

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

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

(21) Číslo dokumentu:

180-98

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **20. 01. 98**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **24.01.97**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **97/9700971**

(33) Země priority: **FR**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **12. 08. 98**
(Věstník č. 8/98)

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

C 08 F 2/34
B 01 J 8/18

(71) Přihlášovatel:

BP CHEMICALS LIMITED, London, GB;

(72) Původce:

Morterol Frederic Robert Marie Michel,
Sausset les Pins, FR;

Durand Daniel, Martigues, FR;

(74) Zástupce:

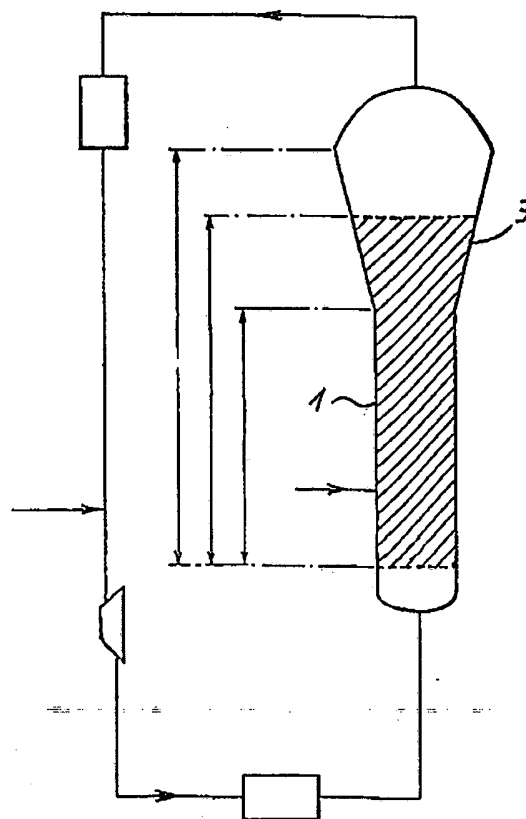
Čermák Karel Dr., Národní 32, Praha 1,
11000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Způsob polymerace v plynné fázi

(57) Anotace:

Způsob kontinuální polymerace olefinu /olefinů/ v plynné fázi v reaktoru /1/, obsahujícím fluidní, případně mechanicky míchané lože, který je tvořen válcem s vertikální boční stěnou a oddělitelnou komorou /3/, namontovanou nad uvedeným válcem, přičemž tento způsob je charakteristický tím, že fluidní lože zaujímá alespoň celý válec reaktoru s vertikální boční stěnou.



CZ 180-98 A3

20.02.98

Způsob polymerace v plynné fázi

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu polymerace v plynné fázi, prováděného v reaktoru s fluidním ložem.

Dosavadní stav techniky

Je známa polymerace jednoho nebo více monomerů v plynné fázi, prováděná při tlaku vyšším než atmosférický tlak v reaktoru s fluidním loži, ve kterém se vznikající částice polymeru udržují ve fluidizovaném stavu pomocí směsi reakčních plynů obsahující monomer(y), který má být polymerován, proudící směrem vzhůru. Takto vyrobený polymer, který má formu prášku, se zpravidla odvádí z reaktoru, čímž se udržuje objem lože na více či méně konstantní hodnotě. Výhodným způsobem v průmyslovém měřítku je způsob, využívající fluidní rošt, který distribuuje reakční plynnou směs skrze lože, a který působí jako podpora pro toto lože v případě přerušení proudění stoupajícího plynu. Reakční plynná směs, opouštějící reaktor s fluidním ložem, se recykluje zpět k základně pod fluidní rošt reaktoru prostřednictvím vnějšího cirkulačního obvodu opatřeného kompresorem.

Polymerace monomerů je exotermní reakce. Je proto nezbytné poskytnout vhodný prostředek pro chlazení lože, který bude odvádět teplo, vzniklé v průběhu reakce, z tohoto lože. Výhodný způsob polymerace olefinu ve fluidním loži zahrnuje chlazení reakční plynné směsi na teplotu

nižší než je polymerační teplota jakmile tento fluidizační plyn projde skrze lože, což umožní kompenzovat přebytek tepla vznikajícího polymerací, takže plynná reakční směs se zpravidla chladí pomocí alespoň jednoho tepelného výměníku, umístěného vně cirkulačního obvodu, takže odvádí teplo vznikající polymerační reakcí a udržuje polymerační teplotu na požadované úrovni.

V minulosti, zejména v posledních letech, byla provedena řada pokusů optimalizovat způsob polymerace v plynné fázi tak, aby se zvýšil výtěžek vyrobeného polymeru v již existujících zařízeních. Přemýšlelo se zejména o zvýšení produkce polymeru, konkrétně hmotnostního výtěžku polymeru, vztaženého na jednotku objemu reaktoru a časovou jednotku (kg/hod/m^3). Je známo, že v komerčních reaktorech s fluidním ložem výše popsaného typu množství produktu přímo závisí na odvodu generovaného tepla z reaktoru. Rychlost odvodu tepla lze zvýšit například zvýšením rychlosti fluidizačního plynu a/nebo snížením teploty fluidizačního plynu a/nebo zvýšením tepelné kapacity fluidizačního plynu.

V patentové přihlášce WO 94/28032 (BP Chemicals Limited) je například navržen způsob polymerace olefinu (olefinů) v plynné fázi, podle kterého se proud recyklovaného plynu chladí na dostatečnou teplotu za vzniku kapaliny a plynu. Separováním kapaliny z plynu a zaváděním kapaliny přímo do fluidního lože je možné zvýšit celkové množství kapaliny, zaváděné do reaktoru s fluidním ložem, a to umožňuje lepší ochlazení lože odpařováním, a tedy dosažení vyšší produktivity zařízení.

Reaktory s fluidním ložem lze zpravidla charakterizovat prvním objemem, pláštěm (stěnou), který je

tvořen alespoň jedním otáčivým povrchem, realizovaným otáčením okolo vertikální osy, která je známa jako osa otáčení. Přímým a/nebo zakřiveným segmentem, nad kterým je přimontován druhý objem, obecně označovaný jako oddělitelná nádoba, jejíž plášť (stěna) je rovněž tvořen alespoň jedním otáčivým povrchem, realizovaným otáčením okolo stejné vertikální osy, známé jako osa otáčení, a přímým nebo zakřiveným segmentem. Oddělitelná nádoba představuje ortogonální sekci druhého objemu (v místě, ležícím právě nad spojením těchto dvou objemů), která je vyšší než ortogonální sekce prvního objemu. Běžné reaktory s fluidním ložem, používané pro polymeraci olefinu (olefinů) v plynné fázi jsou zpravidla tvořeny válcem 1 s vertikální osou, nad který je namontována oddělitelná nádoba 3, viz obr. 1, který schematicky znázorňuje výhodné zařízení pro provádění polymerace v plynné fázi.

Známostatnou funkcí oddělitelné nádoby je to, že zpomaluje oddělitelný plynný proud, který může po průchodu fluidním ložem zachytit relativně velké množství pevných částic. Většina takto zachycených pevných částic se v důsledku tohoto zpomalení vrátí přímo do fluidního lože. Pouze nejmenější částice mohou být unášeny ven z reaktoru. Fluidní lože může v podstatě zaujímat celý válcovitý díl reaktoru, přičemž tato část dosahuje výšky H , měřeno od základny fluidního lože, která je zpravidla totožná s fluidním ložem 4. V praxi fluidní lože zpravidla zaujímá část válcovitého dílu reaktoru s fluidním ložem, přičemž skutečná výška fluidního lože h odpovídá 0,95násobku H , výhodně 0,90násobku H , a zvláště výhodně 0,85násobku H . Toto výškové omezení fluidního lože stanovil odborník v daném oboru, aby zabránil nadbytečnému odnášení polymerních částic ven z reaktoru. Studie fluidizace prokázaly tvorbu

bublin uvnitř fluidního lože. Jak tyto bubliny stoupají fluidním ložem, dochází k jejich spojování a následnému praskání při dosažení honí části fluidního lože. Toto praskání značně urychluje odvádění částic z reaktoru. To vše přirozeně vede odborníka v daném oboru k omezení výšky fluidního lože praktickým způsobem v průběhu polymerace.

Pokud jde o výzkum, týkající se zvýšení produktivity průmyslových zařízení, určených pro polymeraci olefinů v plynné fázi, byla přihlašující společnost úspěšná, bez ohledu na existující předsudky při vývoji jednoduchého a spolehlivého způsobu, který umožňuje značně zvýšit produkci polymeru. Kromě toho společnost přihlašovatele zcela neočekávaně zjistila, že použití tohoto nového způsobu nabízí celou řadu výhod, které se stanou zřejmějšími po prostudování následujícího textu.

Podstata vynálezu

Vynález se tedy týká způsobu polymerace v plynné fázi, prováděné v reaktoru s fluidním ložem, tvořeném prvním objemem, pláštěm (stěnou), který je tvořen alespoň jedním otáčivým povrchem, realizovaným otáčením okolo vertikální osy, která je známa jako osa otáčení. Přímým a/nebo zakřiveným segmentem, nad kterým je přimontován druhý objem, obecně označovaný jako oddělitelná nádoba, jejíž plášť (stěna) je rovněž tvořen alespoň jedním otáčivým povrchem, realizovaným otáčením okolo stejné vertikální osy, známé jako osa otáčení, a přímým nebo zakřiveným segmentem, přičemž tento způsob se vyznačuje tím, že fluidní lože zaujímá alespoň celý první objem reaktoru. Takže výška fluidního lože h podle vynálezu je alespoň

shodná s výškou H polymeračního reaktoru. Fluidní lože výhodně zaujímá alespoň částečně druhý objem, známý jako oddělitelná nádoba.

Neočekávaně se zjistilo, že způsob podle vynálezu v žádném případě nezpůsobuje nadbytečné uvolňování polymerních částic z reaktoru. Aniž bychom se vážali na určitou teorii, tento fakt je na jedné straně způsoben tím, že částice podléhají při dosažení oddělitelné nádoby zpomalení a na druhé straně tím, že vstupem do oddělitelné nádoby se omezí a/nebo sníží velikost bublin.

Aniž bychom se omezovali na jeden určitý typ polymerace, vynález je zejména vhodný pro reakce polymerace jednoho nebo více monomerů, například olefinů, polárních vinylových monomerů, dienů, acetylenů a aldehydů. Způsob podle vynálezu se výhodně aplikuje na polymeraci jednoho nebo více olefinových monomerů, například ethylenu, propylenu, 1-butenů, 1-pentenu, 4-methyl-pentenu, 1-hexenu a 1-oktenu.

Při použití způsobu podle vynálezu je možné polymeraci přerušovaně rozdělit na polymeraci, která střídavě využívá výšku lože podle vynálezu a na polymeraci, která využívá výšku lože nižší, než stanovuje vynález. Avšak je výhodné provádět polymeraci za použití lože, jehož výška konstantně spadá do výškového rozmezí stanoveného vynálezem.

Jak již bylo naznačeno, výška H polymeračního reaktoru je definována jako vzdálenost mezi základnou fluidního lože, která je zpravidla totožná s fluidním roštem a spojem mezi prvním objemem, nebo-li nižším objemem, a druhým objemem, označeným jako oddělitelná nádoba. Ve výhodném případě válce s vertikální osou H představuje délku

vertikální boční stěny válec, zdvihající se nad základnu fluidního lože. U výhodného provedení je výška fluidního lože h větší, než výška H reaktoru, výhodně větší než 1,05násobek výšky H reaktoru a zejména větší, než 1,1násobek H .

Oddělitelná nádoba, namontovaná nad válec, která je vhodná pro zachycení fluidizovaného lože, má průřez větší, než pod ní ležící válec. Je výhodné, pokud má tvar baňky, tvořící v podstatě komolý jehlan, který se otáčí společně s vertikální osou, shodnou s osou válce, přičemž jeho vrchol směřuje směrem dolů výhodně pod úhlem 10 až 60° a jeho horní povrch má v podstatě tvar půlkruhové kopule. Menší základna této baňky, směřující směrem dolů, se shoduje s horním koncem válce reaktoru, a její větší základna je v podstatě shodná se základnou půlkruhové kopule. Oddělitelná nádoba může být rovněž tvořena vertikálním válcem, který je spojen s válcem, obsahujícím fluidní lože pomocí styčného povrchu, majícího tvar rozšířeného potrubí. V tomto případě má tento válec vertikální osu shodnou s osou válce, obsahujícího fluidní lože a jeho horní stěna má zpravidla v podstatě půlkruhový tvar.

Podle výhodného provedení vynálezu je výška fluidního lože h taková, že objem oddělitelné nádoby obsazený fluidním ložem představuje více než 5 % celkového objemu nádoby, výhodně více než 10 %, a výhodněji více než 15 %. Podle výhodného provedení vynálezu je výška fluidního lože h taková, že objem oddělitelné nádoby obsazený fluidním ložem představuje méně než 70 % celkového objemu nádoby, výhodně méně než 50 %, a výhodněji méně než 30 %.

V případě nádoby, tvořené otáčivým komolým jehlanem, jehož horní povrch je tvořen půlkruhovou kopulí, nedosahuje

horní mez fluidního lože výšky, která odpovídá největšímu příčnému řezu uvedené nádoby. Tato omezující výška, která není výhodně přesazena, je označena na obr. 2 pomocí L_p .

Přítomnost částic v reaktoru může ovlivnit vlastnosti polymeru zvýšením obsahu gelu konečného produktu, například fólií a nádob, vyrobených z plastů. Kromě toho se v průběhu polymerace mohou na vnitřní stěně reaktoru mohou tvořit aglomeráty. Tyto aglomeráty se mohou tvořit zejména na stěně oddělitelné nádoby. Hromadění jemných částic a aglomerátů na stěně reaktoru způsobuje znečištění reaktoru.

Aby se zabránilo znečištění reaktoru, způsobeného provozem polymeračního systému, chod reaktoru se v pravidelných intervalech zastaví a provede se vyčištění stěn reaktoru a odstranění vzniklých aglomerátů z těchto stěn. To lze provádět pomocí vody nebo dusíku za zvýšeného tlaku. Čištění tohoto typu způsobuje zavedení jedu do reaktoru, což automaticky zahrnuje čištění reaktoru a sušení, za účelem odstranění těchto jedů. Tento postup je časově náročný a není tedy příliš ekonomický.

Rovněž se překvapivě zjistilo, že způsob podle vynálezu umožňuje snížit a/nebo zcela eliminovat problémy, spojené se znečištěním stěny reaktoru, zejména se znečištěním stěny oddělitelné nádoby.

Stručný popis obrázků

Obr. 1 schématicky znázorňuje výhodné zařízení pro provádění polymerace v plynné fázi podle vynálezu;

obr. 2 schématicky znázorňuje zařízení pro provádění polymerace olefinu (olefinů) v plynné fázi podle vynálezu.

Zařízení pro provádění polymerace olefinu (olefinů) v plynné fázi zahrnuje:

- (i) reaktor 1 s fluidním ložem, opatřeným kopulí 2 a základnou, obsahující fluidní rošt 4, a tvořený válcem s vertikální boční stěnou, nad kterou je namontována oddělitelná komora 3, přičemž horní stěnu této komory 3 tvoří kopule 2 reaktoru;
- (ii) vstupní komora 9 pro reakční plynnou směs, umístěná pod roštem 4 a propojená s válcovitou částí reaktoru 1 prostřednictvím roštu 4; a
- (iii) vnější obvod 5 pro cirkulaci reakční plynné směsi, spojující kopuli 2 reaktoru se vstupní komorou 9, a zahrnující kompresor 8 a alespoň jeden tepelný výměník (6, 7).

Jedno nebo více přívodních potrubí 10, pro přivádění složek reakční plynné směsi, kterými jsou například jeden nebo více olefinů, zejména ethylen nebo propylen nebo alfaolefiny se 4 až 10 atomy uhlíku, výhodně nekonjugované, dieny, vodík, jeden nebo několik inertních plynů, například dusík, nebo alkany s 1 až 6 atomy uhlíku, výhodně se 2 až 5 atomy uhlíku, mohou ústít do vnějšího cirkulačního obvodu 5 v jednom, nebo více místech podél tohoto obvodu.

Dalším předmětem vynálezu je způsob kontinuální polymerace olefinu (olefinů) v plynné fázi, v reaktoru obsahujícím fluidní lože, které může být případně mechanicky mícháno, přičemž tento reaktor je tvořen válcem s vertikální boční stěnou a oddělitelnou komorou 3, namontovanou nad uvedeným válcem, při absolutním tlaku vyšším než je atmosferický tlak, kontinuálním nebo přerušovaným zaváděním katalyzátoru do reaktoru,

kontinuálním zaváděním olefinu (olefinů) do reakční plyné směsi procházející reaktorem, odváděním polymeračního tepla, chlazením recyklované reakční plyné směsi a odváděním vyrobeného polymeru, přičemž tento způsob je charakteristický tím, že fluidní lože zaujímá alespoň celý válec reaktoru. Fluidní lože u výhodného provedení bude zaujímat alespoň část zmíněné oddělitelné nádoby.

Způsob podle vynálezu je zvláště vhodný pro práškové polyolefiny, zejména vysokohustotní nebo nízkohustotní lineární polyethylen, jehož relativní hustota se pohybuje například v rozmezí od 0,87 do 0,97 nebo pro polypropylen. Polymery, vyrobené způsobem podle vynálezu mohou být prášky, odpovídající v podstatě typu B a v některých případech typům A a B podle klasifikace, kterou navrhl D. Geldart v „Gas Fluidization Technology“, publikované v „A. Wiley-Interscience Publication“ John-Wiley & Sons (1986), str. 33 až 46. Polymery mohou být tvořeny částicemi, jejich střední průměr se pohybuje v rozmezí od 300 do 2 000, výhodně od 500 do 1 500 μm .

Tento způsob kontinuální polymerace olefinu (olefinů) v plyné fázi se zpravidla provádí v reaktoru obsahujícím fluidní a případně mechanicky míchané lože, udržované při absolutním tlaku P_1 , který se pohybuje v rozmezí od 0,5 do 6, výhodně od 1 do 4 MPa. Teplotu fluidního lože lze udržovat na hodnotě nižší než je teplota tání polymeru, například při teplotě pohybující se v teplotním rozmezí od 30 do 130°C, výhodně od 50 do 110°C. Reakční plyná směs prochází reaktorem, přičemž její rychlost pohybu směrem dopředu se může pohybovat od 0,3 do 1 m/s, výhodně od 0,4 do 0,8 m/s. Reakční plyná směs může obsahovat jeden nebo více olefinů, výhodně se 2 až 10 atomy uhlíku, výhodněji od

2 do 8 atomů uhlíku, například ethylen nebo propylen, nebo směs ethylenů s alespoň jedním olefinem se 3 až 10 atomy uhlíku, výhodně se 3 až 8 atomy uhlíku, například s propylenem, 1-butenem, 1-hexenem, 4-methyl-1-pentenem nebo 1-oktenem a/nebo rovněž s alespoň jedním dienem, například nekonjugovaným dienem. Rovněž může obsahovat vodík a/nebo inertní plyn, například dusík nebo alkan, například alkan s 1 až 6 atomy uhlíku, výhodně se 2 až 5 atomy uhlíku, například pentan a/nebo isopentan. Polymerační proces lze v podstatě provádět způsobem, popsáním v PCT patentové přihlášce č. 94/28032. Může být tedy prováděn v přítomnosti katalyzátoru, obsahujícího alespoň jeden přechodový kov, spadajícího do 4., 5. nebo 6. skupiny periodické tabulky prvků (schváleno výborem pro názvosloví americké chemické společnosti (Nomenclature Committee of the „American Chemical Society“), viz „Encyclopaedia of Inorganic Chemistry“, editor R. Bruce King, publikoval John Wiley & Sons (1994)). Zejména je možné použít katalyzační systém Ziegler-Nattova typu, tvořený pevným katalyzátorem obsahujícím sloučeninu přechodného kovu, například výše zmíněného kovu a kokatalyzátor, obsahující organokovovou sloučeninu kovu, spadajícího do 1., 2. nebo 3. skupiny periodické tabulky prvků, například organohlinitou sloučeninu. Vysoce účinné katalytické systémy jsou již známy po mnoho let a jsou schopny produkovat velké množství polymeru v relativně krátkém čase s tím, že je možné eliminovat stupeň odstraňování katalytických zbytků, přítomných v polymeru. Tyto vysoce účinné katalytické systémy zpravidla zahrnují pevný katalyzátor, obsahující v podstatě přechodný kov, atomy hořčíku a halogenu. Rovněž je možné použít vysoce účinný katalyzátor, který v podstatě obsahuje oxid chromu, aktivovaný tepelnou úpravou, spojený

s granulovým nosičem ne bázi žáruvzdorného oxidu. Tento polymerační způsob je zejména velmi vhodný pro použití v kombinaci s metallocenovými katalyzátory, například zirkonocenem, hafnocenem, titanocenem nebo chromocenem nebo Zieglerovými katalyzátory nesenými silikou, například na titanu nebo vanadu. Například metallocenové katalyzátory mohou být reprezentovány obecným vzorcem $(Cp)_mMR_xRly_y$, ve kterém Cp znamená substituovaný nebo nesubstituovaný cyklopentadienylový kruh. M znamená přechodový kov IV., V. nebo VI. skupiny periodické tabulky prvků, například zirkónium, titan nebo hafnium, R a R1 jsou identická nebo odlišná a znamenají uhlovodíkový radikál, obsahující 1 až 20 atomů uhlíku, atom halogenu nebo další monovalenční ligand, m znamená 1 až 3, x znamená 0 až 3 a y znamená 0 až 3, pod podmínkou, že součet m, x a y odpovídá oxidačnímu stavu M. Příklady katalyzátoru metallocenového typu lze nalézt v dokumentech EP-0129368, US5324800 a EP-0206794. Katalyzátorem může být rovněž katalyzátor, reprezentovaný sloučeninou obsahující monocyklopentadienylový heteroatom. Takový katalyzátor je popsán například v dokumentu EP-0416815 a EP-0420436. Katalyzátory Ziegler-Nattova typu, zejména vysoce účinné katalyzátory, a zejména katalyzátory metallocenového typu, jsou výhodně používány na porézním nosiči, například žáruvzdorném nosiči, například na oxidu křemičitém nebo hliníku.

Výše zmíněné katalyzátory nebo katalytické systémy lze použít tak, že se zavedou přímo do reaktoru s fluidním ložem, nebo jsou převedeny předem na olefinový prepolymer, zejména během předpolymerace, uvádějící katalyzátor nebo katalytický systém do kontaktu s jedním, nebo více olefiny, například výše zmíněnými olefiny, v uhlovodíkovém kapalném médiu nebo ve vodné fázi, například nekontinuálním nebo

20.02.98

kontinuálním způsobem, prováděným vně polymeračního reaktoru s fluidním ložem.

V souladu s výhodným provedením vynálezu se zjistilo, že vynález je zejména velmi vhodný, pokud je produkce polymeru vyšší než 50 kg/hod/m^3 , výhodně vyšší než 60 kg/hod/m^3 , výhodněji vyšší než 70 kg/hod/m^3 .

Tento způsob je zejména velmi vhodný pro výrobu polyolefinů v práškové formě, zejména pro výrobu vysokohustotního nebo nízkohustotního lineárního polyethylenu s rozmezím relativní hustoty například od 0,87 do 0,97, nebo pro výrobu polypropylenu, nebo kopolymerů propylenu s ethylenem a/nebo olefiny se 4 až 8 atomy uhlíku, nebo elastomerními kopolymery propylenu s ethylenem, a případně alespoň jednoho nekonjugovaného dienu s relativním hustotním rozmezím od 0,85 do 0,87.

Výhod způsobu podle vynálezu je celá řada. Ve skutečnosti tento způsob nejen že je jednoduchý, spolehlivý a snadno říditelný, ale navíc umožňuje podstatně zvýšit výtěžek polymerů. Pomocí tohoto nového způsobu lze nyní již existující zařízení snadno a relativně levně zefektivnit bez toho, že by se musel měnit jejich design. Kromě toho se překvapivě zjistilo, že způsob podle vynálezu redukuje vynášení polymerních částic ven z reaktoru. Toto zlepšení umožňuje proudy reakční plynové směsi proudit směrem dopředu rychlostí, která je vyšší než rychlosti, které mohly být použity dříve.

Úkolem následujících příkladů je podrobněji ilustrovat vynález. Tyto příklady však žádným způsobem neomezují rozsah vynálezu, který je jednoznačně stanoven přiloženými patentovými nároky.

Příklady provedení vynálezu

Kopolymerace ethylenů s 1-butenem v plynné fázi se provádí v zařízení, které je identické se zařízením schematicky znázorněným na obrázku 2;

reaktor s fluidním ložem je tedy tvořen válcem s vertikální boční stěnou, mající nad sebou namontovanou oddělitelnou komoru (3). Použité zařízení mělo následující parametry:

- vnitřní průměr válce (1): 5 m
- výška H válce: 20 m
- objem válce: 393 m³
- vnitřní průměr oddělitelné komory 3 ve výšce Lp: 8,66 m
- výška Lp: 28,61 m
- výška oddělitelné nádoby: 12,94 m
- celkový objem oddělitelné nádoby: 403 m³
- objem oddělitelné nádoby pod výškou Lp: 338 m³
- objem oddělitelné komory nad výškou Lp (kopule): 65 m³.

Reaktor měl ve své základně umístěn fluidní rošt 4, nad kterým se nachází fluidní lože kopolymeru ethylenů a 1-butenů, který má relativní vlhkost 0,950, ve formě prášku obsahujícího částice, které mají střední průměr hmoty 750 μm, přičemž 90 % hmotnosti částic má průměr pohybující se v rozmezí od 300 do 1 200 μm. Sypná hustota fluidního prášku je 300 kg/m³.

Reakční plynná směs prochází fluidním ložem při absolutním tlaku 2 MPa a pohybuje se dopředu rychlostí 0,6 m/s při teplotě 92°C. Tato plynná směs obsahuje

20.02.98

30 obj. % ethylenu, 1 obj. % 1-butenu, 25 obj. % vodíku a 44 obj. % dusíku.

Katalyzátor Ziegler-Nattova typu obsahující titan, hořčík a atomy halogenu se připravil ve formě prepolymeru, přičemž pro jeho přípravu se použil způsob identický se způsobem popsaným v příkladu 1 francouzského patentu č. 2 405 961. Tento katalyzátor se přerušovaně zaváděl do reaktoru vstupním potrubím 11.

Příklad C1

Po spouštěcím stadiu, ve kterém lože postupně vzrostlo, se toto lože stabilizovalo ve výšce 17 m, což odpovídalo objemu fluidního lože 334 m³.

Za těchto podmínek se vyrobilo 21,5 tun/hod (64 kg/hod/m³) kopolymeru ethylenu a 1-butenu ve formě prášku, který měl výše zmíněné parametry.

Výtěžek polymeru se následně postupně zvyšoval z 21,5 na 33,2 tun/hod v průběhu 8 hodin, zatímco objem fluidního lože, a tedy i výška fluidního lože 17 m, se udržovaly konstantní. Potom se objevily horké skvrny a docházelo k tvorbě krusty, což mělo za následek zastavení reaktoru.

Jediným prostředkem pro eliminování aglomerátů je omezení výtěžku polymeru na přibližně 23 tun/hod (69 kg/hod/m³).

Příklad 2

Po spouštěcím stadiu, ve kterém lože postupně vzrostlo, se toto lože stabilizovalo ve výšce 20 m, což odpovídalo objemu fluidního lože 393 m^3 .

Za těchto podmínek se vyrobilo 25 tun/hod (64 kg/hod/m^3) kopolymeru ethylenu a 1-butenu ve formě prášku, který měl výše zmíněné parametry.

Na rozdíl od oprávněných obav, které mohly nastat, pokud se bralo v úvahu vynášení částic z reaktoru, nedošlo při těchto provozních podmínkách k výskytu problémů, spojených se znečišťováním reaktoru. Dokonce nedošlo ani k nejmenšímu zvýšení koncentrace jemných částic ve vnějším cirkulačním obvodu 5, v porovnání s příkladem C1.

Výtěžek polymeru se následně postupně zvyšoval z 25 na 39 tun/hod v průběhu 8 hodin, zatímco objem fluidního lože, a tedy i výška fluidního lože 20 m, se udržovaly konstantní. Potom se objevily aglomeráty, což vedlo k omezení výtěžku polymeru přibližně na 29 tun/hod (74 kg/hod/m^3).

Příklad 3

Po spouštěcím stadiu, ve kterém lože postupně vzrostlo, se toto lože stabilizovalo ve výšce 23 m, tj. 3 m, v oddělitelné nádobě, což odpovídalo objemu fluidního lože 468 m^3 , z toho 75 m^3 představovala oddělitelná nádoba.

Za těchto podmínek se vyrobilo 30 tun/hod (64 kg/hod/m^3) kopolymeru ethylenu a 1-butenu ve formě prášku, měl výše zmíněné parametry.

20.02.98

Na rozdíl od oprávněných obav, které mohly nastat, pokud se bralo v úvahu vynášení částic z reaktoru, nedošlo při těchto provozních podmínkách k výskytu problémů, spojených se znečišťováním reaktoru. Dokonce nedošlo ani k nejmenšímu zvýšení koncentrace jemných částic ve vnějším cirkulačním obvodu 5, v porovnání s příkladem C1. Kromě toho následné studie obecného stavu výměníků 6, 7, umístěných ve vnějším cirkulačním obvodu 5 ukázaly, že v příkladu 3 došlo u těchto výměníků k menší míře znečištění, než v předcházejících dvou příkladech.

Výtěžek polymeru se následně postupně zvyšoval z 30 na 46,5 tun/hod (99 kg/hod/m³) v průběhu 8 hodin, zatímco objem fluidního lože, a tedy i výška fluidního lože 23 m, se udržovaly konstantní. Toto zvýšení produkce probíhalo bez sebemenších problémů. Žádná přítomnost horkých skvrn ani vznik krusty nebyly zaznamenány, takže bylo možné pokračovat v polymeraci za zachování těchto provozních podmínek.

20.02.98

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob polymerace v plynné fázi, prováděný v reaktoru s fluidním ložem, tvořeným prvním objemem, pláštěm (stěnou), který je tvořen alespoň jedním otáčivým povrchem, realizovaným otáčením okolo vertikální osy, která je známa jako osa otáčení, přímým a/nebo zakřiveným segmentem, nad kterým je přimontován druhý objem, obecně označovaný jako oddělitelná nádoba, jejíž plášť (stěna) je rovněž tvořen alespoň jedním otáčivým povrchem, realizovaným otáčením okolo stejné vertikální osy, známé jako osa otáčení, a přímým nebo zakřiveným segmentem, v y z n a č e n ý t í m , že fluidní lože zaujímá alespoň celý první objem reaktorů.

2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č e n ý t í m , že fluidní lože zaujímá alespoň částečně druhý objem nebo-li oddělitelnou nádobu.

3. Způsob podle některého z předcházejících nároků, v y z n a č e n ý t í m , že se polymeruje jeden nebo více olefinových monomerů, například ethylen, propylen, 1-buten, 1-penten, 4-methyl-1-penten, 1-hexen nebo 1-okten.

4. Způsob podle některého z předcházejících nároků, v y z n a č e n ý t í m , že první objem polymeračního reaktoru je válec s vertikální osou výšky (H).

20.02.98

5. Způsob podle nároku 4, v y z n a č e n ý t í m , že výška fluidního lože (h) je větší než výška (H) reaktoru, výhodně větší než 1,05násobek (H), a výhodněji větší než 1,1násobek (H).

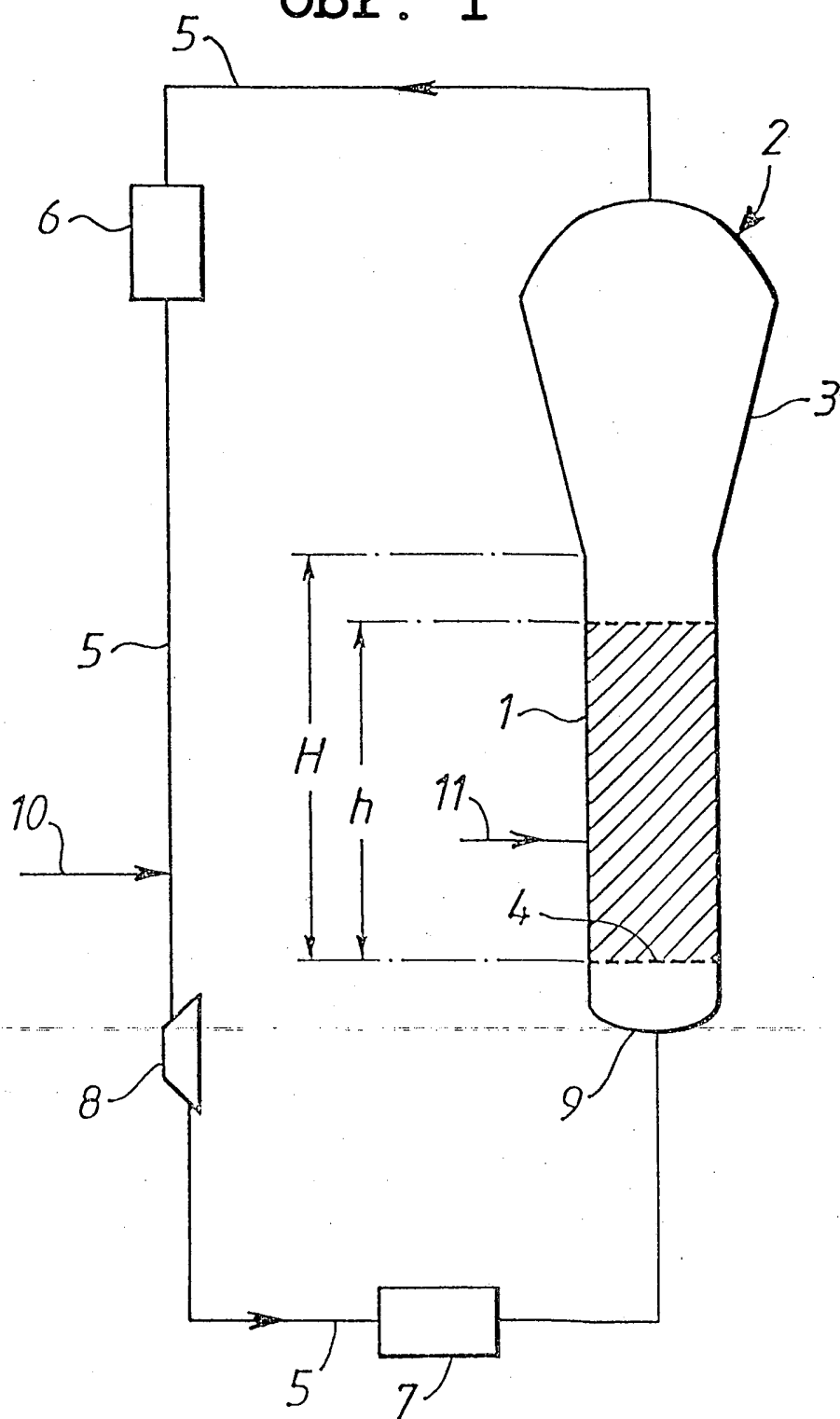
6. Způsob kontinuální polymerace olefinu (olefinů) v plynné fázi, v reaktoru obsahujícím fluidní, případně mechanicky míchané lože, který je tvořen válcem s vertikální boční stěnou a oddělitelnou komorou (3), namontovanou nad uvedeným válcem, při absolutním tlaku vyšším než je atmosférický tlak, kontinuálním nebo přerušovaným zaváděním katalyzátoru do reaktoru, kontinuálním zaváděním olefinu (olefinů) do reakční plynné směsi, procházející reaktorem, odváděním polymeračního tepla, chlazením recyklované reakční plynné směsi a odváděním vyrobeného polymeru, v y z n a č e n ý t í m , že fluidní lože zaujímá alespoň celý válec reaktoru.

7. Způsob podle nároku 6, v y z n a č e n ý t í m , že se provádí s polymerním výtěžkem vyšším než 50 kg/hod/m³, výhodněji vyšším než 70 kg/hod/m³.

Zastupuje:

20.02.98

Obr. 1



20.02.98

Obr. 2

