nebo katalytickou složku.

Sloučeniny titaničité použitelné při přípravě pevných složek katalyzátorů s obsahem titanu podle tohoto vynálezu jsou halogenidy titanu a halogenalkoholáty, mající 1 až 20 uhlíkových atomů na alkoholátovou skupinu. Pokud je požadováno, mohou být využity směsi titanových sloučenin. Výhodnými sloučeninami titanu jsou halogenidy a halogenalkoholáty, mající 1 až asi 8 uhlíkových atomů na skupinu alkoholátovou. Příklady takových sloučenin zahrnují TiCl_4 , TiBr_4 , $\text{Ti}(\text{OCH}_3)\text{Cl}_3$, $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}_3$, $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)\text{Cl}_3$, $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_5)\text{Cl}_3$, $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_{13})\text{Br}_3$, $\text{Ti}(\text{OC}_8\text{H}_{17})\text{Cl}_3$, $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_2\text{Br}_2$, $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$, $\text{Ti}(\text{OCH}_6\text{H}_{13})_2\text{Cl}_2$, $\text{Ti}(\text{OC}_8\text{H}_{17})_2\text{Br}_2$, $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_3\text{Br}$, $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$, $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3\text{Cl}$, $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_{13})_3\text{Br}$ a $\text{Ti}(\text{OC}_8\text{H}_{17})_3\text{Cl}$. Nejvýhodnější jsou tetrahalogenidy titanu, zvláště chlorid titaničitý.

Organické donory elektronů použitelné jako vnitřní modifikátory při přípravě stereospecifických nanosených katalytických složek s obsahem titanu mohou často být organické sloučeniny obsahující jeden nebo více atomů kyslíku, dusíku, síry a fosforu. Takové sloučeniny zahrnují organické kyseliny,

estery organických kyselin, alkoholy, ethery, aldehydy, ketony, aminy, aminoxidy, amidy, thioly a rozličné estery a amidy kyseliny fosforité, a tak podobně.

Pokud je vyžadováno, mohou být využity směsi organických donorů elektronů.

Určité příklady použitelných sloučenin jako donorů elektronů s obsahem kyslíku zahrnují organické kyseliny a estery. Použitelné organické kyseliny obsahují 1 až 20 uhlíkových atomů a 1 až zhruba 4 karboxylové skupiny.

Výhodné titanové složky elektrondonorových sloučenin jako vnitřních modifikátorů zahrnují estery a aromatické kyseliny. Výhodnými organickými donory elektronů jsou alkylestery aromatických mono- a dikarboxylových kyselin a halogen-, hydroxyl-, oxo-, alkyl-, alkoxy-, aryl- a aryloxy substituovaných aromatických mono- a dikarboxylových kyselin s alkylovou skupinou esteru obsahující 1 až 6 atomů uhlíku. Mezi těmito jsou výhodné alkylestery kyseliny benzoové a halogenbenzoové, ve kterých alkylová skupina obsahuje 1 až 6 atomů uhlíku, jako je methylester kyseliny benzoové, methylester kyseliny brombenzoové, ethylester kyseliny benzoové, ethylester kyseliny chlorbenzoové, ethylester kyseliny brombenzoové, butylester kyseliny benzoové, isobutylester kyseliny benzoové, hexylester kyseliny benzoové a cyklohexylester kyseliny benzoové. Ostatní výhodné estery zahrnují ethylester kyseliny p-anisové a methylester kyseliny p-toluylové. Zvláště výhodným aromatickým esterem je

dialkylester kyseliny ftalové, ve kterém alkylová skupina obsahuje od zhruba dvou do asi deseti atomů uhlíku. Příklady výhodných esterů kyseliny ftalové jsou diisobutylester kyseliny ftalové, ethylbutylester kyseliny ftalové, diethylester kyseliny ftalové a di-n-butylester kyseliny ftalové.

Elektrondonorová složka, která může být použita jako vnitřní modifikátor při přípravě pevných katalytických složek je používána v množství s rozsahem od zhruba 0,001 do asi 1,0 molu na gramatom titanu a s výhodou od zhruba 0,005 do 0,9 molu na gramatom. Nejlepších výsledků je dosahováno, pokud je tento poměr v rozsahu od zhruba 0,01 do 0,8 molu na gramatom titanu.

Ačkoli to není požadováno, pevný reakční produkt připravený jak je zde popsáno může být před polymerací uveden do kontaktu s nejméně jednou Lewisovou kyselinou. Takovými Lewisovými kyselinami použitelnými ve shodě s tímto vynálezem jsou látky, které jsou kapalně při teplotách zpracování a vykazují velkou kyselost podle Lewise, dostatečně vysokou pro odstranění nečistot jako jsou nezreagované výchozí látky a nedokonale připojené sloučeniny z povrchu výše popsaného pevného reakčního produktu. Výhodné Lewisovy kyseliny zahrnují halogenidy kovů III až V skupiny, které jsou v kapalném stavu při teplotách nad asi 170 °C. Určité příklady takových látek zahrnují BCl_3 , AlBr_3 , TiCl_4 , TiBr_4 , SiCl_4 , GeCl_4 , SnCl_4 , PCl_3 a SbCl_5 . Výhodnými Lewisovými kyselinami jsou TiCl_4 a SiCl_4 . Směsi Lewisových kyselin mohou být použity pokud je požadováno. Takové Lewisovy kyseliny mohou být použity v kompatibilním rozpouštědle.

Katalyzátor nebo katalytická složka podle tohoto vynálezu jsou použitelné při stereospecifické polymeraci nebo kopolymeraci α -olefinů obsahujících 3 nebo více uhlíkových atomů, jako je propen, 1-buten, 1-penten, 4-methyl-1-penten a 1-hexen, stejně jako jejich směsi a jejich směsi s ethenem. Katalyzátor nebo katalytická složka podle tohoto vynálezu jsou zvláště účinné při stereospecifické polymeraci nebo kopolymeraci propylenu nebo jeho směsí s více než asi 30 % molárními ethenu, nebo vyšších α -olefinů. Podle tohoto vynálezu se připraví vysoce krystalické homopolymery nebo kopolymery poly- α -olefinů spojením nejméně jednoho α -olefinu s výše popsaným katalyzátorem nebo katalytickou složkou podle tohoto vynálezu za polymeračních nebo kopolymeračních podmínek. Takové podmínky zahrnují polymerační nebo kopolymerační teplotu a čas, tlak(y) monomeru(ů), vyvarování se kontaminace katalyzátoru, volbu polymeračního nebo kopolymeračního prostředí v suspenzních procesech, použití aditiv pro řízení molekulových hmotností homopolymeru nebo kopolymeru a ostatní podmínky dobře známé odborníkovi v oboru.

Bez ohledu na použitý polymerační nebo kopolymerační postup, může být polymerace nebo kopolymerace prováděna při teplotách dostatečně vysokých pro zajištění přiměřených polymeračních nebo kopolymeračních rychlostí a vyvarování se přehnaně dlouhých dob zdržení v reaktoru, ale ne příliš vysokých, které mohou vyústit v produkci nepřiměřeně vysokých úrovní stereonáhodných produktů, zapříčiněných přehnaně velkými polymeračními nebo kopolymeračními rychlostmi. Obecně, rozsah

teplot od zhruba 0 °C do asi 120 °C, s rozsahem od zhruba 20 °C do 95 °C jsou preferovány z hlediska dosažení dobrého výkonu katalyzátoru a vysokých produkčních rychlostí. Ještě výhodněji je polymerace podle tohoto vynálezu prováděna při teplotách v rozsahu od zhruba 50 °C do asi 80 °C.

Polymerace nebo kopolymerace α -olefinů podle uvedeného vynálezu je prováděna při tlacích monomeru od tlaku atmosférického nebo výše. Obecně tlaky monomeru jsou v rozsahu od zhruba 140 kPa do asi 4100 kPa, ačkoliv při polymeraci nebo kopolymeraci v parní fázi tlak monomerů nemán být pod tlakem par při teplotě polymerace nebo kopolymerace α -olefinu určeného k polymeraci nebo kopolymeraci.

Doba polymerace nebo kopolymerace bude obecně v rozsahu od 0,5 hodiny do několika hodin při dávkových procesech s odpovídajícími průměrnými časy setrvání v nepřetržitých procesech. Časy polymerace nebo kopolymerace pohybující se v rozmezí od asi 1 do zhruba 4 hodin jsou typické u reakcí autoklávového typu. Při suspenzních postupech může být čas polymerace či kopolymerace řízen podle potřeby. Polymerační nebo kopolymerační doby pohybující se v rozsahu od zhruba 0,5 hodiny do několika hodin jsou obecně vhodné při nepřetržitých procesech a suspenzi.

Příklady polymeračních nebo kopolymeračních postupů v plynné fázi, ve kterých jsou použitelné takové katalyzátory nebo katalytické složky jsou popsány v US patentech č.

3 957 448, 3 965 083, 3 971 786, 3 970 611, 4 129 701,
4 101 289, 3 652 527, 4 003 712, 4 326 048, 4 337 069,
4 535 134, 4 569 809, 4 610 574, 4 640 963, 4 708 787,
5 209 607 a 5 504 166, které všechny jsou zde zahrnuty
v literárních odkazech. Typické polymerační nebo kopolymerační
systémy pro polymeraci olefinů v plynné fázi obsahují nejméně
jednu reakční nádobu, do které mohou být přidávány olefinový
monomer a katalytické složky, a která obsahuje míchané lože
tvořících se polymerních částic. Katalytické složky jsou
typicky přidávány dohromady nebo odděleně jedním nebo více
vstupy ovládanými ventily v jediné nebo první reaktorové
nádobě. Olefinový monomer je typicky dodáván do reaktoru pomocí
systému vratných plynů, ve kterém jsou směřovány nezreagovaný
monomer získaný jako odplyn a přiváděný čerstvý monomer, a
vstříkovány do reakční nádoby. Pro výrobu impaktních kopolymerů
je homopolymer vzniklý z prvního monomeru v prvním reaktoru
reagován s druhým monomerem v druhém reaktoru. Hasící kapalina,
kterou může být kapalný monomer, může být přidána
k polymerovanému nebo kopolymerovanému olefinu systémem pro
recykl plynů pro řízení teploty.

Bez ohledu na techniku polymerace nebo kopolymerace, je
polymerace nebo kopolymerace prováděna za podmínek, které
vyklučují kyslík, vodu a ostatní látky, které působí jako
katalytické jedy. Také podle tohoto vynálezu může být
polymerace nebo kopolymerace prováděna v přítomnosti
dodatečných látek pro řízení molekulových hmotností polymeru
nebo kopolymeru. Pro tento účel je typicky používán vodík, a to
způsobem dobře známým odborníkovi v dané oblasti. Ačkoliv to
není běžně požadováno, po ukončení polymerace nebo

kopolymerace, nebo když je požadováno ukončení polymerace nebo kopolymerace, nebo přinejmenším dočasně deaktivovat katalyzátor nebo katalytickou složku podle tohoto vynálezu, může být katalyzátor uveden do kontaktu s vodou, alkoholy, acetonem, nebo ostatními vhodnými deaktivátory katalyzátoru, způsobem dobře známým odborníkovi v dané oblasti.

Produkty vyráběné podle způsobu tohoto vynálezu jsou normálně pevné, převážně izotaktické poly- α -olefiny. Výtěžky homopolymeru nebo kopolymeru jsou dostatečně vysoké vzhledem k množství použitého katalyzátoru, takže použitelné produkty mohou být získány bez oddělování zbytků katalyzátoru. Dále, úrovně stereonáhodných vedlejších produktů jsou dostatečně nízké, takže použitelné produkty mohou být získány bez jejich oddělování. Polymerní nebo kopolymerní produkty vyráběné v přítomnosti chráněného katalyzátoru mohou být přetvářeny do použitelných výrobků extruzí, vstřikovacím tavením, a ostatními běžnými technikami.

Následující příklady jsou uvedeny vzhledem k rysům a výhodám způsobu a zařízení pro přenos částic polymeru mezi vysokotlakými reaktory pro plynulou polymeraci v parní fázi, plněnými reaktivním plynem, za nezávisle zvolených pracovních podmínek v každém z nich podle tohoto vynálezu, ve srovnání se známými dříve užívanými systémy přenosu.

Příklady provedení vynálezu

Nepřetržitá polymerace polymerovatelného monomeru nebo směsi dvou monomerů v parní fázi byla vedena k produkci

normálně pevného polymerního materiálu ve dvou sériově zapojených polymeračních reaktorech pro polymeraci v parní fázi, každý s obsahem subfluidizovaného, chlazením hašeného lože částic polymerovaného monomeru, jak je zde popsáno. Dva válcové reaktory mající tytéž nominální rozměry délky a průměru s poměrem délky k průměru 5, byly umístěny vedle sebe, s horizontálními osami rotace ve stejné úrovni.

Polymerní částice byly přenášeny mezi těmito vysokotlakými kontinuálními reaktory pro polymeraci v parní fázi, plněnými reaktivním plynem, přičemž byl každý reaktor udržován při nezávisle zvolených pracovních podmínkách. Polovinu doby cyklu pro každý sled dvojitého zařízení pro oddělený mezireaktorový přenos polymerních částic z reaktoru s protiproudým uspořádáním do reaktoru se souproudým uspořádáním, byl využit pro oddělení vhodného množství polymerních částic z lože v reaktoru s protiproudým uspořádáním, opakováním kroků

(a) vypouštění zlomky obsahujících polymerních částic a reaktivních plynů z reaktoru s protiproudým uspořádáním a

(b) shromažďování polymerních částic v přepravní komoře jejíž stěny jsou svislé a/nebo skloněné ke spodnímu konci vypouštěcího otvoru v úhlu menším než asi 20° od svislé polohy, za udržování tlaku nejméně 35 kPa pod hodnotou pracovního tlaku v reaktoru s protiproudým uspořádáním. Pracovní cykly dvou sledů byly uspořádány střídavě, aby zlomky byly vyprazdňovány z reaktoru s protiproudým uspořádáním bez velkého přerušení. Jak je zde popsáno, byly během druhé poloviny doby cyklu provedeny kroky

(d) odstranění podstatné části reaktivních plynů ze shromážděných polymerních částic a přepravní komory promývacím plynem o složení, které je kompatibilní s nezávisle zvolenými pracovními podmínkami v každém reaktoru a rozdílné od složení reaktivních plynů v reaktoru s protiproudým uspořádáním,

(e) natlakování přepravní komory na tlak nejméně 6,9 kPa nad pracovní tlak reaktoru se souproudým uspořádáním pro usnadnění přenosu polymerních částic z přepravní komory do reaktoru se souproudým uspořádáním, a

(f) vysypání polymerních částic z přepravní komory do reaktoru se souproudým uspořádáním.

Příklad 1

V tomto příkladu byla v parní fázi prováděna nepřetržitá polymerace propylenového monomeru (99,5 % hmotnostních), za vzniku normálně pevného homopolymeru ve dvou seriově umístěných polymeračních reaktorech pro polymeraci v parní fázi, kdy každý obsahoval chlazením hašené subfluidizované lože polymerovaného částečkového monomeru, jak je zde popsáno. Katalytické složky a propylenový monomer byly vedeny do reaktoru s protiproudým uspořádáním, ve kterém bylo produkováno nejméně zhruba 70 % celkového homopolymeru. Dodatkový propylenový monomer byl přiváděn do reaktoru se souproudým uspořádáním, ve kterém bylo produkováno do asi 30 % celkového produkováného homopolymeru. V obou reaktorech, jak se souproudým uspořádáním, tak s protiproudým uspořádáním byly přítomny nízké úrovně molekulárního vodíku pro řízení vlastností produktu. Přenos

lepivých částic polymerovaného propylenu byl prováděn podle tohoto vynálezu s použitím celkových dob trvání cyklů okolo 4 minut pro každý dvojitý sled ve střídavém provozu. Propylenový monomer byl použit jako promývací plyn.

Příklad 2

V tomto příkladu byla v parní fázi prováděna nepřetržitá polymerace propylenového monomeru (99,5 % hmotnostních) a ethylenového monomeru (99,9 % hmotnostních), za vzniku normálně pevného náhodného kopolymeru ve dvou seriově umístěných polymeračních reaktorech pro polymeraci v parní fázi, kdy každý obsahoval chlazením hašené subfluidizované lože polymerovaného částéčkového monomeru, jak je zde popsáno. Katalytické složky, propylenový monomer a ethylenový monomer byly vedeny do reaktoru s protiproudým uspořádáním, ve kterém bylo produkováno nejméně zhruba 60 % celkového náhodného kopolymeru. Dodatkový propylenový monomer a ethylenový monomer byly přiváděny do reaktoru se souproudým uspořádáním, ve kterém bylo produkováno do asi 40 % celkového produkovaného náhodného kopolymeru. V obou reaktorech, jak se souproudým uspořádáním, tak s protiproudým uspořádáním byly přítomny nízké úrovně molekulárního vodíku pro řízení vlastností produktu. Přenos lepivých částic polymerovaného propylenu byl prováděn podle tohoto vynálezu s použitím celkových dob trvání cyklů okolo 4 minut pro každý dvojitý sled ve střídavém provozu. Propylenový monomer byl použit jako promývací plyn.

Příklad 3

V tomto příkladu byla v parní fázi prováděna nepřetržitá polymerace propylenového monomeru (99,5 % hmotnostních) a

ethylenového monomeru (99,9 % hmotnostních), za vzniku normálně pevného impaktního kopolymeru ve dvou sériově umístěných polymeračních reaktorech, kdy každý obsahoval chlazením hašené subfluidizované lože polymerovaného částeczkového monomeru, jak je zde popsáno. Katalytické složky, propylenový monomer a ethylenový monomer byly vedeny do reaktoru s protiproudým uspořádáním, ve kterém bylo produkováno nejméně zhruba 75 %, s výhodou nejméně asi 85 % celkem produkováného impaktního kopolymeru. Dodatečný propylenový monomer a ethylenový monomer byly přiváděny do reaktoru se souprroudým uspořádáním, ve kterém se tvořilo asi 30 % celkově produkováného impaktního kopolymeru. V obou reaktorech, jak se souprroudým uspořádáním, tak s protiproudým uspořádáním byly přítomny nízké úrovně molekulárního vodíku pro řízení kvality produktu. Bylo nicméně rozhodující, že úrovně molekulárního vodíku v reaktivních plynech reaktoru se souprroudým uspořádáním byly udržovány na úrovních menších o zhruba 50 % než úrovně molekulového vodíku v reaktivních plynech reaktoru s protiproudým uspořádáním. Nízké úrovně molekulárního kyslíku byly přítomny v reaktoru se souprroudým uspořádáním pro řízení kvality produktu. Bylo rozhodující, že reaktivní plyny v reaktoru s protiproudým uspořádáním v podstatě neobsahovaly molekulární kyslík. Přenos lepivých částic polymerovaného propylenu byl prováděn podle tohoto vynálezu s použitím celkových dob trvání cyklů okolo 4 minut pro každý dvojitý sled ve střídavém provozu. Propylenový monomer byl použit jako promývací plyn při přenosu částic pevného polymerovaného monomeru z reaktoru s protiproudým uspořádáním do reaktoru se souprroudým uspořádáním, při udržování každého z nich při nezávisle zvolených pracovních podmínkách.

07.07.99

Příklad 4

V tomto příkladu byly testovány vlastnosti toku dvou různých polypropylenových prášků. Vzorky byly označeny jako homopolymer I a homopolymer II. Výsledky síťových analýz vzorků jsou uvedeny v tabulce I a tabulce II dále. Protože homopolymer I měl více jemných částic a méně hrubých částic než homopolymer II, má se za to, že lépe reprezentují tvorbu částic za pracovních podmínek a během transportu. Testování určilo největší úhly odklonu stěn od vertikály nutné pro nepřetržitý průtok na ocelích s různými povrchovými úpravami. Při testech na oceli s úpravou 2B byly pro homopolymer II nutné úhly stěn 25 ° nebo méně, ale jemnější homopolymer I vyžadoval úhly stěn pouze 23 ° nebo méně. Homopolymer I neočekávaně při použití elektronicky leštěného povrchu vyžadoval stěnové úhly 20 ° nebo menší a leštění #1 vyžadovalo ještě menší úhly stěn a to 14 ° nebo méně.

Tabulka 1: SÍTOVÁ ANALÝZA HOMOPOLYMERU I

US číslo síta	velikost otvorů[palce]	velikost otvorů [mm]	nadsítné [%]
#40	0,0165	0,419	55,60
#60	0,0098	0,249	26,99
#100	0,0059	0,150	3,92
#120	0,0049	0,124	1,12
#200	0,0029	0,074	2,29
#325	0,0017	0,043	5,83
dno			4,25

Tabulka 2: SÍTOVÁ ANALÝZA HOMOPOLYMERU II

US číslo síta	velikost otvorů[palce]	velikost otvorů [mm]	nadsítné [%]
#12	0,0661	1,679	0,00
#20	0,0334	0,848	9,99
#40	0,0165	0,419	58,95
#100	0,0059	0,150	10,62
dno			20,43

Pro záměr tohoto vynálezu, „převážně“ je definováno jako více než zhruba 50 %. „Podstatně“ je definováno jako vyskytující se s dostatečnou četností, nebo být přítomen

v takovém poměru, že má měřitelný vliv na makroskopické vlastnosti napojené sloučeniny nebo systému. Kde četnost nebo podíl pro takové působení není jasné, podstatně je uvažováno jako zhruba 10 % nebo více. „V podstatě“ je definováno jako naprosto kromě malých odchylek, které nemají nebo mají jen zanedbatelný vliv na makroskopické vlastnosti a konečné výstupy jsou povoleny, typicky do zhruba 1 %.

07.07.99

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob nepřetržité polymerace polymerovatelného monomeru nebo jeho směsi v parní fázi, k získání normálně pevných polymerovaných látek, ve dvou nebo více sériově uspořádaných reaktorech pro polymeraci v parní fázi, kdy každý obsahuje ochlazené subfluidizované lože z částic polymerovaného monomeru, přičemž polymerní částice jsou přenášeny mezi vysokotlakými, kontinuálními reaktory pro polymeraci v parní fázi, plněnými reaktivním plynem, kdy v každém reaktoru jsou udržovány nezávisle zvolené pracovní podmínky, v y z n a č u - j í c í s e t ě m, že zahrnuje tyto kroky:

a) vypouštění reaktivních plynů a částic z vytvořeného polymeru obsahujících zlomky z reaktoru s protiproudým uspořádáním,

b) shromažďování částic v přepravní komoře, jejíž stěny jsou svislé a/nebo skloněné ke spodnímu konci vypouštěcího otvoru v úhlu menším než asi 20 ° od svislé polohy, za udržování tlaku nejméně 35 kPa pod hodnotou pracovního tlaku v reaktoru s protiproudým uspořádáním,

c) opakování kroků a) a b) pro oddělení vhodného množství částic z lože v reaktoru s protiproudým uspořádáním,

d) nahrazení podstatné části reaktivních plynů ze shromážděných polymerních částic a přepravní komory

promývacím plynem, jenž je svým složením kompatibilní s nezávisle zvolenými pracovními podmínkami v každém reaktoru odlišný od složení reaktivních plynů v reaktoru s protiproudým uspořádáním,

e) natlakování přepravní komory plynem o tlaku nejméně asi 7 kPa nad hodnotu pracovního tlaku v reaktoru se souproudým uspořádáním pro usnadnění přenosu částic z přepravní komory do reaktoru se souproudým uspořádáním a

f) vysypání částic z přepravní komory do reaktoru se souproudým uspořádáním.

2. Způsob kontinuální polymerace podle nároku 1, v y - z n a č u j í c í s e t í m, že pracovní tlak každého reaktoru s protiproudým uspořádáním má hodnotu nejméně o 35 kPa menší než pracovní tlak reaktoru následujícího.

3. Způsob kontinuální polymerace podle nároku 1, v y - z n a č u j í c í s e t í m, že je prováděn s použitím dvou sériově umístěných polymeračních reaktorů pro polymeraci v parní fázi.

4. Způsob kontinuální polymerace podle nároku 1, v y - z n a č u j í c í s e t í m, že reaktivní plyny obsahují nejméně jeden člen ze skupiny skládající se z ethenu, propenu a butenu.

5. Způsob kontinuální polymerace podle nároku 4, v y -
z n a č u j í c í s e t í m, že polymerovatelným monomerem je
propen.

6. Způsob kontinuální polymerace podle nároku 3, v y -
z n a č u j í c í s e t í m, že směs z plynné fáze v každém
z polymeračních reaktorů je převážně z propenu a že ethen je
převážně polymerován v reaktoru se souproudým uspořádáním.

7. Způsob kontinuální polymerace podle nároku 1, v y -
z n a č u j í c í s e t í m, že dále zahrnuje vrácení nejméně
části reaktivních plynů a promývacího plynu do protiproudého
reaktoru zařízením pro recykl plynů zahrnujícím plynový
kompresor, který je oddělen od každé přepravní komory během
kroků (e) a (f).

8. Způsob kontinuální polymerace podle nároku 1, v y -
z n a č u j í c í s e t í m, že přenos polymerních částic je
prováděn pomocí dvojitých přepravních komor, provozovaných ve
střídavých režimech.

9. Způsob kontinuální polymerace podle nároku 1, v y -
z n a č u j í c í s e t í m, že každý zlomek částic a
reaktivní plyny jsou vypouštěny z reaktoru s protiproudým
uspořádáním pomocí výstupního zařízení umístěného ve stěně
reaktoru na úrovni pod volným povrchem subfluidizovaného lože
polymerovaného monomeru.

10. Způsob kontinuální polymerace podle nároku 1, v y -
z n a č u j í c í s e t í m, že polymerní částice shromážděné
v přepravní komoře jsou vysypávány z přepravní komory do
reaktoru se souproudým uspořádáním skrze vstupní zařízení
umístěné ve stěně reaktoru na úrovni nad volným povrchem
subfluidizovaného lože polymerovaného monomeru.

07.07.99

554-99

