

FEDERÁLNÍ ÚŘAD  
PRO VYNÁLEZY

# POPIS VYNÁLEZU 273 317 K PATENTU

(21) PV 9651-85.D  
(22) Přihlášeno 20 12 85  
(30) Právo přednosti od 31 12 84 US  
(687878)

(40) Zveřejněno 13 06 90  
(45) Vydáno 27 01 92

(11)

(13) B2

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>  
C 08 F 10/10

(72) Autor vynálezu HAGERTY ROBERT OLDS, EDISON, N. J. (US)

(73) Majitel patentu MOBIL OIL CORPORATION, FAIRFAX,  
VIRGINIA (US)

(54) Způsob polymerace alfa-olefinů

(57) Popisuje se způsob fluidisační polymerace alfa-olefinů, který zahrnuje recyklování čisticího plynu obsahujícího nezreagované monomery z čisticího zásobníku produktu k polymeračnímu reaktoru. Recyklování čisticího plynu snižuje ztrátu nezpolymerovaných reakčních složek, čímž se snižují náklady na celý proces a jeho produkty.

Vynález se týká způsobu polymerace alfa-olefinů. Vynález se týká zlepšeného způsobu polymerace alfa-olefinů za vzniku s výhodou lineárního polyethylenu a polypropylenu o nízké hustotě, při kterém se významně snižuje ztráta monomerů, známá z procesů podle dosavadního stavu techniky.

Polymery a kopolymery  $C_2-C_{10}$ -olefinů, zejména kopolymery ethylenu a vyšších alfa-olefinů, byly vyráběny v poslední době v plynné fázi v reaktorech s fluidním ložem. Karol se spol., USA pat. spis č. 4,302.566, popisuje reaktor s fluidním ložem pracující v plynné fázi pro výrobu lineárních polyethylenových polymerů nízké hustoty. Graff, USA pat. spis č. 4,173.547, Stevens se spol., USA pat. spis č. 4,063.009, popisují různé způsoby polymerace, které vedou k polyethylenu odlišnému od polyethylenu nízké hustoty.

Nowlin se spol., USA pat. spis č. 4,481.301, popisují výrobu vysoce aktivního polymeračního katalyzátoru alfa-olefinů, a to stykem nosiče, například kysličníku křemičitého, obsahujícího reaktivní hydroxylové skupiny, se stechiometrickým přebytkem organocholečnaté sloučeniny a následující reakcí produktu se čtyřmocnou sloučeninou titanu.

Bobst se spol., USA pat. spis č. 4,372.758, popisují způsob odstraňování nezpolymerovaných monomerů z polymerů olefinu, a to uváděním netečného plynu do čistícího kotle protiproudě k proudu produktu uváděného také do čistícího kotle. Nezareagované uhlovodíkové monomery se odstraňují z produktu v čistícím kotli, čistící plyn obsahující monomery z čistícího kotle se zachycuje, část tohoto plynu se spaluje a jeho zbytek se recykluje do čistícího kotle jako nosný proud pro polymer nebo jako čistící proud.

Jak je známo z oboru, byly až dosud známé způsoby polymerace alfa-olefinů v plynné fázi v reaktorech a zejména způsoby produkující lineární polyethylenové polymery nízké hustoty poměrně neúčinné, protože podstatná část monomerů nebyla převedena v produkty a představovala ztrátu reakčních složek. Existovaly dva základní mechanismy odpovědné za ztrátu alfa-olefinů při těchto procesech:

/A/ reaktorový plyn odtahovaný s polymerem do dělicího systému pro produkt a /A/ nezareagovaná alfa-olefinická plynná složka rozpuštěná v produktu a strhovaná s ním z reaktoru odtahem do systému. Reaktorové plyny ztracené při obou těchto mechanismech se odstraňovaly obvykle ze systému pomocí spalování. Nezareagované monomery obsahovaly obvykle asi 2 až 8 % všech monomerů dodaných do reaktoru.

Při dříve používaných procesech v plynné fázi v reaktorech s fluidním ložem monomér nebo monoméry byly uváděny do reaktoru s fluidním ložem pracujícím obvykle za tlaku asi 2 200 kPa. Současně, avšak nezávisle na dodávaných monomerech, byl do reaktoru s fluidním ložem také přiváděn katalyzátor polymerace olefinů. Parciální tlak ethylenového monomeru v takovém reaktoru s fluidním ložem pracujícím v plynné fázi měl být nejméně 690 kPa. Při takovém poměrně vysokém parciálním tlaku ethylenu docházelo ke značným ztrátám ethylenu a hexenu, bylo-li hexenu použito jako komonomeru, jak je ukázáno v tabulce 1 níže.

Tabulka 1

Komerční Ziegler-Nattův katalyzátor polymerace ethylenu, parciální tlak olefinů 690 kPa (g ztrát/g produktu)

|                          | Ethylen | Hexen  |
|--------------------------|---------|--------|
| ztráty v dělicím systému | 0,0082  | 0,0043 |
| ztráty rozpuštěním       | 0,0024  | 0,0408 |
| Celkové ztráty           | 0,0106  | 0,0451 |

Jak je ukázáno v tabulce 1, hexenový komonomer rozpuštěný v produktu představuje největší ztrátu při procesu. Ztráty odplyňováním jsou menší, avšak také významné. Za předpokladu, že náklady na surovinu činí 52,9 centů/kg ethylenu a 88,1 centů/kg hexenu, celkový náklad na ztráty nezareagovaných monomerů lze určit asi na 4,63 centů/kg produktu.

U katalyzátorů polymerace alfa-olefinů, vyvinutých v poslední době, se udržuje obvykle parciální tlak olefinového monomeru, například ethylenu, v reaktoru asi 140 až 550 kPa. Protože výhodný minimální pracovní tlak v plynné fázi v reaktoru s fluidním ložem tohoto typu je asi 2 070 kPa, uvádí se do reaktoru netečný plyn, například dusík, aby byl kompenzován nižší parciální tlak ethylenu. Polymerovaný produkt byl odváděn z reaktoru a veden do dělicího systému pro produkt, sestávajícího ze dvou kotlů v sérii a potom dopravován do čistícího kotle pro produkt k odstranění nezreagovaných uhlovodíků. V čistícím kotli pro produkt se odstraňují nezreagované uhlovodíkové reakční složky protiproudým stykem produktu s proudem netečného plynu, například dusíku a zachycováním tohoto plynu obsahujícího nezreagované reakční složky. Čistící plyn byl obvykle spalován ve spalovacím zařízení.

S takovým katalyzátorem polymerace alfa-olefinů nové generace, který umožňuje provoz reaktoru s fluidním ložem při parciálních tlacích ethylenu asi 138 až 552 kPa, se, jak je to ukázáno níže v tabulce 2, ztráty reakčních plynných složek snižují.

Tabulka 2

Ztráty reagujících plynů při nízkém parciálním tlaku alfa-olefinů  
(g ztrát/g produktu)

|                              | Ethylen | Hexen  |
|------------------------------|---------|--------|
| Způsob pracující při 410 kPa | 0,0064  | 0,0261 |
| Způsob pracující při 170 kPa | 0,0027  | 0,0080 |

Na základě výše uvedených údajů potenciální úspory na surovinách činí 1,9 centů/kg u způsobu pracujícího při parciálním tlaku ethylenu 410 kPa a 3,7 centů/kg u způsobu pracujícího při parciálním tlaku ethylenu 170 kPa ve srovnání se způsobem podle tabulky 1.

Ačkoliv zavedení takových způsobů s reaktory pracujícími s fluidním ložem v plynné fázi pro polymeraci alfa-olefinů, popsaných například Nowlinem se spol., snížilo ztráty nezreagovaných monomerů. Protože nižší parciální tlaky reakčních složek jsou dostatečné v reaktoru s fluidním ložem, jsou takové ztráty ještě významné a přispívají podstatně k nákladům na polymerní produkty vyráběné tímto procesem.

Tento výsledek se týká způsobu, používajícího fluidního lože, v plynné fázi pro polymeraci alespoň jednoho  $C_2$  až  $C_{10}$  olefinu, jenž zahrnuje:

- /a/ polymeraci olefinu v reaktoru s fluidním ložem;
- /b/ izolaci polymerovaného olefinického produktu z reaktoru s fluidním ložem do zásobníku pro produkt;
- /c/ dopravu produktu ze zásobníku pro produkt do vyfukovacího tanku;
- /d/ dopravu produktu z vyfukovacího tanku do čistícího kotle za účelem separace nezreagovaného olefinu z produktu;
- /e/ uvedení netečného čistícího plynu do čistícího kotle a
- /f/ odstranění čistícího plynu z čistícího kotle;

vyznačuje se tím, že čistící plyn se bez koncentrace nebo čištění recykluje do reaktoru s fluidním ložem.

Způsob polymerace  $C_2$  až  $C_{10}$  alfa-olefinů v plynné fázi na fluidním loži, při kterém je použito netečného plynu k odstranění nezreagovaných alfa-olefinických reakčních složek z produktu, je zlepšen odstraněním proudu dusíku uváděného jako přísada k plynné fázi do reaktoru s fluidním ložem a jeho náhradou recyklovaným proudem čistícího z kotle na produkt. Recyklovaný proud se získává z čistícího plynu, který se získává z kotle na čištění produktu, uváděného zde jako čistící kotel. Recyklovaný proud je veden z čistícího kotle do kompresoru a potom je recyklován do kotle s fluidním ložem.

V alternativním provedení se část čistícího plynu z čistícího kotle vede do jednoho ze dvou tanků v systému izolace produktu, aby sloužila jako přídavný proud plynu při dopravě polymerního produktu do čistícího kotle.

Obr. 1 je schematický proudový diagram polymerace alfa-olefinů v plynné fázi, na fluidním loži, za nízkého tlaku, starším způsobem.

Obr. 2 je schematický proudový diagram polymerace alfa-olefinů v plynné fázi, na fluidním loži, za nízkého tlaku, podle vynálezu.

Vynález lze použít ve spojení se způsobem polymerace nebo kopolymerace kterýchkoliv  $C_2$  až  $C_{10}$  alfa-olefinů. Při výhodných provedeních se však vynález týká polymerace ethylenu nebo kopolymerace ethylenu s vyššími  $C_3$  až  $C_{10}$  alfa olefiny a polymerace propylenu. Ačkoliv z důvodů ilustrace a zjednodušení bude vynález popsán níže s odkazem na výrobu nízkotlakých kopolymerů ethylenu s nízkou hustotou, připravovaných polymerací ethylenu s 1-hexenem, pro odborníka bude zřejmé, že způsob podle vynálezu tím není omezen, a lze jej použít při všech polymeračních reakcích olefinů, uvedených vpředu.

Jak je zmíněno zde i v předmětu vynálezu, označení "nízkotlaké ethylenové kopolymery s nízkou hustotou", je používáno k označení kopolymerů obsahujících alespoň 80 hmot. procent ethylenových jednotek a ne více než asi 20 hmot. procent alespoň jednoho  $C_3$  až  $C_{10}$ , s výhodou  $C_3$  až  $C_8$  alfa-olefinového uhlovodíkového komonomeru, například propylenu, 1-buteny, 1-hexenu, 1-methyl-1-pentenu a 1-oktenu, které se kopolymerují při poměrně nízkých tlacích v reaktoru asi 690 až 2 410 kPa a poměrně nízkých parciálních tlacích monomeru asi 170 až 1 040 kPa.

Hustota tokových kopolymerů není větší než asi  $0,94 \text{ g/cm}^3$ , a jejich hustota je s výhodou v rozmezí asi  $0,91$  až  $0,94 \text{ g/cm}^3$ .

Kritické znaky vynálezu lze popsat nejlépe srovnáním se starším způsobem polymerace s fluidním ložem v plynné fázi z obr. 1 s vynálezem, schematicky znázorněným na obr. 2.

Obr. 1 představuje schematicky typický dřívější polymerační proces s fluidním ložem pro polymeraci nízkotlakého polyethylenu o nízké hustotě z ethylenu a 1-hexenu, kde dusík se používá jako čistícího plynu v čistícím kotli a čistící plyn se odvádí z čistícího kotle a spaluje. S odkazem na obr. 1: reaktor 1 s fluidním ložem pracuje za celkového tlaku asi 2 070 kPa. Náplň monomeru se uvádí do reaktoru vedením 3 a katalyzátor se uvádí vedením 5. Typická náplň monomeru sestává z ethylenu a 1-hexenu, oba lze přivádět vedením 3 nebo ethylen lze uvádět do reaktoru vedením 3 a 1-hexen zvláštním vedením, které není na obr. 1 znázorněno. Dusík se uvádí do reaktoru vedením 7, aby byl v reaktoru řízen parciální tlak ethylenu. Při konstantním celkovém tlaku v reaktoru vysoký podíl uváděného dusíku zvyšuje jeho parciální tlak v reaktoru a snižuje parciální tlak ethylenu.

Potom, když monomery v reaktoru zkopolymerovaly, polymerní produkt se odebírá z reaktoru s fluidním ložem a vede do dělicího systému o dvou nádobách, sestávajícího z komory pro produkt 2 a vyfukovacího tanku 13, které jsou uspořádány v sérii. Jak je ukázáno na obr. 1 produkt se vede nejprve z reaktoru 1 do komory pro produkt 2 ventilem pro produkt 6. Komora pro produkt se potom oddělí od reaktoru uzavřením ventilu pro produkt 6. Produkt se vede do vyfukovacího tanku 13 vedením s ventilem 10. Do vyfukovacího tanku 13 se uvádí proud dusíku vedením 11, aby se usnadnila přeprava produktu z dělicího systému do čistícího zásobníku. Potom se vede produkt vedením 15 do čistícího zásobníku 17, obsahujícího obvyklé filtry 18 v horní části. Uvádí se proud čistícího netečného plynu, například dusíku, do dolní části čistícího zásobníku, vedením 21, aby se odstranily nezpolymerované monomery z produktu a ze systému. Takové nezpolymerované monomery v proudě netečného plynu se odstraní z čistícího zásobníku vedením 19 a vedou se ke spálení. Žádaný produkt-polymer se odstraňuje z čistícího zásobníku pomocí obvyklé vzduchové kapsy 23 a potom se odvádí k obvyklému skladování potrubím 25. Když se použije způsobu z obr. 1 k polymeraci ethylenu s 1-hexenem za vzniku kopolymeru, majícího hustotu  $0,918 \text{ g/cm}^3$ , podstatné množství 1-hexenu, vysoce rozpustného v takovém polyethyleny nízké hustoty, se odstraňuje z tohoto systému vedením 19 a spaluje a představuje proto "ztracený" monomer, jak je uvedeno výše.

V souhlase s tímto vynálezem, popsaným podrobněji níže, čisticí plyn z čisticího zásobníku se místo spalování recykluje do reaktoru s plynnou fází a fluidním ložem, čímž se získává náhrada za netečný plyn uváděný do reaktoru u systému podle dřívějších způsobů, aby se udržela koncentrace monomerů, například ethylenu, na požadované hladině. Kromě toho čisticí plyn recyklovaný do reaktoru s plynnou fází a fluidním ložem obsahuje také významné množství reakčních plynů, které polymerují v přítomnosti katalyzátoru.

Pro ilustraci bude vynález popsán ve spojení s jedním příkladným provedením, schematicky znázorněným na obr. 2. S odkazem na obr. 2, se způsob provádí v podstatě stejně jako způsob na obr. 1, popsaný podrobně vpředu, vyjímaje modifikace zavedené tímto vynálezem. Popis příkladného provedení procesu uvedeného na obr. 2 je založen na následujících předpokladech: nízkotlaká polymerace ethylenu a 1-hexenu se vede k získání kopolymeru o hustotě  $0,918 \text{ g/cm}^3$  a indexu tavení  $2 \text{ g/10 min}$ ; používá se katalyzátoru podle Nowlina se spol. s triethylhliníkem jako katalyzátorem; dusíku se používá jako netečného čisticího plynu v čisticím zásobníku. Ethylen samotný nebo s 1-hexenem se uvádí do reaktoru 101 s fluidním ložem vedením 103. Polymerizační katalyzátor se uvádí do reaktoru 101 vedením 105. Reaktor 101 pracuje při celkovém tlaku asi  $2\,070 \text{ kPa}$ , teplota je asi  $88^\circ\text{C}$  a rychlost fluidizačního plynu asi  $61 \text{ cm/s}$ . Polymerovaný produkt se odstraňuje z reaktoru a vede do dělicího dvoutankového systému, sestávajícího z komory pro produkt 109 a vyfukovacího tanku 113. Potom se produkt vede do čisticího zásobníku 117 a odtud se vypouští pomocí vzduchové kapsy 123 a vedení 125. Netečný čisticí plyn, například dusík ( $\text{N}_2$ ) se uvádí do čisticího zásobníku rychlostí asi  $0,02 \text{ kg}$  dusíku na  $1 \text{ g}$  polymeru vedením 121, aby se odstranily nezreagované monomery. Na rozdíl od dřívějších způsobů popsaných v souvislosti s obr. 1, čisticí plyn z čisticího zásobníku, mající tlak asi  $7$  až  $14 \text{ kPa}$ , se odvádí vedením 127, přivádí do kompresoru 129, kde se stlačuje na tlak asi  $2\,420$  až  $3\,110 \text{ kPa}$  a vrací do reaktoru. Po opuštění recyklačního kompresoru se plyn uvádí vedením 133 do reaktoru 101. Reaktor 101 je opatřen vedením 119 pro čisticí plyn, s ventilem 135, které odvádí nadbytečné plyny ke spálení.

V případné obměně provedení způsobu podle obr. 2 lze zařízení opatřit pomocným odvzdušňovacím systémem s kontrolním ventilem 126 a pomocným vedením 128 pro čisticí plyn. Je-li to žádoucí, všechny čisticí plyn nebo jeho část z vedení 127 lze vést pomocným odvzdušňovacím systémem a zbytek, pokud nějaký je, k recyklačnímu kompresoru 129. Pomocný odvzdušňovací systém poskytuje operační pružnost přizpůsobení reaktoru při uvádění do provozu nebo za jiných situací, kdy je nežádoucí úplné recyklování čisticího plynu do reaktoru.

Při výhodném provedení se uzavírá ventil 126 a jenom část čisticího plynu ze zásobníku, vedeného potrubím 127, se recykluje do reaktoru, zatímco jeho zbytek se používá jako pomocný proud k usnadnění vedení produktu z vyfukovacího tanku do čisticího zásobníku. Při tomto provedení  $20$  až  $80$  objemových procent, s výhodou  $30$  až  $50$  objemových procent celkového proudu plynu odstraňovaného z čisticího zásobníku vedením 127 se vede potrubím 134 do reaktoru 101, zatímco zbytek plynu, tj.  $20$  až  $80$  objemových procent, s výhodou  $50$  až  $70$  objemových procent se vede do vyrovnávací nádrže 132 potrubím 131 a potom se používá jako pomocný proud plynu uváděný do vyfukovacího tanku 113 potrubím 111.

Při jiném alternativním provedení, neznázorněném na obr. 2, lze zařadit chladič do vedení od recyklačního kompresoru. Chladič lze zařadit například ve vedeních 131, 133 nebo 134 nebo do odvzdušňovacího potrubí 119, mezi reaktor 101 a kontrolní ventil 135. Chladič by měl přednostně kondenzovat těžké uhlovodíky, například 1-hexen, z produktu plynu. Kondenzované uhlovodíky by měly být potom recyklovány do reaktoru. Je-li chladič umístěn do vedení 131, 133 nebo 134, lehčí nezkondenzované složky by mohly být částečně použity jako recyklační plyn, uváděný do reaktoru jako náhrada náplně dusíku podle dřívějších způsobů, a částečně vedeny k separátnímu odvzdušňovacímu systému, také neznázorněnému na obr. 2, aby nahradil alespoň do určité míry proud procházející vedením 119. Jestliže se chladič zařadí do vedení 119, všechny lehčí nezkondenzované produkty by měly být vedeny do existujícího odvzdušňovacího systému, znázorněnému na obr. 2, například kontrolním ventilem 135. Při takovém alternativním provedení se zlepšuje celková regenerace těžkých uhlovodíků, například 1-hexenu.

Náhradou přídatného proudu dusíku, nezbytného u dřívějších procesů, se koncentrace dusíku v čistícím plynu (odstraňovaném vedením 127 na obr. 2) snižuje a koncentrace reagujících plynů vzrůstá. Tak například pro udané množství recyklovaného netečného plynu, potřebné k udržení žádané výše parciálního tlaku ethylénu v reaktoru s fluidním ložem, umožňuje vyšší koncentraci reakčních plynů v recyklu ve větší míře jejich vracení do reaktoru.

Z reakčního systému je nutný vývod ke spalování pro kontrolu koncentrace netečného materiálu v procesu. Proces podle vynálezu je opatřen odvodušňovacím vedením z reaktoru 119, aby se vyhovělo tomuto požadavku. Ze stálých podmínek celkové množství proudu netečných složek v čistícím plynu musí se rovnat celkovému množství netečných složek uváděných do systému. Ačkoliv odvodušňovací proud musí být odebírán z kteréhokoliv bodu v systému, je výhodně odebírán z místa maximální koncentrace netečných materiálů (a tím minimální koncentrace reakčních plynů) v systému. Místo maximální koncentrace netečného materiálu je v reaktoru, proto při výhodném provedení je reaktor 101 opatřen odvodušňovacím vedením 119 a kontrolním ventilem 135. Jak zde, tak i v připojených bodech předmětu vynálezu, výraz "netečné materiály" označuje všechny materiály přítomné při procesu podle vynálezu, které navstupují v chemickou reakci za podmínek polymerace existujících v reaktoru 101. Takovými materiály při polymeraci ethylenu a 1-hexenu jsou dusík, ethan, hexen a isopentan. Naopak, název "reaktivní materiály", používaný zde a v připojených bodech předmětu vynálezu označuje materiály vstupující v chemickou reakci nebo se účastnící reakce za podmínek polymerace v reaktoru 101. K takovým materiálům patří ethylen, 1-hexen, nebo kterýkoliv olefin, který může být přítomen v systému a vodík. Reakční materiály zahrnují také modifikátory a aktivátory katalyzátoru, například triethylhliník, triizobutylhliník a kyslík.

Plyn odebíraný odvodušňovacím vedením 119, který je potom veden ke spálení, obsahuje asi 7 až 45 %, s výhodou asi 10 až 35 % a obzvláště s výhodou asi 16 až 25 objemových procent ethylenu, asi 0,3 až asi 6 %, s výhodou asi 1 až asi 5 % a obzvláště s výhodou asi 1 až asi 3,5 objemových procent 1-hexenu, přičemž zbytek je vodík a netečné plyny.

Čistící plyn odebíraný z čistícího zásobníku vedením 127 obsahuje asi 50 až asi 65 objemových procent netečných materiálů a asi 30 až asi 50 objemových procent reakčních složek. Naproti tomu v dřívějších procesech, jako je popsán například na obr. 1, plyn z čistícího zásobníku (odstraňovaný potrubím 19 na obr. 1 a spalovaný) obsahoval asi 70 až 80 objemových procent netečných materiálů a asi 20 až asi 30 objemových procent reakčních složek, když bylo použito dřívějšího procesu, uvedeného na obr. 1, pro výrobu identických kopolymerů ethylenu a 1-hexenu, jak jsou vyráběny při procesu na obr. 2. Vypočtené ztráty výchozích surovin při procesu na obr. 2 jsou uvedeny v tabulce 3.

Tabulka 3

Ztráty reakčních plynů s recyklováním  
(g ztráty/g produktu)

|                                            | Ethylen | Hexen  |
|--------------------------------------------|---------|--------|
| Proces pracující při tlaku olefinů 410 kPa | 0,0066  | 0,0032 |
| Proces pracující při tlaku olefinů 170 kPa | 0,0011  | 0,0004 |

Snížení nákladů na suroviny dosažené recyklováním čistících plynů do reaktoru je patrné po srovnání hodnot v tabulkách 2 a 3. Čisté snížení ztrát na surovinách, získané po tomto srovnání, je shrnuto v tabulce 4.

Tabulka 4

Snížení ztrát recyklováním  
(g ztrát/g produktu)

|                                            | Ethylen   | Hexen  |
|--------------------------------------------|-----------|--------|
| Proces pracující při tlaku olefinů 410 kPa | /-0,0002/ | 0,0229 |
| Proces pracující při tlaku olefinů 170 kPa | 0,0016    | 0,0076 |

Hodnoty v tabulce 4 ukazují, že za předpokladů nákladů na suroviny, a to 53 centů/kg ethyleny a 88 centů/kg 1-hexenu, recyklovací systém čistícího plynu podle vynálezu představuje úspory 2 centy/kg na katalyzátoru, který umožňuje, aby polymerační proces mohl být prováděn při parciálním tlaku ethyleny 410 kPa a 0,75 centů za katalyzátor, který umožňuje, aby proces probíhal při 170 kPa parciálního tlaku ethyleny.

Odborníkovi je jasné, že recyklující systém podle vynálezu je nejefektivnější a nejekonomičtější, když se ho používá v kombinaci s vysoce aktivním katalyzátorem pro polymeraci olefinů, umožňujícím, aby proces probíhal při nízkých parciálních tlacích ethyleny, ne vyšších, než asi 550 kPa. Takové katalyzátory jsou uvedeny, například Karolem se spol., v USA pat. spis. č. 4,302.566. V nejvýhodnějším provedení, zde používaný katalyzátor, který umožňuje vedení procesu při extrémně nízkých parciálních tlacích ethyleny od asi 140 až 280 kPa je ten, který je popsán Nowlinem se spol., USA pat. spis. č. 4,481.301.

Při způsobu podle vynálezu lze používat obvyklých zařízení a technik. Je však výhodné používat čistícího zásobníku s kónickým dnem, jak je znázorněno schematicky na obr. 2. V tomto případě s cílem získat výhodný proud pryskyřice, může být potřebné použít obrácenou kónickou vložku nebo jiné zařízení uvnitř spodní části čistícího zásobníku. Výšku této vložky lze nastavit tak, aby se získal požadovaný efekt. Takové vložky jsou komerčně dostupné. Účelem použití filtrů (118 na obr. 2) je zamezit to, aby částice pryskyřice nebyly unášeny do horní části čistícího zásobníku odcházejícím čistícím plynem. Lze používat obvyklých komerčně dostupných vakuových filtrů. Podobně lze používat běžných chladičů a ventilátorů, aby se dosáhlo potřebné manipulace s materiálem a kontroly teploty a tlaku pryskyřice a čistícího plynu.

Teplota pryskyřice v čistícím zásobníku není kritická a závisí obvykle na teplotě, při které se získává z polymerační reakce. Jak je uvedeno níže, teplota pryskyřice ovlivňuje dobu prodlevy. V případě lineárních nízkotlakých kopolymerů o nízké hustotě (LLDPE), lze pryskyřici získávat v podobě pevných částic přímo z polymerační reakce při teplotě asi 80 až 90 °C. Z ekonomického hlediska je žádoucí nedodávat pryskyřici žádné další teplo před tím, než se plní do čistícího zásobníku. Také je nezbytné udržovat teplotu pryskyřice nižší, než je její teplota měknutí nebo tání, která je v případě LLDPE kopolymerů asi 100 až 110 °C. Čím je vyšší teplota v čistícím zásobníku, tím je vyšší stupeň difúze monomerních plynů z pevných polymerních částic do čistícího plynu. Ekonomické úvahy však mohou zamezit dalšímu zahřívání pryskyřice. Uspokojivých výsledků lze dosáhnout přímým uváděním pryskyřice při její reakční teplotě do čistící operace, vezme-li se v úvahu, že její teplota může mírně klesat nebo stoupat podle teploty nosného plynu.

Netečný čistící plyn se uvádí s výhodou na dno čistícího zásobníku při normální teplotě, ačkoliv je přijatelná kterákoliv teplota až asi do teploty pryskyřice. Je také výhodné zajistit v čistícím zásobníku nízký přetlak, protože velikost difúze plynného monomeru je vyšší při nižších tlacích. Je však také výhodné udržovat v čistícím zásobníku přetlak, aby se zamezilo vakuu, protože jakékoliv vakuum může mít za následek vniknutí vzduchu nebo kyslíku do systému a může vytvořit bezpečnostní problémy v důsledku explozivního charakteru uhlikatých monomerů při vyšších koncentracích. Ačkoliv vlastní tlak závisí na četných faktorech, odborník může provést jeho stanovení s použitím známých technik při přenosu hmoty. V případě LLDPE kopolymerů tlak čistícího plynu vedeného ke dnu čistícího zásobníku je s výhodou asi 7 kPa, ačkoliv může být až 100 kPa, nebo vyšší.

Je výhodné vytvořit, pokud je to možné, rovnoměrný tok čistícího plynu čistícím zásobníkem. K dosažení rovnoměrného toku čistícího plynu může být nezbytné upravení většího množství otvorů jednotného tvaru nebo jiných zařízení k distribuci toku ve dně čistícího zásobníku pro přidávání čistícího plynu. Pro účely tohoto vynálezu je výhodné uvádět čistící plyn do čistícího zásobníku v množství nejméně asi 30,5 cm/min.

Průtoková rychlost pryskyřice čistícím zásobníkem není kritická a závisí na minimální době prodlevy, potřebné ke snížení koncentrace plynných monomerů na požadovanou hladinu.

Je výhodné snížit obsah plynných uhlovodíkových monomerů v pryskyřici na méně než asi 25 až 50 hmot. dílů na milion, ačkoliv rozsah, na který musí být koncentrace uhlovodíkových monomerů redukována, závisí na ekologických a bezpečnostních požadavcích. V každém případě čisticí proces je efektivní potud, že vede k podstatnému snížení obsahu uhlovodíkových monomerů v pryskyřicích kopolymerů LLDPE.

Netočným čisticím plynem používaným při provedení podle vynálezu může být kterýkoliv plyn, který je netečný jak v pryskyřici, která je čistěna, tak i k jednotlivým plynným monomerům, které jsou odstraňovány. Výhodným čisticím plynem je dusík, ačkoliv lze používat i jiné plyny, například helium. Při výhodném provedení je obsah dusíku v čisticím plynu nejméně asi 90 % a kyslík je z čisticího plynu v podstatě vyloučen. Maximální dovolený obsah kyslíku se pohybuje v závislosti na příslušném monomerním uhlovodíkovém plynu, který je vypuzován. Jestliže koncentrace uhlovodíků v přítomnosti kyslíku stoupá, vzrůstá i nebezpečí výbuchu a tato hladina je u různých uhlovodíků různá. Odborník bez potíží stanoví přijatelnou koncentraci kyslíku pro příslušný monomer. Pochopitelně netečný čisticí plyn může obsahovat také malá množství plynných monomerů, ačkoliv jak jejich koncentrace vzrůstá, jejich stupeň difúze a proto i doba prodlevy pryskyřice budou ovlivňovány způsobem, který byl diskutován vpředu. Jiné výhody používání poměrně čistého dusíku jako čisticího plynu spočívají v tom, že může být odstraněno více uhlovodíkových plynů z částic pryskyřice a čistý dusík, který může unikát s vypouštěnými pryskyřicemi, nepřispívá k atmosférickým emisím, jak by tomu bylo u plynů obsahujících nečistoty.

#### P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob polymerace alfa-olefinů se 2 až 10 atomy uhlíku v plynné fázi na fluidním loži, který zahrnuje:

- (a) polymeraci olefinů v reaktoru s fluidním ložem;
- (b) izolaci polymerovaného olefinického produktu z reaktoru s fluidním ložem do zásobníku pro produkt;
- (c) dopravu produktu ze zásobníku pro produkt do vyfukovacího tanku;
- (d) dopravu produktu z vyfukovacího tanku do čisticího kotle za účelem separace nezreagovaného olefinu z produktu;
- (e) zavedení netečného čisticího plynu do čisticího kotle a
- (f) odstranění čisticího plynu z čisticího kotle,

vyznačující se tím, že čisticí plyn bez koncentrace nebo čištění je recyklován do reaktoru s fluidním ložem.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že čisticí plyn, recyklovaný do reaktoru s fluidním ložem, po odvedení z čisticího kotle se oddělí do prvního proudu plynu, který se uvádí do reaktoru s fluidním ložem a do druhého proudu plynu, který se uvádí do vyfukovacího tanku umístěného za reaktorem s fluidním ložem.

3. Způsob podle bodu 2, vyznačující se tím, že první proud plynu obsahuje 20 až 30 objemových procent čisticího plynu odvedeného z čisticího kotle.

4. Způsob podle bodů 1, 2 nebo 3, vyznačující se tím, že se reaktorový proud čisticího plynu odstraňuje z reaktoru s fluidním ložem.

5. Způsob podle bodů 1, 2, 3 nebo 4, vyznačující se tím, že se tlak čisticího plynu z čisticího kotle zvyšuje na 2 420 až 3 110 kPa, když čisticí plyn se odvádí z čisticího kotle.

6. Způsob podle bodů 1, 2, 3, 4 nebo 5, vyznačující se tím, že netočným čisticím plynem je dusík nebo helium.

7. Způsob podle bodů 2, 3, 4, 5 nebo 6, vyznačující se tím, že se druhý proud plynu uvádí do vyrovnávací nádrže nad místem uvádění do vyfukovacího tanku.

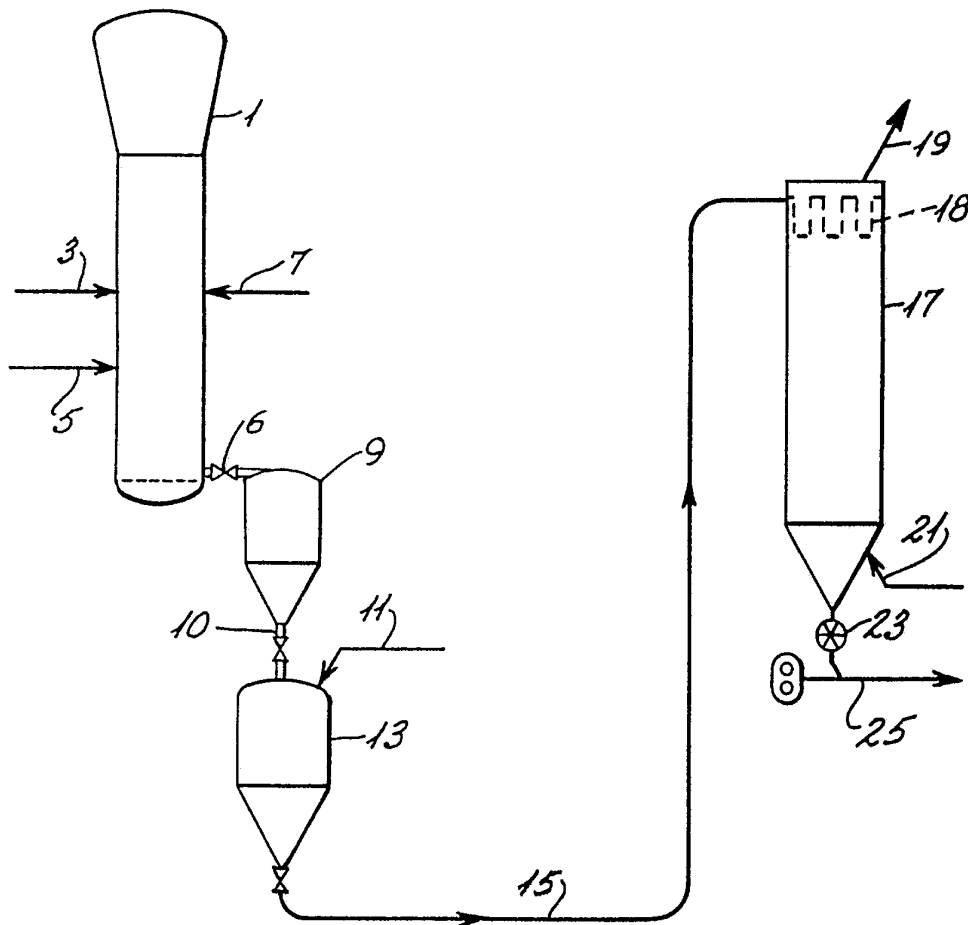
8. Způsob podle bodů 1, 2, 3, 4, 5, 6 nebo 7, vyznačující se tím, že se vyrábí kopolymer ethylenu nízké hustoty s jedním nebo více  $C_3$  až  $C_{10}$  alfa-olefiny.

9. Způsob podle bodu 8, vyznačující se tím, že  $C_3$  až  $C_{10}$  olefinom je 1-hexen.

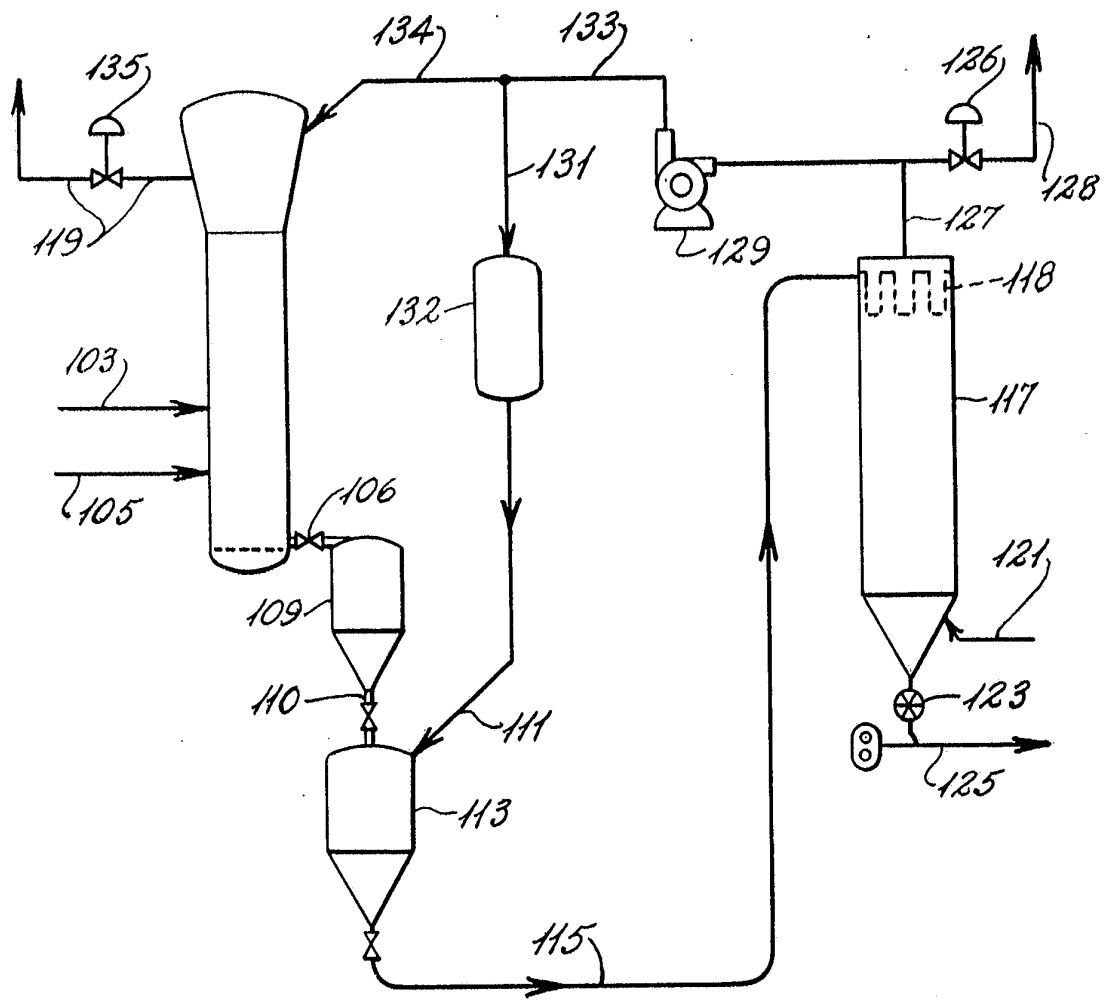
10. Způsob podle bodů 4, 5, 6, 7, 8 nebo 9, vyznačující se tím, že reaktorový čistící plyn, odváděný z reaktoru s fluidním ložem, obsahuje asi 7 až 45 objemových procent ethylenu a asi 0,3 až 6,0 objemových procent 1-hexenu.

11. Způsob podle bodu 2, vyznačující se tím, že část čistícího plynu se odstraňuje z procesu pomocí odvzdušňovacího systému a jeho zbytek se rozděluje do prvního a druhého proudu plynu.

2 výkresy



Obr. 1



Obr. 2