

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 930365 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 930365

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C08F 2/34

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 28.01.1993

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 28.01.1993

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 30.07.1993

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 13.06.2019

(32) (33) (31) Etu oikeus - Prioritet - Priority

29.01.1992 US 827649

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Union Carbide Chemical & Plastics, 39 Old Ridgebury Road Danbury, Conn. 06817-0001, USA,
AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Craddock, Roy Evert, III., USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
2 • Jenkins, III, John Mitchell, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
3 • Tighe, Michael Thomas, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Boco IP Oy Ab, Itämerenkatu 5, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Menetelmä ja laite reaktion lopettamiseksi kaasufaasipolymerointiin perustuvassa reaktiojärjestelmässä
Förfarande och anordning för att avbryta reaktionen i ett reaktorsystem för polymerisation i gasfas

Menetelmä ja laitteisto reaktion pysäyttämiseksi kaasufaasi-polymerointia varten tarkoitettussa reaktorijärjestelmässä

Förfarande och anordning för att stoppa reaktionen i ett gas-reaktorsystem för polymerisation i gasfas

Oheisen keksinnön kohteena on menetelmä reaktion päättämiseksi kaasufaasipolymerointijärjestelmässä.

Hyvin tunnettua on luonnollisestikin se, että merkittävä osa alfa-olefiinin polymeroinneista homopolymeeriksi tai sekapolymeeriksi, esimerkiksi eteenin polymerointi sekapolymeeriksi, toteutetaan tällä hetkellä leijupetireaktoreissa. Nimellä Karol et al. myönnettyssä US-patenttijulkaisussa 4 302 566 on kuvattu tyypillinen leijupetireaktori, jota käytetään tällä hetkellä eteenisekapolymeerien valmistamiseksi leijupetireaktorissa. Kuten tässä patentissa on esitetty, olennaista on se, että leijupetireaktoria käytetään polymeerihiukkasten sintrautumislämpötilaa pienemmissä lämpötiloissa (huom. nimellä Karol et al. myönnetyn US-patenttijulkaisun 4 302 566 palstan 12 rivit 39-53).

Normaalin toiminnan aikana leijupetin lämpötilaa säädetään pääasiassa johtamalla kierrätyskaasua kierrätyslaitteen, esimerkiksi kompressorin ja sitten lämmönvaihtimen läpi, jossa lämmönvaihtimessa kierrätyskaasu jäähdytetään reaktiolämmön poistamiseksi ennen kaasun palauttamista leijupetiin (huom. palsta 11, rivit 35-53).

Mikäli leijupetijärjestelmän kierrätyslaite lakkaa toimimasta esimerkiksi sähkökatkon tai mekaanisen vian seurauksena, niin tällöin petin lämpötilaa säättävä jäähdytysväline ei myöskään toimi. Koska olefiinireaktantit ovat edelleen kosketuksessa aktiivisen katalyytin kanssa, niin eksotermisen reaktiolämpö saa petin lämpötilan kiipeämään sintrautumislämpötilaa kohden hallitsemattomalla tavalla.

Valitettavasti kuitenkin polymerointireaktion jatkaminen hätätilanteissa saattaisi aiheuttaa jatkossa vakavia toimintaongelmia. Kaasufaasiin ja leijupetiin perustuvissa polymerointireaktiojärjestelmissä leijuttavan kaasuvirran menetys reaktion jatkuessa johtaa tavallisesti polymeerijauheen sulamiseen ja sulan möykyn muodostumiseen. Pahimpaan tapaukseen joudutaan silloin, kun kaikki käyttöhyödykkeet - sähköteho, jäähdytysvesi, instrumentti-ilma, höyry ja muut vastaavat menetetään.

Tämän johdosta, aina tarvittaessa, alalla turvaudutaan erilaisiin tekniikoihin leijupetissä tapahtuvan polymeroinnin päättämiseksi mahdollisimman lyhyessä ajassa. Niinpä nimellä Stevens et al. myönnettyssä US-patenttijulkaisussa 4 326 048 on kuvattu eräänä tällaisena tekniikkana menetelmä kaasufaasissa toteutetun olefiinipolymeroinnin päättämiseksi hiilen oksidia injektoimalla. Hiilen oksidia voidaan injektoida polymerointireaktorin jälkeen esimerkiksi kierrätyskaasun linjaan (huom. nimellä Stevens et al. myönnetyn US-patenttijulkaisun 4 326 048 palsta 4, rivit 29-33).

Nimellä Charsley myönnettyssä US-patenttijulkaisussa 4 306 044 on kuvattu toisena tekniikkana menetelmä hiilidioksidin johtamiseksi kaasufaasiin perustuvaan olefiinin polymerointijärjestelmään vähintäänkin polymeroitumisnopeuden pienentämiseksi. Hiilidioksidia voidaan injektoida esimerkiksi käsin, kun polymerointi ei tottele muita säätötoimenpiteitä. Eräs toinen säätökeino on reaktorin mahdollisimman nopea tuulettaminen pyrittäessä säätämään riistäytynyttä reaktiota. Tähän liittyen huomautettakoon, että nimellä Karol et al. myönnettyssä US-patenttijulkaisussa 4 302 566 kuvattu leijupetijärjestelmä on erityisesti varustettu tuuletusjärjestelmällä reaktion pysäyttämiseksi. Tekniikan nykytason mukaiset tuuletusjärjestelmät ovat suhteellisen suuria ja niihin liittyy lisävaikeuksia.

Näin ollen nämä apukeinot eivät ole täysin tyydyttäviä taloudellisista ja ympäristöön liittyvistä seikoista johtuen. Näin ollen alalla esiintyy edelleen tarvetta saada reaktio tapetuk-

si tekniikoilla, joissa ei tarvita suuria tuuletusjärjestelmiä.

Kaasufaasiin ja leijupetiin perustuvassa polymerointireaktiojärjestelmässä leijuttavan kaasuvirran menetys reaktion vielä jatkuessa voi johtaa polymeerijauheen sulamiseen ja sulan möykyn muodostumiseen. Pahimman tilanteen aiheuttaa käyttöhyödykkeiden kuten sähkötehon, jäähdytysveden, instrumentti-ilman, höyryn ja muiden vastaavien täydellinen menetys. Kuten edellä on jo todettu, leijupetireaktoreita on "tapettu" injektoidulla myrkkyä esim. hiilimonoksidia ja alentamalla järjestelmän paine nopeasti johtamalla kaasut soihtuun tai ilmakehään. Toivottavaa olisi saada aikaan uusi järjestelmä, jossa reaktiota ei tarvitse tuulettaa nopeasti.

Oheisessa keksinnössä saadaan aikaan menetelmä polymerointireaktion pysäyttämiseksi tai "tappamiseksi" saamalla aikaan apuväline kiertokaasun kierrätyslaitteen pyörittämisen jatkamiseksi sähkökatkon jälkeen sellaisen ajanjakson ajan, joka ajanjakso riittää katalyyttimyrkyn kierrättämiseksi koko leijupetin läpi. Tämän keksinnön puitteissa kiertokaasun kierrätyslaitteessa käytetään edullisesti kaasukäyttöistä apuvälinettä, esimerkiksi paisutinta, jossa käytetään joko itse reaktorista peräisin olevaa kaasua tai reaktorin syöttöjärjestelmästä peräisin olevaa kaasumaista monomeeria tämän paisuttimen käyttämiseksi sähkökatkon tapauksessa.

Oheisen keksinnön yleisen piirteen mukaisesti aikaan saadaan parannus menetelmässä olefiinin polymerointireaktion päättämiseksi hätätilanteessa, joka polymerointireaktio toteutetaan siirtymämetalliin perustuvan katalyytin läsnäollessa kaasufaa-sireaktorissa, johon reaktoriin johdetaan monomeerin syöttövirta, ja josta reaktorista poistetaan monomeeria, komonomeeria, vetyä ja laimentimia käsittävää kiertokaasua, joka ohjataan kierrätyslaitteen ja vähintään yhden lämmönvaihtimen läpi, minkä jälkeen tämä jäähdytetty kierrätyskaasu palautetaan takaisin reaktoriin, tämän mainitun olefiinin polymerointireaktion päättämismenetelmään tehdyn parannuksen käsittäessä

vaiheet, joissa tappavaa kaasua johdetaan reaktoriin sellainen määrä, joka riittää päättämään reaktorissa tapahtuvan reaktion, ja vähintään osa mainitusta, reaktorista peräisin olevasta kierrätyskaasusta tai syöttövirrasta johdetaan kierrätyslaitteeseen liitetyn apukäyttöväliseen läpi tämän kierrätyslaitteen toiminnan ylläpitämiseksi niin suurena, että reaktorissa saadaan säilymään leijutetut olosuhteet, jolloin tätä tappavaa kaasua johdetaan reaktorin läpi sellaisen ajanjakson ajan, joka riittää takaamaan sen, että tappava kaasu joutuu kosketukseen olennaisesti koko reaktorissa olevan katalyyttimäärän kanssa.

Oheisessa keksinnössä saadaan myös aikaan laitteisto polymerointireaktion päättämiseksi leijupetiin perustuvassa polymerointireaktiojärjestelmässä, joka käsittää polymerointireaktion, kierrätysvälineen reaktorista peräisin olevan kierrätysvirran kierrättämiseksi sekä vähintään yhden jäähdytysvälineen tämän kierrätysvirran jäähdyttämiseksi, mainitun laitteiston käsittäessä tappavan kaasun sisäänmenoväliseen tappavan kaasun johtamiseksi reaktoriin; kierrätyslaitteeseen liitetyn kaasukäyttöisen apuväliseen kierrätyslaitteen toiminnan ylläpitämiseksi sähkökatkon aikana, sekä kaasukäyttöiseen apuväliseen liitetyn venttiiliväliseen kaasun selektiiviseksi ohjaamiseksi tähän kaasukäyttöiseen apuväliseen.

Kuvio 1 esittää kaavamaisesti oheisen keksinnön mukaisen menetelmän erästä suoritusmuotoa.

Kuvio 2 esittää kaavamaisesti oheisen keksinnön mukaisen menetelmän toista suoritusmuotoa.

Tätä keksintöä voidaan soveltaa mihin tahansa sellaisiin prosesseihin, joita käytetään tyypillisesti olefiinipolymeerien, esimerkiksi eteenin tai propeenin homopolymeerien tai sekapolymeerien tuottamiseksi kaasulla leijutetun petin käsittäviin reaktoreihin perustuvalla prosessilla. Pelkästään havainnollisuuden vuoksi mainittakoon, että tällainen leijupetireaktori voi olla US-patenttijulkaisuissa 4 482 687 tai 4 302 566 kuva-

tun kaltainen tai jokin muu tavanomainen reaktori esimerkiksi polyeteenin, polypropeenin tai eteenisekapolymeerien ja -terpolymeerien tuottamiseksi kaasufaasissa, kunhan nämä reaktorit on vain muokattu kuvioiden 1 ja 2 mukaisesti. Peti muodostuu tavallisesti siitä rakeisesta hartsista, jota reaktorissa on tarkoitus tuottaa. Niinpä polymeroinnin aikana peti käsittää muodostuneita polymeerihiukkasia, kasvavia polymeerihiukkasia ja katalyyttihiukkasia ja sitä leijutetaan polymeroituvilla ja muokkaavilla kaasumaisilla komponenteilla, joita johdetaan reaktoriin sellaisella virtausnopeudella tai nopeudella, joka riittää siihen, että hiukkaset erottuvat toisistaan ja toimivat fluidin tavoin. Leijuttava kaasu muodostuu alkuperäisestä syötöstä, korvaavasta syötöstä sekä kiertokaasusta (kierrätyskaasusta) eli monomeerista ja toivottaessa muokkaavista aineista ja/tai inertistä kantajakaasusta ja/tai indusoidusta kondensoivasta aineesta. Tyypillinen kiertokaasu koostuu eteenistä, tpeestä, vedystä sekä monomeereina käytetyistä propeenista, buteenista, hekseenistä tai dieeneistä joko yksinään tai yhdistelminä.

Oheisen keksinnön puitteissa käyttökelpoinen laitteisto on periaatteessa samanlainen laitteisto, jota käytetään tavanomaisissa leijupetiin perustuvissa polymerointijärjestelmissä. Niinpä menetelmässä käytetään tavanomaista leijupetiin perustuvaa polymerointireaktoria, joka käsittää asianmukaiset kierrätys-, syöttö- ja katalyyttilinjat, tavanomaisia lämmönvaihtimia sekä kompressorin tai kierrätyslaitteen. Tämä kierrätyslaitte on kuitenkin liitetty toiminnallisesti apukäyttövälineseen, jonka tehtävänä on pitää kierrätyslaitte toiminnassa sähkökatkon aikana. Tämä apukäyttölaitte saa käyttötehonsa paineistetusta kaasusta, joka voi olla reaktorista peräisin olevaa kierrätyskaasua tai vaihtoehtoisesti paineen alaista monomeerisyöttökaasua. Tämä apuväline on edullisesti paisutin (engl. expander), joka on liitetty toiminnallisesti kierrätyslaitteeseen moottorin välityksellä. Tämä paisutin on tavanomainen alalla ja tällaisia paisuttimia on saatavana monista kaupallisista lähteistä. Laitteistoon kuuluu myös strategisesti sijoitettuja säätövälineitä kuten venttiilejä, jotka säätävät

kaasusyöttöä kierrätyslaitteeseen ja reaktoriin. Kuviossa 1 on esitetty eräs tekniikka keksinnön mukaisen menetelmän toteuttamiseksi. Seuraavassa viitataan kuvioon 1, joka esittää tavanomaista leijupetireaktorijärjestelmää alfa-olefiinien polymeroimiseksi, joka järjestelmä käsittää reaktorin 10, joka koostuu reaktiovyöhykkeestä 12 ja nopeutta hidastavasta vyöhykkeestä 14.

Reaktiovyöhyke 12 sisältää petin, joka muodostuu kasvavista polymeerihiukkasista, muodostuneista polymeerihiukkasista sekä pienestä määrästä katalyyttihiukkasia, ja jota leijutetaan reaktiovyöhykkeen läpi johdetulla, korvaavana syöttönä olevalla, polymeroituvien ja muokkaavien kaasumaisten komponenttien jatkuvalla virralla sekä kierrätyskaasulla. Käyttökelpoisen leijupetin ylläpitämiseksi petin läpi kulkevan kaasun massavirtausnopeuden on oltava tavallisesti suurempi kuin leijuttamiseen tarvittava pienin virtaus, edullisesti noin 1,5-10 kertaa G_{mf} ja edullisemmin noin 3-6 kertaa G_{mf} . G_{mf} on leijutukseen johtavan pienimmän kaasuvirtauksen yleisesti hyväksytty lyhenne, katso C.Y. Wen ja Y.H. Yu, "Mechanics of Fluidization", Chemical Engineering Progress Symposium Series, Vol. 62, sivut 100-111 (1966).

Erittäin toivottavaa on se, että peti sisältää aina hiukkasia paikallisten "kuumien pisteiden" muodostumisen estämiseksi sekä hiukkasmaisen katalyytin pidättämiseksi ja jakamiseksi kaikkialle reaktiovyöhykkeeseen. Käynnistettäessä reaktoriin laitetaan tavallisesti hiukkasmaisten polymeerihiukkasten perusmäärä ennen kaasuvirtauksen käynnistämistä. Nämä hiukkaset voivat olla luonteeltaan samanlaisia kuin muodostettavat polymeerihiukkaset tai ne voivat olla niihin verrattuna erilaisia. Mikäli ne ovat erilaisia, niin ne poistetaan toivottujen muodostuneiden polymeerihiukkasten kanssa ensimmäisenä tuotteena. Lopulta käynnistyksessä käytetty peti korvautuu toivotuista polymeerihiukkasista muodostuvalla leijupetillä.

Leijupetissä käytettävää asianmukaista katalyyttiä säilytetään edullisesti käyttöä varten säiliössä 16 tämän säilytetyn mate-

riaalin suhteen inertistä kaasusta kuten typestä tai argonista muodostetun kerroksen alla.

Leijuttaminen toteutetaan kierrättämällä kaasua suurella nopeudella petiin ja sen läpi, tämän nopeuden ollessa tyypillisesti noin 50-kertainen korvaavan kaasun syöttönopeuteen verrattuna. Yleensä leijutettu peti näyttää liikkeessä olevien, mahdollisesti vapaan pyörteen muodossa virtaavien hiukkasten tiheältä massalta, jonka kaasun purkautuminen petin läpi on saanut aikaan. Painehäviö petin läpi on yhtäsuuri tai hieman suurempi kuin petin massa jaettuna poikkipinnan alalla. Näin ollen se riippuu reaktorin geometriasta.

Korvaavaa kaasua tai nestettä syötetään petiin nopeudella, joka on suunnilleen yhtäsuuri kuin se nopeus, jolla hiukkasmaista polymeerituotetta poistetaan. Petin yläpuolelle on sijoitettu kaasuanalysaattori 18. Kaasuanalysaattori määrittää kierrätyskaasun koostumuksen ja korvaavan kaasun ja/tai nesteen koostumus asetetaan vastaavaksi olennaisesti vakiona pysyvän kaasukoostumuksen ylläpitämiseksi reaktiovyöhykkeessä.

Täydellisen leijuuntumisen takaamiseksi kierrätyskaasu ja toivottaessa osa korvaavasta kaasusta ja/tai nesteestä tai kaikki korvaava kaasu ja/tai neste palautetaan reaktoriin petin alla olevan pohjan 20 kautta. Palautuspisteen yläpuolelle sijoitettu kaasun jakelulevy 22 pitää huolta kaasun asianmukaisesta jakautumisesta ja samalla se myös kannattaa hartsi-petiä, kun kaasuvirtaus päättyy.

Se osa kaasuvirrasta, joka ei reagoi petissä, muodostaa kierrätyskaasun, joka poistetaan polymerointivyöhykkeestä edullisesti johtamalla se petin yläpuolella olevaan, nopeutta pienentävään vyöhykkeeseen 14, jossa kaasuvirran mukana kulkeutuneet hiukkaset voivat pudota takaisin petiin.

Tämän jälkeen kierrätyskaasua kierrätetään kierrätyslaitteella 24 ja se johdetaan lämmönvaihtimen 26 läpi, jossa kaasu jäähtyy ja siitä saadaan poistetuksi reaktiolämpö ennen sen pa-

lauttamista takaisin petiin. Koska reaktiolämpöä poistetaan jatkuvasti, niin petin yläosassa ei näytä esiintyvän mitään selvää lämpötilagradienttia. Sen sijaan petin pohjalla, noin 6-26 tuuman (noin 15,2 - 66,0 cm) paksuisessa kerroksessa esiintyy lämpötilagradientti sisääntulevan kaasun lämpötilan ja petin loppuosan lämpötilan välillä. Näin ollen ollaan todettu, että peti kykenee asettamaan kiertokaasun lämpötilan lähes välittömästi petin tämän pohjakerroksen yläpuolella vastaamaan petin loppuosan lämpötilaa, jolloin petissä säilyy olennaisesti vakiolämpötila muuttumattomissa olosuhteissa. Sitten kierrätyskaasu palautetaan reaktoriin sen pohjan 20 kautta ja edelleen leijupetiin kaasun jakelulevyn 22 läpi. Kierrätyslaite 24 voi myös sijaita lämmönvaihtimen 26 alapuolella.

Ohessa tarkastelun kohteena olevaa tyyppiä olevissa tavanomaisissa polymerointireaktioissa voidaan käyttää vetyä ketjunsierintoaineena. Siinä tapauksessa, että eteeniä käytetään monomeerina, käytetyn vedyn ja eteenin välinen suhde vaihtelee noin 0-2,0 moolia vetyä kaasuvirrassa olevaa yhtä monomeerimoolia kohden.

Vedyn, typen, monomeerin ja komonomeerin syöttövirrat (kaasusyöttö) johdetaan linjaa 28 pitkin linjaan 29, jota pitkin kaasusyöttö johdetaan reaktorin 10 pohjalle.

Tässä kaasuvirrassa voi olla myös läsnä mitä tahansa katalyytin ja reaktanttien suhteen inerttiä kaasua. Kokatalyyttilisätään kierrätyskaasun virtaan ennen sen liittymistä reaktoriin, esimerkiksi annostelijasta 30 linjaa 32 pitkin.

Kuten hyvin tiedetään, on olennaista, että leijupetireaktoria käytetään lämpötilassa, joka on pienempi kuin polymeerihiukasten sintrautumislämpötila. Täten, jotta voitaisiin varmistua siitä, ettei sintraantumista tapahdu, sintrautumislämpötiloja pienemmät toimintalämpötilat ovat toivottavia. Esimerkiksi eteenipolymeereja tuotettaessa on edullista käyttää noin alueella 90-100 °C olevia toimintalämpötiloja, jotta saataisiin tuotteita, joiden tiheys on noin 0,94-0,97, kun taas noin

alueella 75-95 °C oleva lämpötila on edullinen tuotteille, joiden tiheys on noin 0,91-0,94.

Normaalisti leijupetireaktoria käytetään korkeintaan noin 1000 psi:n (noin 69 bar) paineissa, ja edullisesti sitä käytetään noin alueella 150-550 psi (noin 10,3-38 bar) olevassa paineessa, jolloin toiminta tämän alueen korkeammissa paineissa suosii lämmönsiirtoa, koska paineen suureneminen lisää kaasun yk-sikkötilavuuden lämpökapasiteettia.

Katalyyttiä injektoidaan petiin sen kulumisnopeutta vastaaval-la nopeudella pisteestä 34, joka sijaitsee jakelulevyn 22 ylä-puolella. Katalyytin suhteen inerttiä kaasua kuten typpeä tai argonia käytetään katalyytin kuljettamiseksi petiin. Katalyy-tin injektoiminen jakelulevyn 22 yläpuolella sijaitsevasta pisteestä on tärkeä piirre. Koska tavallisesti käytetyt kata-lyytit ovat erittäin aktiivisia, niin katalyytin injektoiminen jakelulevyn alapuolelle saattaa johtaa siihen, että polymeroi-tuminen alkaa tämän levyn alapuolella, jolloin jakelulevy lopulta tukkeutuisi. Sitä vastoin injektointi liikkuvaan pe-tiin edesauttaa katalyytin jakautumista kaikkialle petiin, ja tällä tavalla voidaan estää runsaasti katalyyttiä sisältävien paikallisten pisteiden muodostumisen, joka voisi lopulta johtaa "kuumiin pisteisiin".

Tietyissä toimintaolosuhteissa leijupetin korkeus pidetään olennaisesti vakiona poistamalla osa petistä tuotteena nopeu-della, joka on yhtäsuuri kuin hiukkasmaisen polymeerituotteen muodostumisnopeus. Koska lämmön vapautumisnopeus on suoraan verrannollinen tuotteen muodostumiseen, niin kaasun lämpötilan-kohoaminen reaktorissa (sisääntulevan kaasun lämpötilan ja ulosmenevän kaasun lämpötilan välinen ero) osoittaa hiukkas-maisen polymeerin muodostumisnopeuden kaasun nopeuden pysyessä vakiona.

Hiukkasmaista polymeerituotetta poistetaan edullisesti pis-teestä 36 läheltä jakelulevyä 22 tai sen kohdalta. Hiukkas-maista polymeerituotetta poistetaan tarkoituksenmukaisesti ja

edullisesti käyttämällä peräkkäin kahta erotusvyöhykkeen 42 määräävää ajastettua venttiiliä 38 ja 40. Kun venttiili 40 on kiinni, niin venttiili 38 avataan kaasusta ja tuotteesta muodostuvan tulpan saamiseksi venttiilin 40 ja venttiilin 38 väliin jäävään vyöhykkeeseen 42, minkä jälkeen venttiili 38 suljetaan. Tämän jälkeen venttiili 40 avataan tuotteen johtamiseksi ulkoiseen talteenottovyöhykkeeseen ja tämän jälkeen venttiili 40 suljetaan odottamaan seuraavaa tuotteen talteenottotapahtumaa.

Lopuksi, tämä leijupetireaktori on varustettu asianmukaisella tuuletusjärjestelmällä (joka on kuitenkin merkittävästi pienempi kuin tekniikan nykytason mukaisissa järjestelmissä), jonka avulla petiä voidaan tuulettaa käynnistytksen ja pysäytytksen aikana. Reaktorissa ei tarvitse käyttää sekoitusvälinettä eikä seinää kaapivia välineitä.

Reaktoriastia on valmistettu tavallisesti hiiliteräksestä ja se on suunniteltu kestämaan edellä mainittuja toimintaolosuhteita.

Tätä perinteistä järjestelmää on muunnettava, kun reaktio halutaan pysäyttää sähkökatkojen aikana tai muunlaisissa hätätilanteissa. Seuraavassa viitataan jälleen kuvioon 1, josta nähdään, että kierrätyslaite 24, jota käyttää pitkän kaksoisakselin käsittävä moottori 44, on liitetty paisuttimeen 46 siten, että pitkän kaksoisakselin 48 pyöriminen johtaa kierrätyslaitteen 24 toimintaan, vaikka moottori 44 ei toimisikaan. Tämä on saatu mahdolliseksi kytkemällä akseli 48 kytkimiin 49, 50, jotka kytkyvät akselin 48 kierrätyslaitteen 24 akseliin 51 ja akselin 48 paisuttimen 46 akseliin 53. Paisutin 46 saa käyttövoimansa kierrätyskaasusta, joka ohjataan venttiilin 54 käsittävään kierrätyskaasun ohituslinjaan 52. Nähdään, että venttiilin 54 ollessa auki vähintään osa kierrätyskaasusta virtaa paisuttimeen 46 toimien sen käyttövoimana. Kaasun virtaaminen paisuttimen 46 läpi saa aikaan tehon, joka tarvitaan kierrätyslaitteen 24 ja moottorin 44 pitämiseksi käynnissä sellaisella nopeudella, joka riittää ylläpitämään leijutusta.

Kaasun kierrätystä reaktiojärjestelmän läpi pidetään yllä ja leijupeti 12 säilyy leijuuntuneessa tilassa. Paisuttimen 46 käyttämiseksi käytetty kaasu kulkee linjan 56 läpi ja poistuu reaktiojärjestelmästä suhteellisen matalapaineisena. Kysymyksessä on tavallisesti suhteellisen pieni kaasuvirta, joka voidaan hävittää tavanomaisen soihtujärjestelmän avulla tai muulla hävitysmenetelmällä.

Muunnettu reaktiojärjestelmä käsittää myös välineen tappavan kaasun johtamiseksi järjestelmään. Tässäkin viitataan kuvioon 1, josta nähdään, että reaktoriin 10 voidaan johtaa tappavaa kaasua kuten hiilioksidikaasua, edullisesti hiilimonoksidia, avaamalla venttiili 58, jolloin tappava kaasu pääsee virtaamaan linjaa 60 pitkin ja edelleen reaktorin 10 pohjaosan. Tämä linja 60 voi vaihtoehtoisesti liittyä suoraan reaktoriin 10 tai reaktorijärjestelmän johonkin muuhun osaan. Ilmeistä on, että tämän järjestelyn avulla paisuttimen 46 toiminnan ylläpitämä kaasun kierrätys kuljettaa katalyyttimyrkyn leijupetiin, jossa se pysäyttää polymerointireaktion.

Vaihtoehtoisessa tekniikassa paisuttimen 46 käyttövoima voi olla reaktorijärjestelmän syöttökaasu. Niinpä kuvioon 2, jossa samoille osille on annettu samat viitenumerot, viitaten todetaan, että monomeerikaasun syöttölinja 28 käsittää venttiilin 68, joka säätelee syöttökaasun virtausta reaktoriin. Venttiilin 64 käsittävä syötön ohituslinja 62 säätelee syöttökaasun virtausta paisuttimeen 46. Venttiilin 68 ollessa auki ja venttiilin 64 ollessa kiinni tapahtuu tavanomainen polymeroituminen. Kuitenkin, kun venttiili 68 on kiinni ja venttiili 64 on auki, niin syöttökaasu kulkee linjoja 62 ja 66 pitkin paisuttimeen 46. Tällöin toiminta muuttuu samanlaiseksi kuin kuviossa 1.

Kuvion 1 mukaisessa tyypillisessä toimintatavassa, kun reaktion pysäyttäminen tai "tappaminen" on välttämätöntä, venttiili 54 avataan, jolloin reaktiojärjestelmästä peräisin oleva kaasu pääsee virtaamaan linjasta 52 linjaa 54 pitkin paisuttimeen 46. Kaasun virtaaminen paisuttimen läpi tuottaa tehon, joka

tarvitaan pitämään kierrätyslaite 24 ja moottori 44 käynnissä jollakin pienentyneellä nopeudella, joka on tavallisesti noin puolet normaalista toimintanopeudesta. Kaasun kierrätys reaktiojärjestelmän läpi saadaan ylläpidetyksi ja leijupeti 12 saadaan pysymään leijutettuna. Paisuttimen 46 käyttämiseksi käytetty kaasu kulkee linjan 56 läpi ja poistuu reaktiojärjestelmästä suhteellisen pienipaineisena. Kysymyksessä on tällöin suhteellisen pieni kaasuvirta, ja se voidaan hävittää tavanomaisella soihtujärjestelmällä tai muulla hävitysmenetelmällä.

Olennaisesti sillä samalla hetkellä, kun venttiili 54 avautuu, myös venttiili 58 avautuu, jolloin katalyyttimyrkkinä toimiva kaasu tai neste kuten hiilimonoksidi tai hiilidioksidi pääsee virtaamaan linjan 60 läpi linjaan 29. Paisuttimen toiminnan ylläpitämä kaasukierto kuljettaa katalyyttimyrkyn leijupetiin, jossa se pysäyttää polymerointireaktion.

Keksintöä havainnollistetaan seuraavilla esimerkeillä.

Esimerkki 1

Tässä esimerkissä käytetään tavanomaista kaasufaasiin ja leijupetiin perustuvaa polyeteenireaktiojärjestelmää, jollainen on kuvattu esimerkiksi US-patenttijulkaisussa 4 482 687 tai 4 302 566, ja jota on muunnettu kuviossa 1 esitetyllä tavalla. Järjestelmän sisältämä kaasutilavuus on yhteensä noin 19400 kuutiojalkaa (noin 549,3 m³).

Reaktori toimii noin 89 °C:n lämpötilassa ja se tuottaa polymerituotetta, joka alkaa kokkaroitua, mikäli petin lämpötila on suurempi kuin noin 102 °C. Kaasun pintanopeus reaktorissa on 2,0 ft/s (noin 0,6 m/s). Kiertokaasun kierrätyslaite on varustettu ylimääräisellä kaasupaisutinkäytöllä, jossa käytetään reaktorista peräisin olevaa kaasua. Sähkökatkon tapauksessa venttiili avautuu ja kaasua alkaa virrata paisuttimen läpi leijutuksen ylläpitämiseen riittävällä nopeudella, joka on esimerkiksi noin 25000 lb/h (noin 11340 kg/h). Paisuttimesta peräisin oleva poistokaasu johdetaan pieneen soihtujärjes-

telmään, jonka avulla hävitetään tämän prosessin erilaisia poistokaasuvirtoja. Paisutin pitää kierrätyslaitteen käynnissä nopeudella, joka on noin puolet normaalista nopeudesta, noin 18000 kierr./min. Hiilimonoksidia syötetään reaktiojärjestelmään ja sitä kierrätetään petin läpi noin 1 minuutin ajan, jolloin reaktio pysähtyy täydellisesti. Lämpötila nousee korkeintaan noin 96 °C:hen petin missä tahansa osassa.

Vertailuesimerkki I

Tässä esimerkissä käytetään kaasufaasiin ja leijupetiin perustuvaa reaktiojärjestelmää, joka on muuten samanlainen kuin edellä kuvattu järjestelmä, paitsi ettei siinä ole kaasupaisutinta. Sen sijaan reaktorin huippuun on kiinnitetty suuri reaktorin tuuletuslinja, joka käsittää sulkuventtiilin, ja joka johtaa suureen erityiseen soihtujärjestelmään. Kiertokaasun linja käsittää sulkuventtiilin reaktorin ja kierrätyslaitteen välissä. Tämä reaktiojärjestelmä toimii täsmälleen samoissa olosuhteissa kuin edellisessä esimerkissä. Sähkökatkon tapauksessa kiertokaasulinjassa oleva venttiili suljetaan ja reaktorin tuuletuslinjassa oleva venttiili avataan. Samaan aikaan hiilimonoksidia injektoidaan reaktorin pohjalle leijupetin alle. Kaasu tuuletetaan soihtujärjestelmään noin 300 000 - 400 000 lb/h (136 000 - 181 000) olevalla virtausnopeudella. Noin kahden minuutin kuluttua hiilimonoksidi on jakautunut kaikkialle polymeeripetiin ja reaktio on pysähtynyt täydellisesti. Lämpötila nousee korkeintaan noin 102 °C:een missä tahansa reaktorin osassa.

Kuten vertailuesimerkistä I nähdään, kaasuvirtaus soihtujärjestelmään noin 10 kertaa suurempi kuin siinä tapauksessa, että käytetään paisutinta, ja tällainen nopeus ylittää huomattavasti tavallisesti erilaisten prosessista tuuletettujen kaasuvirtojen hävittämiseen käytetyn pienen soihtujärjestelmän kapasiteetin. Niinpä erityinen, tähän tarkoitukseen suunniteltu soihtujärjestelmä on välttämätön tuuletettujen kaasujen hävittämiseksi turvallisesti ja ympäristön kannalta hyväksyttävällä tavalla.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä olefiinin polymerointireaktion päättämiseksi hätätilanteessa, joka polymerointireaktio toteutetaan siirtymämetalliin perustuvan katalyytin läsnäollessa kaasufaasireaktoris-
sissa, johon reaktoriin johdetaan monomeerien syöttövirta ja josta reaktorista poistetaan monomeeria, komonomeeria, vetyä ja laimentimia käsittävää kiertokaasua, joka ohjataan kierrätyslaitteen ja vähintään yhden lämmönvaihtimen läpi, minkä jälkeen tämä jäähdytetty kierrätyskaasu palautetaan takaisin reaktoriin, t u n n e t t u siitä, että tässä menetelmässä tappavaa kaasua johdetaan reaktoriin sellainen määrä, joka riittää päättämään reaktorissa tapahtuvan reaktion, vähintään osa reaktorista peräisin olevasta kierrätyskaasusta tai syöttövirrasta johdetaan kierrätyslaitteeseen liitetyn apukäyttöväl-
lineen läpi tämän kierrätyslaitteen toiminnan ylläpitämiseksi niin suurena, että reaktorissa saadaan säilymään leijutetut olosuhteet, jolloin tappavaa kaasua johdetaan reaktorin läpi sellaisen ajanjakson ajan, joka riittää takaamaan sen, että tappava kaasu joutuu kosketukseen olennaisesti koko reaktorissa olevan katalyyttimäärän kanssa.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että apukäyttöväline on paisutin, jonka syöttökaasuvirta tai kierrätyskaasuvirta käynnistää.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että siinä käytetään venttiilivälineitä kierrätyskaasuvirran tai syöttökaasuvirran selektiiviseksi ohjaamiseksi apukäyttövälineeseen.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että tappava kaasu on hiilioksidikaasua.

5. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hiilioksidikaasu on hiilimonoksidi.

6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että olefiinipolymeeri on eteenihomopolymeeri tai -sekapolymeeri.

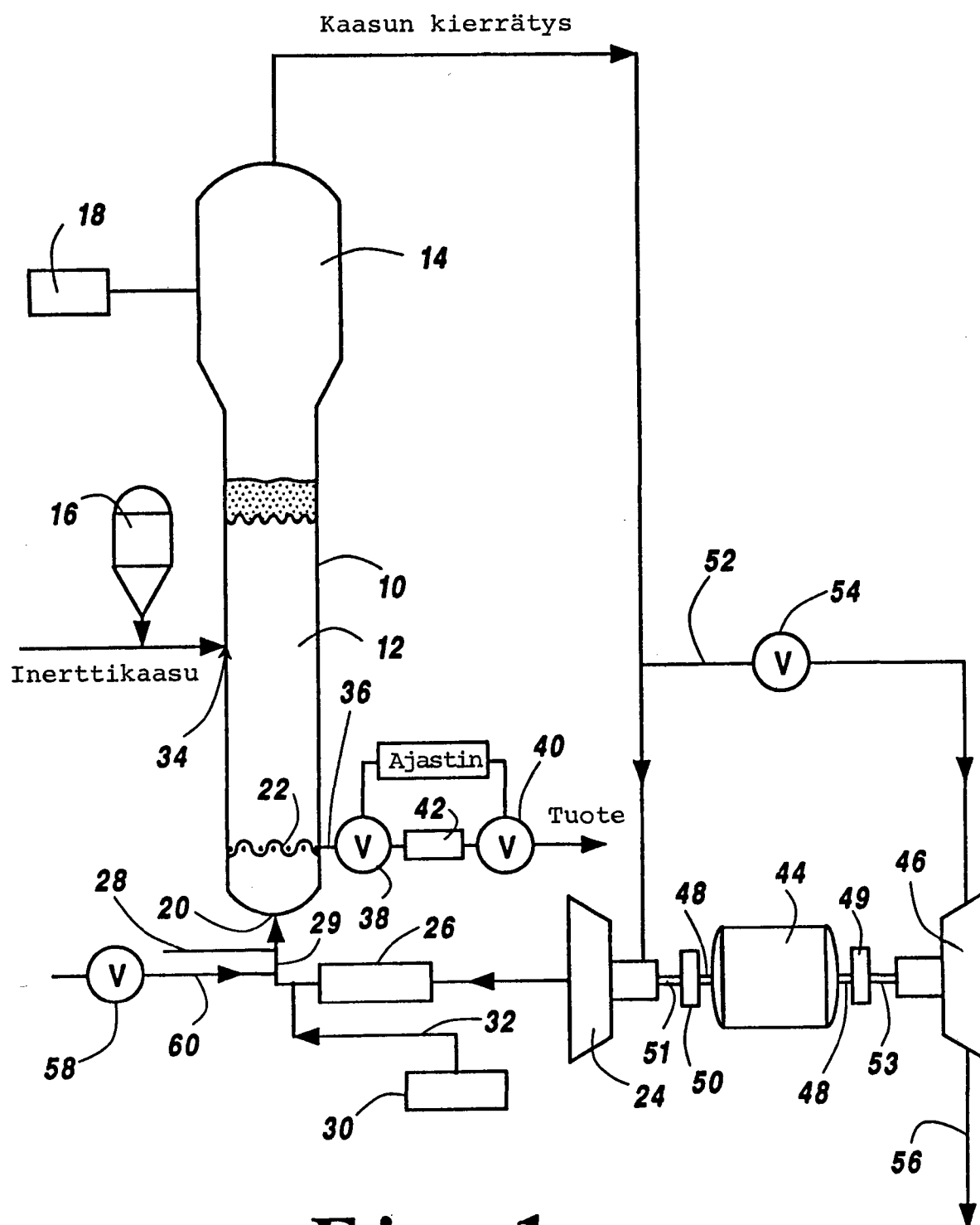
7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että olefiinipolymeeri on propeenihomopolymeeri tai -sekapolymeri.

8. Menetelmä eteenihomopolymeeriin tai -sekapolymeeriin tai propeenihomopolymeeriin tai -sekapolymeeriin tähtäävän polymerointireaktion päättämiseksi hätätilanteessa, joka polymerointireaktio toteutetaan siirtymämetalliin perustuvan katalyytin läsnäollessa kaasufaasireaktorissa, johon reaktoriin johdetaan monomeerien syöttövirta ja josta reaktorista poistetaan monomeeria, komonomeeria, vetyä ja laimentimia käsittävää kiertokaasua, joka ohjataan kierrätyslaitteen ja vähintään yhden lämmönvaihtimen läpi, minkä jälkeen tämä jäähdytetty kierrätyskaasu palautetaan takaisin reaktoriin, t u n n e t t u siitä, että tässä menetelmässä hiilioksidikaasua johdetaan reaktoriin sellainen määrä, joka riittää päättämään reaktorissa tapahtuvan reaktion, ja vähintään osa reaktorista peräisin olevasta kierrätyskaasusta tai syöttövirrasta johdetaan kierrätyslaitteeseen liitetyn paisuttimen läpi tämän kierrätyslaitteen toiminnan ylläpitämiseksi niin suurena, että reaktorissa saadaan säilymään leijutetut olosuhteet, jolloin hiilioksidikaasua johdetaan reaktorin läpi sellaisen ajanjakson ajan, joka riittää takaamaan sen, että hiilioksidikaasu joutuu kosketukseen olennaisesti koko reaktorissa olevan katalyyttimäärän kanssa.

9. Laitteisto polymerointireaktion päättämiseksi leijupetiin perustuvassa polymerointireaktiojärjestelmässä, joka käsittää polymerointireaktorin (10), kierrätysvälineen (24) reaktorista peräisin olevan kierrätysvirran kierrättämiseksi sekä vähintään yhden jäähdytysvälineen (26) tämän kierrätysvirran jäähdyttämiseksi, mainitun laitteiston ollessa t u n n e t t u siitä, että se käsittää tappavan kaasun sisäänmenovälineen (60) tappavan kaasun johtamiseksi reaktoriin (10); kierrätys-

laitteeseen (24) liitetyn kaasukäyttöisen apuvälineen (46) kierrätyslaitteen (24) toiminnan ylläpitämiseksi sähkökatkon aikana, sekä kaasukäyttöiseen apuvälineeseen (46) liitetyn venttiilivälineen (54;64) kaasun selektiiviseksi ohjaamiseksi kaasukäyttöiseen apuvälineeseen (46).

10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen laitteisto, t u n n e t t u siitä, että kaasukäyttöinen apuväline (46) käsittää paisuttimen.



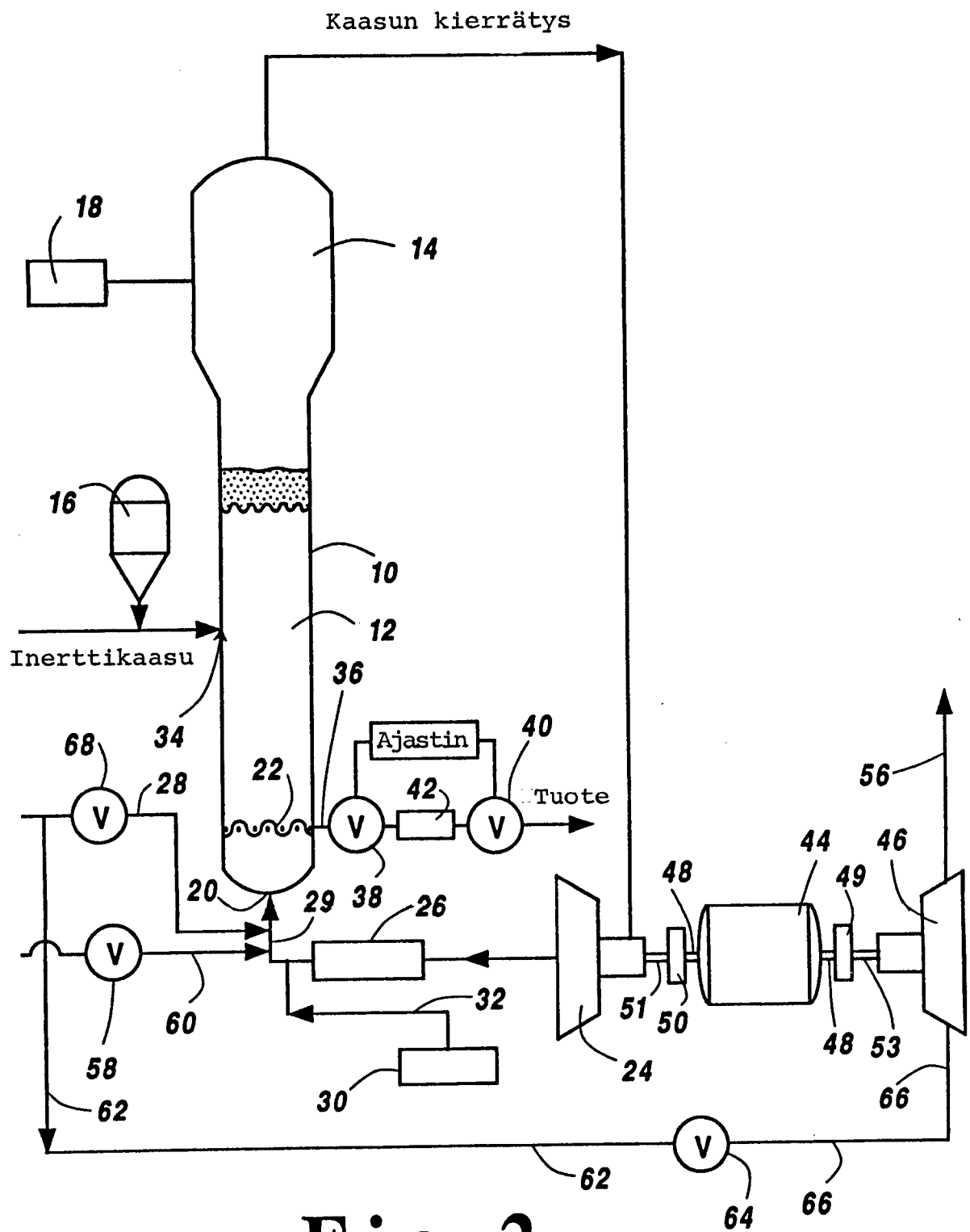


Fig. 2