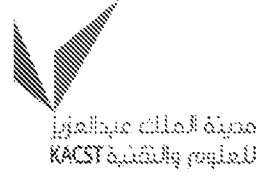


بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



**المملكة العربية السعودية
مدينة الملك عبدالعزيز للعلوم والتقنية**

إن المشرف العام على مكتب البراءات السعودي، وبموجب أحكام نظام براءات الاختراع والتصميمات التخطيطية للدارات المتكاملة والأصناف النباتية والنماذج الصناعية الصادر بالمرسوم الملكي الكريم رقم م/٢٧ وتاريخ ٢٩/٥/١٤٢٥هـ، واستناداً لأحكام اللائحة التنفيذية له الصادرة بالقرار الإداري رقم ٣٦٠٧٣٢٩-٢-١٦١ وتاريخ ٣٠/١٢/١٤٣٦هـ، يقرر منح:

بوريليس ايه جي

Borealis AG

براءة اختراع رقم ٥٤١٤

بتاريخ ١٧/٩/١٤٣٨هـ الموافق ١٢/٦/٢٠١٧ م

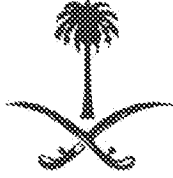
عن الاختراع المسمى/ عملية متعددة المراحل لإنتاج تركيبات بولي إيثيلين

Multistage process for producing polyethylene compositions

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

المشرف العام على مكتب البراءات السعودي

م. سامي بن علي السديس



[11] رقم البراءة: ٥٤١٤
[45] تاريخ المنح: ١٤٣٨/٠٩/١٧ هـ
الموافق: ٢٠١٧/٠٦/١٢ م

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

براءة اختراع [12]

[86] رقم الطلب الدولي: PCT/EP2014/002587	[72] اسم المخترع: هجرتيبرج توماس، توب رافيندرا، واهنير
[87] رقم النشر الدولي: WO/2015/051878	اوبو، ليويو، اليونيا اليكسندرا رومينا، براديس
تاريخ النشر الدولي: ٢٠١٥/٠٤/١٦ م	فلوران، ثورمان جوزيف، جيريميك دوسان، بيل تانجا
بيانات الأسبقية: [30]	[73] مالك البراءة: بوريليس ايه جي
EP ١٣٠٠٤٨٧٩,٦ ٢٠١٣/١٠/١٠ م	عنوانه: واجراميرستراس ١٧ - ١٩، ١٢٢٠ فيينا، النمسا
[51] التصنيف الدولي (IPC ⁸):	جنسيته: نمساوية
C08F 002/000	[74] الوكيل: شركة الهدف لخدمات العلامات المحدودة
[56] المراجع:	[21] رقم الطلب: ٥١٦٣٧٠٩١٠
WO ٩٦١٨٦٦٢ ١٩٩٦/٠٦/٢٠ م	[22] تاريخ دخول المرحلة الوطنية: ١٤٣٧/٠٧/٠٣ هـ
EP ٢١٨٦٨٣٣ ٢٠١٠/٠٥/١٩ م	الموافق: ٢٠١٦/٠٤/١٠ م
WO ٢٠١٣١٤٤٣٢٤ ٢٠١٣/١٠/٠٣ م	تاريخ الإيداع للطلب الدولي: ٢٠١٤/٠٩/٢٤ م
اسم الفاحص: منى بنت محمد داغستاني	

[54] اسم الاختراع: عملية متعددة المراحل لإنتاج تركيبات بولي إيثيلين

Multistage process for producing polyethylene compositions

[57] الملخص: يتعلق الاختراع الحالي بعملية لبلمرة الإيثيلين

ethylene في وجود محفز بلمرة polymerization

catalyst بواسطة البلمرة المشتركة للإيثيلين

باستخدام مونمر مشترك comonomer منتقى من

مجموعة من C4-C10 ألفا -أولفينات C4-C10

alpha-olefins في مراحل البلمرة الثلاث

polymerization stages. البوليمرات المنتجة في

المراحل الثلاث لها معدلات تدفق انصهار melt flow

rates مختلفة. يكون لتركيبية composition

البوليمر المنتجة بواسطة العملية خصائص

ميكانيكية جيدة ويمكن استخدامها في تصنيع

المواسير. تتمتع العملية بإنتاجية جيدة وتوفر تشغيل

مستقر واقتصادي.

عملية متعددة المراحل لإنتاج تركيبات بولي إيثيلين

Multistage process for producing polyethylene compositions

الوصف الكامل

خلفية الاختراع

يكشف الاختراع الحالي عن طريقة لإنتاج بوليمرات إيثيلين ethylene polymers. وخصوصاً، يتم توجيه الاختراع الحالي إلى طريقة لإنتاج بوليمرات إيثيلين متعددة الوضع multimodal حيث تشمل الطريقة على بلمرة الإيثيلين ethylene في ثلاث مراحل بلمرة polymerization stages.

٥ من المعروف في المجال بلمرة الإيثيلين في ثلاثة مراحل من الطلب الدولي رقم ١٩٩٦٠١٨٦٦٢ حيث تتم أولاً البلمرة المشتركة للإيثيلين في خطوة بلمرة قبلية prepolymerization وفي مفاعل بدورة loop reactor وبعد ذلك تتم بلمرته في مفاعلات بدورة وطور غاز gas phase. في الخطوة الأولى تم إنتاج بوليمر به ونسبة تدفق المصهور (MFR₂) بين ٠,٠١ و ٥٠ جم / g ١٠ دقائق وكثافة بين ٩٢٥ و ٩٧٥ كجم/م^٣. كانت كمية البوليمر المنتج في المرحلة الأولى من ١ إلى ٢٠ ٪، يفضل من ٥ إلى ١٥ ٪ من إجمالي الإنتاج في جميع المفاعلات الثلاثة.

١٠ تكشف البراءة الأوروبية رقم ١٢٢٨١٠١ عن عملية حيث تتم البلمرة المتجانسة أولاً للإيثيلين لإنتاج مكون بوزن جزيئي منخفض low molecular weight component, وبعد ذلك تتم البلمرة المشتركة لإنتاج مكون بوزن جزيئي مرتفع وبعد ذلك تتم البلمرة المتجانسة أو المشتركة لإنتاج مكون بوزن جزيئي فائق الارتفاع ultra-high molecular weight component. كانت الكميات النسبية من المكون ذي الوزن الجزيئي المنخفض، والمكون ذي الوزن الجزيئي المرتفع والمكون ذي الوزن الجزيئي فائق الارتفاع من ٣٠ إلى ٦٠ ٪، من ٣٠ إلى ٦٥ ٪ ومن ١ إلى ٣٠ ٪، على التوالي.

١٥ على الرغم من الطرق التي تم الكشف عنها في الفن السابق، لا تزال هناك حاجة إلى عملية process يمكن أن تنتج تركيبات بولي إيثيلين عالية الكثافة (HDPE) high density polyethelyne compositions متعددة الوضع تتسم بتوزيع وزن جزيئي molecular weight distribution واسع وتكون هذه العملية ثابتة ويعتمد عليها في تشغيل وحيث يتسم مسحوق البوليمر polymer powder

٢٠ بخواص تداول جيدة handling properties.

يمكن الهدف من الاختراع الحالي بالتالي في التغلب على مشاكل عمليات الفن السابق وتوفير عملية تسمح بإنتاج تركيبات بوليمر الإيثيلين لها توزيع وزن جزيئي واسع بمعدل إنتاج مرتفع، وإنتاجية عالية للمحفز وتوفير جيد في الإنتاج. ويكون لتركيبات البوليمر الناتجة توليفة من قابلية التشغيل الممتازة، خصائص ميكانيكية جيدة وتجانس homogeneity جيد.

٥ الوصف العام للاختراع

يقدم الاختراع الحالي عملية لإنتاج بوليمرات إيثيلين متعددة الوضع في وجود محفز بلمرة يشتمل على خطوات:

١٠ - بلمرة الإيثيلين في مرحلة بلمرة أولى عند درجة حرارة تبلغ من ٣٠ إلى ٧٠ درجة مئوية، يفضل من ٤٠ إلى ٦٠ درجة مئوية وضغط يتراوح من ١ إلى ١٥٠ بار، يفضل من ١٠ إلى ١٠٠ بار، في وجود محفز البلمرة لإنتاج بوليمر متجانس أو مشترك homo- or copolymer أول من الإيثيلين؛

١٥ - بلمرة الإيثيلين في مرحلة بلمرة ثانية عند درجة حرارة تتراوح من ٥٠ إلى ١١٥ درجة مئوية، يفضل من ٩٠ إلى ١٠٥ درجة مئوية، وضغط يتراوح من ١ إلى ١٥٠ بار، يفضل من ٥٠ إلى ١٠٠ بار في وجود هيدروجين والبوليمر المتجانس أو المشترك الأول من الإيثيلين لإنتاج خليط بوليمر إيثيلين أول يشتمل على البوليمر المتجانس أو المشترك الأول من الإيثيلين وبوليمر متجانس homopolymer ثاني من الإيثيلين؛

المشكلة أو القصور في الفن السابق

٢٠ تشتمل - بلمرة الإيثيلين المشتركة في مرحلة بلمرة ثالثة عند درجة حرارة تبلغ من ٥٠ إلى ١٠٠ درجة مئوية، يفضل من ٦٥ إلى ٩٠ درجة مئوية، وضغط يتراوح من ١٠ إلى ٤٠ بار، يفضل من ١٥ إلى ٣٠ بار، في وجود مونومر مشترك من ألفا-أولفين alpha-olefin comonomer به من ٤

٢٥ إلى ١٠ ذرات كربون carbon و خليط بوليمر الإيثيلين الأول لإنتاج خليط بوليمر الإيثيلين الثاني يشتمل على خليط بوليمر الإيثيلين الأول وبوليمر مشترك ثالث من الإيثيلين؛ حيث بوليمر الإيثيلين المتجانس الأول يكون له معدل تدفق منصهر (MFR₂₁) melt flow rate بما لا يزيد عن ١,٠ جم/ ١٠ دقائق؛ خليط بوليمر الإيثيلين الأول يكون له معدل تدفق منصهر MFR₂ يبلغ من ١٠ إلى ٢٥٠ جم/ ١٠ دقائق؛ وخليط بوليمر الإيثيلين الثاني يكون له معدل تدفق منصهر MFR₂₁

يتراوح من ١ إلى ٥٠ جم/ ١٠ دقائق وكثافة تتراوح من ٩٣٥ إلى ٩٦٠ كجم/م^٣.

الوصف التفصيلي:

على الرغم من أن الاختراع الحالي يتعلق بعملية من ثلاث مراحل لإنتاج تركيبات بوليمر الإيثيلين، إلا أنه ينبغي أن ندرك أن العملية يمكن أن تحتوي على مراحل بلمرة إضافية إلى المراحل الثلاث التي تم الكشف عنها فيما سبق. ويمكن أن تحتوي على مراحل بلمرة إضافية، مثل مرحلة بلمرة قبلية، طالما أن البوليمر المنتج في مثل هذه المراحل الإضافية لا يؤثر إلى حد بعيد على خصائص البوليمر. علاوة على ما سبق، يمكن إجراء أية واحدة من مراحل البلمرة الثلاث التي تم الكشف عنها فيما سبق في صورة اثنتين أو أكثر من المراحل الفرعية، بشرط أن البوليمر المنتج في كل مرحلة فرعية من هذا القبيل فضلاً عن خليطها تطابق وصف البوليمر للمرحلة المناظرة.

ومع ذلك، يُفضل إجراء كل واحدة من مرحلة البلمرة الأولى، والثانية والثالثة في صورة مرحلة بلمرة واحدة single polymerization stage لمنع العملية من أن تصبح معقدة بصورة غير ضرورية. ولذلك، في أكثر نموذج مفضل تتكون العملية من ثلاث مراحل بلمرة يمكن أن تسبقها مرحلة بلمرة قبلية.

يتم توجيه الاختراع الحالي إلى إنتاج بوليمرات من الإيثيلين تشتمل على ثلاثة مكونات من بوليمر الإيثيلين حيث كل واحد من المكونات يتم إنتاجه في مرحلة بلمرة مخصصة. يكون أحد المكونات بوليمر الإيثيلين المتجانس والاثنين يكونوا بوليمرات مشتركة من الإيثيلين بحيث يتم انتقاء مونومر مشترك واحد على الأقل من المجموعة التي تتكون من ألفا-أولفينات بها من ٤ إلى ١٠ ذرات كربون carbon atoms. ويفضل أن يتم انتقاء المونومر المشترك من مجموعة من ألفا-أولفينات بها من ٤ إلى ٨ ذرات كربون وخلائطها. ويفضل بصفة خاصة أن يكون المونومر المشترك ١-بيوتين 1-butene أو ١-هكسين 1-hexene أو خليطها.

المحفز Catalyst

يتم إجراء البلمرة في وجود محفز بلمرة أولفين. يمكن أن يكون المحفز أي محفز يمكنه إنتاج بوليمر الإيثيلين المطلوب. تكون المحفزات المناسبة، من بين محفزات أخرى، محفزات Ziegler - Natta بناء على فلز انتقالي transition metal، مثل محفزات تيتانيوم titanium، زركونيوم zirconium و/أو فاناديوم vanadium. خصوصاً تكون محفزات Ziegler - Natta مفيدة حيث يمكنها إنتاج

- البوليمرات في نطاق مدى واسع من الوزن الجزيئي بإنتاجية عالية.
- يفضل أن تحتوي محفزات Ziegler - Natta المناسبة على مركب ماغنيسيوم magnesium, مركب ألومنيوم aluminium ومركب تيتانيوم محمول على مادة حاملة دقائقية particulate support.
- يمكن أن تكون المادة الحاملة الدقائقية مادة حاملة أكسيد غير عضوية inorganic oxide support, مثل سيليكات silica, ألومينا alumina, تيتانيا titania, سيليكات-ألومينا silica-alumina وسيليكات-تيتانيا silica-titania. يفضل، تكون المادة الحاملة سيليكات.
- يمكن أن يكون متوسط الحجم الجسيمي particle size (D50) للمادة الحاملة من السيليكات نمطياً من ١٠ إلى ١٠٠ ميكرو متر μm . ومع ذلك، تبين أنه يمكن الحصول على مزايا خاصة إذا كان للمادة الحاملة متوسط حجم جسيمي (D50) من ٥ إلى ٢٠ ميكرو متر، يفضل من ٥ إلى ١٥ ميكرو متر.
- ١٠ يكون مركب الماغنيسيوم منتج تفاعل ثاني ألكيل الماغنيسيوم magnesium dialkyl وكحول alcohol. يكون الكحول كحول أحادي monoalcohol خطي linear أو أليفاتي متفرع branched aliphatic. يفضل، أن يكون بالكحول من ٦ إلى ١٦ ذرة كربون. يفضل بصفة خاصة الكحولات المتفرعة، ويعد ٢-إيثيل-١-هكسانول 2-ethyl-1-hexanol أحد الأمثلة على الكحولات المفضلة.
- ١٥ يمكن أن يكون ثاني ألكيل الماغنيسيوم magnesium dialkyl أي مركب من الماغنيسيوم المرتبط باثنتين من مجموعات الألكيل alkyl groups, التي يمكن أن تكون متشابهة أو مختلفة. يمثل مركب بيوتيل-أوكتيل الماغنيسيوم butyl-octyl magnesium أحد الأمثلة على مركبات ثاني ألكيل الماغنيسيوم المفضلة.
- ٢٠ يعد مركب الألومنيوم كلورين chlorine يحتوي على ألكيل ألومنيوم. وتكمن المركبات المفضلة على نحو خاص في ثاني كلوريدات ألكيل ألومنيوم aluminium alkyl dichlorides وخماسي كلوريدات ألكيل ألومنيوم aluminium alkyl sesquichlorides.
- يعد مركب التيتانيوم هالوجين يحتوي على مركب تيتانيوم، ويفضل كلورين يحتوي على مركب التيتانيوم. ويكون مركب التيتانيوم المفضلة بصفة خاصة هو تترا كلوريد التيتانيوم titanium tetrachloride.
- ٢٥ يمكن تحضير المحفز بواسطة تلامس تتابعياً للمادة الحاملة مع المركبات المذكورة عاليه، وفقاً لما تم وصفه في البراءة الأوروبية رقم ٦٨٨٧٩٤ أو الطلب الدولي رقم ٥١٦٤٦/٩٩. بصورة بديلة،

يمكن تحضيره من خلال أولاً تحضير محلول من مكونات وبعد ذلك يتم تلامس المحلول solution مع مادة حاملة، وفقاً لما تم وصفه في الطلب الدولي رقم ٥٥٢٣٠/٠١.

تحتوي مجموعة أخرى من محفزات Ziegler - Natta المناسبة على مركب تيتانيوم إلى جانب مركب هاليد الماغنيسيوم magnesium halide الذي يقوم بوظيفة مادة حاملة. بالتالي، يحتوي المحفز على مركب تيتانيوم على ثاني هاليد الماغنيسيوم، مثل ثاني كلوريد الماغنيسيوم magnesium dichloride. يتم الكشف عن مثل هذه المحفزات، على سبيل المثال، في الطلب الدولي رقم ١١٨٦٥٥/٢٠٠٥ والبراءة الأوروبية رقم ٨١٠٢٣٥.

لا يزال نوع إضافي من محفزات Ziegler-Natta يتجسد في محفزات يتم تحضيرها بواسطة طريقة، حيث يتكون مستحلب emulsion، حيث تشكل المكونات النشطة مادة مشتتة، أي طور متقطع discontinuous phase في مستحلب اثنين على الأقل من الأطوار السائلة liquid. يتصلد طور التشتيت، في صورة قطرات droplets، من المستحلب، حيث يتشكل المحفز في صورة جسيمات صلبة solid particles. ترد مبادئ تحضير هذه الأنواع من المحفزات في ١٠٦٥١٠/٢٠٠٣ لـ Borealis.

يتم استخدام محفز Ziegler - Natta إضافة إلى مادة منشطة . تكون المواد المنشطة المناسبة مركبات فلز قلوي metal alkyl وعلى نحو خاص مركبات ألكيل ألومنيوم . تشتمل هذه المركبات على هاليدات ألكيل ألومنيوم alkyl aluminium halides، مثل ثنائي كلوريد إيثيل ألومنيوم ethylaluminium dichloride، ثنائي كلوريد إيثيل ألومنيوم diethylaluminium chloride، كلوريد أحادي نصفي إيثيل ألومنيوم ethylaluminium sesquichloride، كلوريد داي ميثيل ألومنيوم dimethylaluminium chloride وما شابه. تشتمل أيضاً على مركبات ترائي ألكيل ألومنيوم

trialkylaluminium، مثل ترائي ميثيل ألومنيوم trimethylaluminium، ترائي إيثيل ألومنيوم triethylaluminium، ترائي-أيزو بيوتيل ألومنيوم tri-isobutylaluminium، ترائي هكسيل ألومنيوم trihexylaluminium وترائي-n-أوكتيل ألومنيوم tri-n-octylaluminium. علاوة على ما سبق تشتمل على مركبات ألكيل ألومنيوم أوكسي-alkylaluminium oxy-، مثل ميثيل ألومنيوم أوكسان

(MAO) methylaluminiumoxane، هكسا أيزو بيوتيل ألومنيوم أوكسان

(HIBAO) hexaisobutylaluminiumoxane وتترا أيزو بيوتيل ألومنيوم أوكسان

(TIBAO) tetraisobutylaluminiumoxane. أيضاً يمكن استخدام مركبات ألكيل ألومنيوم الأخرى،

مثل أيزو برنيل ألومينيوم isoprenylaluminium. على نحو خاص تكون المواد المنشطة المفضلة مركبات تري ألكيل ألومينيوم trialkylaluminiums, ومنها يتم استخدام تري إيثيل ألومينيوم triethylaluminium, تري ميثيل ألومينيوم trimethylaluminium وتري-أيزو ببيوتيل ألومينيوم tri-isobutylaluminium على نحو خاص.

٥ يعتمد مقدار استخدام المادة المنشطة على المحفز المحدد ومادة منشطة. نمطياً يتم استخدام بحيث يكون تري إيثيل ألومينيوم في مقدار بحيث تكون النسبة المولارية لألومينيوم إلى الفلز الانتقالي, مثل ألومينيوم/ تيتانيوم (Al/Ti) Aluminum/Titanium, من ١ إلى ١٠٠٠, يفضل من ٣ إلى ١٠٠ وعلى نحو خاص من حوالي ٥ إلى حوالي ٣٠ مول / مول .
البلمرة القبلية

١٠ قد تسبق خطوات البلمرة خطوة البلمرة القبلية. يتمثل الغرض من البلمرة القبلية في بلمرة مقدار صغير من البوليمر إلى المحفز في درجة حرارة منخفضة و/أو تركيز مونمر منخفض. بواسطة البلمرة القبلية يكون من الممكن تحسين أداء المحفز في الملاط slurry و/أو تعديل خصائص البوليمر النهائي. يتم إجراء خطوة البلمرة القبلية في الملاط.
هكذا, يمكن إجراء خطوة البلمرة القبلية في مفاعل بدورة. يتم إجراء البلمرة القبلية بعد ذلك على نحو مفضل في مادة مخففة خاملة inert diluent, نمطياً مادة مخففة هيدروكربون hydrocarbon مثل الميثان methane, الإيثان ethane, البروبان propane, n-بيوتان n-butane, أيزو بيوتان isobutane, بنتانات pentanes, هكسانات hexanes, هبتانات heptanes, أوكتانات octanes, إلخ, أو خلائط mixtures منها. على نحو مفضل تكون المادة المخففة هيدروكربون منخفض درجة الغليان low-boiling يشتمل على من ١ إلى ٤ ذرات كربون أو خليط من الهيدروكربونات المذكورة. ٢٠

تتراوح درجة الحرارة في خطوة البلمرة القبلية نمطياً من ٠ إلى ١٠٠ درجة مئوية, يفضل من ٢٠ إلى ٩٥ درجة مئوية ويفضل أكثر من ٤٠ إلى ٧٠ درجة مئوية.
لا يكون الضغط حرجاً ويتراوح نمطياً من ١ إلى ١٥٠ بار, يفضل من ١٠ إلى ١٠٠ بار.

تكون كمية المونمر نمطياً بحيث تتم بلمرة من حوالي ١, ٠ إلى ١٠٠٠ جرام من المونمر لكل واحد جرام من مكون المحفز الصلب في خطوة البلمرة القبلية. كما يدرك الشخص الماهر في المجال, لا تحتوي جسيمات المحفز المستخلصة من مفاعل البلمرة القبلية المتواصلة على نفس المقدار من

البوليمر القلبي. بدلاً من ذلك، يحتوي كل جسيم على المقدار المميز له الخاص الذي يعتمد على زمن المكث residence time لذلك الجسيم في مُفاعل البلمرة القبلية. نظراً لأن بعض الجسيمات تظل في المفاعل لزمن طويل نسبياً وبعضها لزمن قصير نسبياً، بعد ذلك أيضاً تكون كمية البوليمر القلبي prepolymer على الجسيمات المختلفة مختلفة وبعض الجسيمات الفردية يمكن أن تحتوي على مقدار من البوليمر القلبي الذي يكون خارج الحدود السابقة. ومع ذلك، يكون متوسط مقدار البوليمر القلبي على المحفز نمطياً في نطاق القيود المحددة سابقاً.

يمكن التحكم في الوزن الجزيئي للبوليمر القلبي بواسطة هيدروجين طبقاً لما هو معروف في المجال. علاوة على ما سبق، يمكن استخدام مادة الإضافة المضادة للتخمد antistatic additive لمنع التصاق الجسيمات ببعضها البعض أو بجدران المفاعل، وفقاً لما تم الكشف عنه في ١٠ ٣/٩٦ ١٩٥٠.٣٢٤٢٠.

تكون مكونات المحفز على نحو مُفضل مدخلة جميعها في خطوة البلمرة القبلية عندما تكون خطوة البلمرة القبلية موجودة. ومع ذلك، حيث يمكن التغذية بمكون المحفز الصلب والمحفز المشترك على حدة يكون من الممكن إدخال جزء فقط من المحفز المشترك cocatalyst في مرحلة البلمرة القبلية والجزء المتبقي في مراحل البلمرة التالية. في مثل هذه الحالات أيضاً يكون من الضروري إدخال المحفز المشترك الكثير المذكور في مرحلة البلمرة القبلية بحيث يتم الحصول على تفاعل بلمرة ١٥ كافي فيها.

مرحلة البلمرة الأولى

في مرحلة البلمرة الأولى يتم إنتاج بوليمر متجانس أو مشترك أول من الإيثيلين. يتم هذا بواسطة إدخال بلمرة المحفز، اختياريًا من خلال مرحلة البلمرة القبلية وفقاً لما تم الكشف عنه عاليه، في ٢٠ مرحلة البلمرة الأولى إضافة إلى الإيثيلين المونمر.

البوليمر المتجانس أو المشترك الأول من الإيثيلين على نحو مُفضل يكون له معدل تدفق منصهر MFR21 يتراوح من ٠,٠١ إلى ١ جم/ ١٠ دقائق، يفضل أكثر من ٠,١ إلى ١ جم/ ١٠ دقائق، والأفضل من ٠,١ إلى ٠,٧ جم/ ١٠ دقائق. نمطياً، يمكن استخدام قيمة MFR21/MFR2 في نطاق مدى يتراوح من ٤٠ إلى ١٠٠، مثل ٧٠، للبوليمر النمطي المنتج في مرحلة البلمرة الأولى.

٢٥ في نموذج مُفضل بديل من الاختراع يتسم البوليمر المتجانس أو المشترك الأول من الإيثيلين بالوزن الجزيئي العالي المذكور بحيث يكون معدل تدفق المصهور منخفض على نحو متعذر

قياسه. في مثل هذه الحالة لا يخرج عملياً أي بوليمر من مؤشر المصهور melt indexer أثناء زمن القياس تحت ٢١,٦ كجم حمل. بعد ذلك يتم أخذ معدل تدفق المصهور MFR21 بقيمة صفر جم/ ١٠ دقائق.

يتم إجراء مرحلة البلمرة الأولى على نحو مُفضل في صورة ملاط بلمرة. عادة ما تحدث بلمرة الملاق في مادة مخففة خاملة، نمطياً مادة مخففة هيدروكربون مثل الميثان، الإيثان، البروبان، -n- بيوتان، أيزوبيوتان، بنتانات، هكسانات، هبتانات، أوكتانات إلخ، أو خلائط منها. على نحو مُفضل تكون المادة المخففة هيدروكربون منخفض درجة الغليان يضم ما يتراوح من ١ إلى ٤ ذرات كربون أو خليط من الهيدروكربونات المذكورة. يكون المخفف المفضل على نحو خاص البروبان، من الممكن أن يحتوي على مقدار ضئيل من الميثان، الإيثان و/أو بيوتان.

١٠ قد يتراوح محتوى الإيثيلين في الطور المائع للملاق من ٠,٢ إلى حوالي ٥٠ ٪ بالمول، يفضل من حوالي ٠,٥ إلى حوالي ٢٠ ٪ بالمول وعلى نحو خاص من حوالي ٠,٥ إلى حوالي ١٥ ٪ بالمول. عند إجراء البلمرة كعملية متواصلة في مفاعل بدورة يكون لمدى يتراوح من ٠,٥ إلى ١٠، يفضل من ٠,٥ إلى ٦ ٪ بالمول نتائج جيدة. تتمثل فائدة توافر تركيز إيثيلين مرتفع في زيادة إنتاجية المحفز بيد أن العيب يتمثل في حاجة المزيد من الإيثيلين بعد ذلك إلى إعادة تدويره عما إذا كان التركيز أقل. ١٥

درجة الحرارة في مرحلة البلمرة الأولى تتراوح نمطياً من ٣٠ إلى ٧٠ درجة مئوية، يفضل من ٤٠ إلى ٧٠ درجة مئوية. يتراوح الضغط من ١ إلى ١٥٠ بار، يفضل من ١٠ إلى ١٠٠ بار.

قد يتم إجراء بلمرة الملاق في أي مفاعل معروف مُستخدم في بلمرة الملاق. تشتمل المفاعلات المذكورة على مفاعل بخزان تقليب متواصل continuous stirred tank reactor ومفاعل بدورة.

٢٠ يفضل على نحو خاص إجراء البلمرة في مفاعل حلقة. في المفاعلات المذكورة يتم تدوير الملاق بسرعة velocity كبيرة بطول ماسورة pipe مغلقة باستخدام مضخة تدوير circulation pump.

تكون مفاعلات بدورة معروفة بشكل عام في المجال والأمثلة الخاصة بها متوفرة، على سبيل المثال، في ٤٥٨٢٨١٦، و٣٤٠٥١٠٩، و٣٣٢٤٠٩٣، و٤٧٩١٨٦، و٥٣٩١٦٥٤.

قد يتم سحب الملاق من المفاعل إما على نحو متواصل أو على نحو متقطع. تتمثل الطريقة

٢٥ المفضلة للسحب المتقطع في استخدام أرجل ترسيب settling legs حيث يتم السماح بتركيز

الملاق قبل سحب دفعة من الملاق المركز من المفاعل. يتم الكشف عن استخدام أرجل ترسيب،

من بين أمور أخرى، في ٣٣٧٤٢١١، ٣٢٤٢١٥٠ و ١٣١٠٢٩٥. يتم الكشف عن السحب المتواصل، من بين أمور أخرى، في ٨٩١٩٩٠، ١٤١٥٩٩٩، ١٥٩١٤٦٠ و ٠٢٥٦٤٠/٢٠٠٧. يتم دمج السحب المتواصل على نحو مفيد مع طريقة التركيز المناسبة، وفقاً لما تم الكشف عنه في ١٣١٠٢٩٥ و ١٥٩١٤٦٠. يفضل سحب الملاط من مرحلة البلمرة الأولى على نحو متواصل.

٥ لا يتم تقديم الهيدروجين نمطياً في مرحلة البلمرة الأولى. ومع ذلك، في بعض الحالات قد تتواجد الحاجة إلى تغذية تيار stream ضئيل من الهيدروجين في مرحلة البلمرة الأولى للتحكم في الوزن الجزيئي للبولىمير وفقاً للمعروف في المجال. إذا تم استخدام الهيدروجين بعد ذلك يجب ألا تتجاوز النسبة المولارية للهيدروجين إلى الإيثيلين ١٠ مول / كيلو مول (أو مول / ١٠٠٠ مول) وعلى نحو مفضل ليس أكثر من ٥ مول / كيلو مول.

١٠ يكون من الممكن توفير تيار تغذية مقدار ضئيل من المونمر المشترك في مرحلة البلمرة الأولى. يكون المونومر المشترك، في حالة استخدامه، ألفا-أولفين يشتمل على من ٤ إلى ١٠ ذرات كربون. النسبة المولارية للمونومر المشترك إلى الإيثيلين لا تكون أعلى من ١٠٠ مول / كيلو مول، على نحو مفضل لا تكون أعلى من ٥٠ مول / كيلو مول وعلى نحو مفضل أكثر كذلك لا تكون أعلى من ٣٠ مول / كيلو مول. في أكثر نموذج مفضل من الاختراع لا يتم تقديم المونمر المشترك في مرحلة البلمرة الأولى والبولىمير المتجانس أو المشترك الأول من الإيثيلين يكون البولىمير المتجانس الأول من الإيثيلين.

مرحلة البلمرة الثانية

في مرحلة البلمرة الثانية، يشتمل خليط بولىمير أول على البولىمير المتجانس أو المشترك الأول من الإيثيلين ويتكون بولىمير متجانس ثاني من الإيثيلين. يتم إجراء هذا بواسطة تقديم جسيمات البولىمير المتجانس أو المشترك الأول، التي تحتوي على المحفز النشط المشتت فيها، إضافة إلى الإيثيلين الإضافي في مرحلة البلمرة الثانية. يتم تقديم الهيدروجين للتحكم في الوزن الجزيئي. وينتج عن هذا تشكيل البولىمير المتجانس الثاني لجسيمات تحتوي على البولىمير المتجانس أو المشترك الأول.

٢٠ يتراوح معدل تدفق المصهور MFR2 لخليط بولىمير أول من ١٠ إلى ٢٥٠ جم / ١٠ دقائق، يفضل من ٥ إلى ١٥٠ جم / ١٠ دقائق، والأفضل من ١٠ إلى ١٠٠ جم / ١٠ دقائق. يكون MFR2 لخليط بولىمير أول أعلى من MFR2 للبولىمير المتجانس أو المشترك الأول.

٢٥ كما يدرك الشخص المتمرس جيداً في المجال، يتعذر قياس معدل تدفق المصهور للبولىمير

المتجانس الثاني من الإيثيلين نظراً لعدم تواجد البوليمر المتجانس الثاني أبداً بمفرده isolation. ومن المشكوك فيه أيضاً إمكانية استخدام قاعدة خلط mixing rule لحساب معدل تدفق المصهور، لأنه لا توجد قاعدة خلط مثبتة داخل قيم مدة الانفصال split ونسبة تدفق المصهور الخاصة. ومع ذلك، عند إنتاج البوليمر المتجانس الثاني في مرحلة البلمرة الثانية فمن المفيد ضبط نسبة الهيدروجين إلى الإيثيلين داخل الطور المائع على القيم المذكورة التي ستنتج بوليمر متجانس له معدل تدفق مصهور يتراوح من حوالي ١٠٠ إلى ٢٠٠٠ جم/ ١٠ دقائق، على نحو مفضل من حوالي ٣٠٠ إلى ١٠٠٠ جم/ ١٠ دقائق في بلمرة المرحلة الواحدة مع المحفز الفعلي.

تكون كثافة خليط بوليمر أول نمطياً أعلى من ٩٦٥ كجم/م^٣ ويفضل من ٩٦٨ إلى ٩٧٨ كجم/م^٣، يفضل أكثر من ٩٧٠ إلى ٩٧٨ كجم/م^٣. كما يدرك الشخص المتمرس في المجال يتعذر التحكم في كثافة خليط بوليمر أول في حالة أن كل من البوليمر المتجانس الأول والبوليمر المتجانس الثاني يكون بوليمر إيثيلين متجانس. ومن ثم يتم تعيين كثافة خليط بوليمر أول بواسطة مؤشرات الانصهار melt indices للبوليمرات المتجانسة الأولى والثانية والنسب النسبية relative proportions للبوليمرات المتجانسة المذكورة.

علاوة على ما سبق، يتعذر قياس كثافة البوليمر المتجانس الثاني لتعذر عزل البوليمر المتجانس الثاني من خليط بوليمر أول. ومع ذلك، يتعذر تقدير كثافة البوليمر المتجانس الثاني من قيم كثافة خليط بوليمر أول والبوليمر المتجانس أو المشترك الأول باستخدام المعادلة :

$$\rho_b = w_1 \cdot \rho_1 + w_2 \cdot \rho_2 \quad (eq. 1)$$

حيث ρ تكون الكثافة بالكجم/م^٣، w تكون جزء وزن weight fraction المكون في الخليط والحروف السفلية b، ١ و ٢ تشير إلى الخليط الكلي (=خليط بوليمر أول)، المكون ١ (=متجانس أول أو البوليمر المشترك) والمكون ٢ (=البوليمر المتجانس الثاني)، على التوالي.

يتم إجراء البلمرة في مرحلة البلمرة الثانية على نحو مفيد كبلمرة الملاط عند درجة حرارة تتراوح من ٥٠ إلى ١١٥ درجة مئوية، يفضل من ٩٠ إلى ١٠٥ درجة مئوية. يتراوح الضغط من ١ إلى ١٥٠ بار، يفضل من ٥٠ إلى ١٠٠ بار. علاوة على ما سبق، يفضل إجراء البلمرة أعلى من درجة الحرارة والضغط الحرج لخليط المائع. توصف العملية المذكورة في ٥٣٩١٦٥٤. في العملية المذكورة تتراوح درجة الحرارة نمطياً من ٨٥ إلى ١١٠ درجة مئوية، يفضل من ٩٠ إلى ١٠٥ درجة مئوية ويتراوح الضغط من ٤٠ إلى ١٥٠ بار، يفضل من ٥٠ إلى ١٠٠ بار.

يتم ضبط تيار التغذية بالهيدروجين لتحقيق معدل تدفق مصهور (أو وزن جزئي) لخليط بوليمر أول. على نحو مناسب، يتم التحكم في تيار التغذية بالهيدروجين للحفاظ على نسبة مولارية ثابتة هيدروجين إلى الإيثيلين في خليط التفاعل. تعتمد النسبة الفعلية على المحفز وكذلك نوع البلمرة. تم الحصول على نتائج جيدة في بلمرة الملاط أعلى من درجة الحرارة والضغط الحرج لخليط المائع بواسطة الحفاظ على النسبة ضمن مدى يتراوح من ٢٠٠ إلى ١٠٠٠ مول / كيلو مول، يفضل من ٣٠٠ إلى ٨٠٠ مول / كيلو مول.

يفضل، إجراء مرحلة البلمرة الثانية في مفاعل بدورة بطريقة مشابهة للموصوف لمرحلة البلمرة الأولى باستثناء ما ورد خلاف ذلك أعلاه.

يشتمل خليط بوليمر أول على من ٢ إلى ٢٠ ٪ بالوزن من البوليمر المتجانس أو المشترك الأول ومن ٨٠ إلى ٩٨ ٪ بالوزن من البوليمر المتجانس الثاني. يفضل، أن يشتمل خليط بوليمر أول على من ٣ إلى ٣٠ ٪ بالوزن من البوليمر المتجانس أو المشترك الأول ومن ٧٠ إلى ٩٧ ٪ بالوزن البوليمر المتجانس الثاني. والأفضل، أن يشتمل خليط بوليمر أول على من ٤ إلى ١٨ ٪ بالوزن البوليمر المتجانس أو المشترك الأول ومن ٨٢ إلى ٩٦ ٪ بالوزن البوليمر المتجانس الثاني.

مرحلة البلمرة الثالثة

في مرحلة البلمرة الثالثة، يتكون خليط بوليمر ثانٍ يضم خليط بوليمر أول وبوليمر مشترك ثالث من الإيثيلين. يتم إجراء هذا بواسطة تقديم جسيمات خليط بوليمر أول، التي تحتوي على المحفز النشط المشتت فيها، إضافة إلى الإيثيلين الإضافي والمونمر المشترك إلى مرحلة البلمرة الثالثة. يمكن تقديم الهيدروجين للتحكم في الوزن الجزيئي. وبهذا يتم دفع البوليمر المشترك الثالث إلى تكوين الجسيمات التي تحتوي على خليط بوليمر أول.

يتراوح معدل تدفق المصهور MFR21 لخليط البوليمر المشترك الثاني من ١ إلى ٥٠ جم / ١٠ دقائق، يفضل من ٢ إلى ٥٠ جم / ١٠ دقائق، والأفضل من ٣ إلى ٣٠ جم / ١٠ دقائق. يكون معدل تدفق المصهور لخليط البوليمر المشترك الثاني أقل من مؤشر انصهار خليط بوليمر أول.

وفقاً لما تم شرحه سابقاً لخليط بوليمر أول، يتعذر قياس MFR21 للبوليمر المشترك الثالث من الإيثيلين لتعذر فصل البوليمر المشترك الثالث من خليط بوليمر ثانٍ. ومع ذلك، يمكن حساب

MFR21 للبوليمر المشترك الثالث من الإيثيلين باستخدام ما يسمى معادلة Hagström

(Hagström, The Polymer Processing Society, Europe/Africa Region Meeting,)

(Gothenburg, Sweden, August 19-21, 1997).

$$MI_b = \left(w \cdot MI_1^{-\frac{w-b}{a}} + (1-w) \cdot MI_2^{-\frac{w-b}{a}} \right)^{-a \cdot w^b} \quad (eq. 2)$$

وفقاً للمقترح بواسطة Hagström, $a = 10,4$ و $b = 0,5$ لـ MFR21. علاوة على ما سبق، ما لم تكن المعلومات التجريبية الأخرى المتاحة، يمكن اعتبار أن MFR21/MFR2 لمكون بوليمر واحد يكون ٣٠. علاوة على ما سبق، w تكون جزء وزن مكون البوليمر يشتمل على نسبة تدفق مصهور أعلى. يمكن اعتبار خليط بوليمر أول هكذا المكون ١ والبوليمر المشترك الثالث كالمكون ٢. يمكن التوصل إلى MFR21 للبوليمر المشترك الثالث (MI2) بعد ذلك من المعادلة ١ عندما يكون MFR21 لخليط بوليمر أول (MI1) وخليط بوليمر ثانٍ (MIb) معروفاً.

يتعذر قياس كثافة البوليمر المشترك الثالث مباشرة. ومع ذلك، باستخدام قاعدة الخلط القياسية للمعادلة ١ السابقة يمكن حسابها من قيم كثافة خليط بوليمر ثانٍ وخليط بوليمر أول. بعد ذلك تشير الحروف السفلية b , ١ و ٢ إلى الخليط الكلي (=خليط بوليمر ثانٍ)، المكون ١ (=خليط بوليمر أول) والمكون ٢ (=البوليمر المشترك الثالث)، على التوالي.

يتم ضبط تيار التغذية بالهيدروجين لتحقيق معدل تدفق مصهور مطلوب (أو وزن جزئي) لخليط بوليمر ثانٍ. على نحو مناسب يتم التحكم في تيار التغذية بالهيدروجين للحفاظ على نسبة ثابتة هيدروجين إلى الإيثيلين في خليط التفاعل reaction mixture. تعتمد النسبة الفعلية على المحفز وكذلك نوع البلمرة. تم الحصول على نتائج جيدة في بلمرة طور الغاز بواسطة الحفاظ على النسبة ضمن مدى يتراوح من ٢ إلى ١٠٠ مول / كيلو مول، يفضل من ٥ إلى ٥٠ مول / كيلو مول.

يتم انتقاء المونومر المشترك من الإيثيلين وألفا-أولفينات التي تحتوي على ٤ إلى ١٠ ذرات كربون وخلائطها. يتم التحكم في محتوى المونومر المشترك للحصول على الكثافة المطلوبة لخليط بوليمر ثانٍ. نمطياً يكون لخليط بوليمر ثانٍ كثافة تتراوح من ٩٣٥ إلى ٩٦٠ كجم/م^٣، يفضل من ٩٤٠ إلى ٩٥٥ كجم/م^٣ ويفضل أكثر من ٩٤٥ إلى ٩٥٥ كجم/م^٣.

يتم تقديم المونومر المشترك نمطياً للحفاظ على نسبة ثابتة المونومر المشترك إلى الإيثيلين في خليط التفاعل. تعتمد نسبة المونومر المشترك إلى الإيثيلين المطلوبة لإنتاج البوليمر بالكثافة المطلوبة، من بين أمور أخرى، على نوع المونومر المشترك ونوع المحفز. باستخدام ١-هكسين 1-hexene كالمونومر المشترك تم التوصل إلى نتائج جيدة في بلمرة طور الغاز بنسبة مولارية ١-هكسين إلى الإيثيلين تتراوح من ٠,١ إلى ٢٠٠ مول / كيلو مول، يفضل من ٠,١ إلى ٢٠ مول / كيلو مول.

على نحو مفضل يتم إجراء مرحلة البلمرة الثالثة كبلمرة طور الغاز بطبقة مميعة. في مفاعل طور الغاز بطبقة مميعة تتم بلمرة الأولفين في وجود محفز البلمرة في تيار غاز يتحرك نحو الأعلى. يحتوي المفاعل نمطياً على طبقة مميعة تشتمل على جسيمات البوليمر النامية التي تحتوي على المحفز النشط الذي يوجد أعلى شبكة التميع fluidization grid.

٥ يتم تميع طبقة البوليمر بمساعدة غاز التميع fluidization gas الذي يشتمل على مونمر أولفين olefin monomer, المونمر المشترك النهائي, عوامل التحكم في نمو السلسلة النهائية chain growth controllers أو عوامل نقل السلسلة chain transfer agents, مثل هيدروجين, والغاز الخامل النهائي. يتم تقديم غاز التميع إلى غرفة المدخل inlet chamber في قاع المفاعل. لضمان توزيع تدفق الغاز على نحو متجانس فوق مساحة سطح المقطع العرضي cross-sectional surface area لغرفة المدخل يمكن تزويد ماسورة المدخل بعنصر مقسم للتدفق وفقاً للمعروف في المجال, على سبيل المثال ٤٩٣٣١٤٩، ٦٨٤٨٧١. قد تتم إضافة واحد أو أكثر من المكونات سالفة الذكر على نحو متواصل إلى غاز التميع لتعويض قيم الفقد الناتجة, من بين أمور أخرى, بواسطة التفاعل أو سحب المنتج.

١٥ يتم بشكل تقليدي تمرير تدفق الغاز من غرفة الدخول لأعلى خلال شبكة تميع إلى الطبقة المميعة. الغرض من شبكة التميع هو تقسيم تدفق الغاز بشكل متساو خلال مساحة مقطع الطبقة. في بعض الأحيان يمكن وضع الشبكة بحيث تنشئ تيار غاز يمسح بامتداد جدران المفاعل, كما تم الكشف عنه في ٢٠٠٥/٠٨٧٣٦١. تم الكشف عن أنواع أخرى من شبيكات التميع في Geldart ٤٥٧٨٨٧٩، ٦٠٠٤١٤، ٧٢١٧٩٨ ضمن أشياء أخرى. تم إعطاء استعراض شامل في Geldart and Bayens: The Design of Distributors for Gas-fluidized Beds, Powder Technology, Vol. 42, 1985 ٢٠.

يمر غاز التميع خلال الطبقة المميعة. يجب أن تكون السرعة السطحية superficial velocity لغاز التميع أكبر من أدنى سرعة تميع للجسيمات الموجودة في الطبقة المميعة، وإلا لن يحدث تميع. من ناحية أخرى، يجب أن تكون سرعة الغاز أقل من سرعة بدء النقل بالهواء pneumatic transport ، وإلا سوف يتم سحب الطبقة بالكامل مع غاز التميع. يمكن حساب أدنى سرعة تميع وسرعة بدء onset velocity النقل بالهواء عندما تكون خصائص الجسيمات معروفة باستخدام أسلوب هندسي شائع. تم إعطاء استعراض شامل، من بين أشياء أخرى في (Geldart: Gas ٢٥

(Fluidization Technology, J. Wiley & Sons, 1986).

عند تلامس غاز التميع مع الطبقة المحتوية على المحفز النشط، فإن المكونات المتفاعلة من الغاز، مثل المونومرات وعوامل نقل السلسلة، ستتفاعل في وجود المحفز لإنتاج منتج البوليمر. في نفس الوقت يتم تسخين الغاز بواسطة حرارة التفاعل.

٥ تتم إزالة غاز التميع غير المتفاعل من أعلى المفاعل، وضغطه وتبريده في مبادل حراري heat exchanger لإزالة حرارة التفاعل. يتم تبريد الغاز إلى درجة حرارة أقل من تلك للطبقة لمنع التسخين الزائد لها بسبب التفاعل. يمكن تبريد الغاز إلى درجة حرارة بحيث يتكثف جزء منه. عندما تدخل القطرات السائلة إلى منطقة التفاعل فإنها تتبخر. بعد ذلك تساهم حرارة التبخر vapourisation heat في إزالة حرارة التفاعل. هذا النوع من التشغيل يسمى الوضع المكثف condensed mode وتم الكشف عن أنواع مختلفة منه، من بين أشياء أخرى في ٢٠٠٧/٠٢٥٦٤٠، ٤٥٤٣٣٩٩ ، ٦٩٩٢١٣ ، ٩٤١٢٥٤٩٥ . يمكن أيضاً إضافة عوامل مكثفة إلى تيار غاز إعادة التدوير recycle gas stream، كما تم الكشف عنه في ٣٠٠٠ EP. العوامل المكثفة عبارة عن مكونات غير قابلة للبلمرة non-polymerizable مثل بروبان، n- بنتان، أيزو بنتان، n- بيوتان، أو أيزو بيوتان، والتي تتكثف جزئياً على الأقل في المبرد .

١٥ يتم ضغط الغاز بعد ذلك وإعادة تدويره إلى غرفة المدخل في المفاعل. قبل الدخول إلى المفاعل يتم تقديم مواد متفاعلة جديدة fresh reactants إلى تيار غاز التميع لتعويض الفقد الناجم عن التفاعل وسحب المنتج. من المعروف بشكل عام تحليل تركيبة غاز التميع وتقديم مكونات الغاز للحفاظ على ثبات التركيبة. تتحدد التركيبة الفعلية بواسطة الخصائص المطلوبة للمنتج والمحفز المستخدم في البلمرة .

٢٠ يمكن إدخال المحفز إلى المفاعل بطرق مختلفة، إما بشكل مستمر أو بشكل متقطع. كشفت من بين أشياء أخرى ٠٥٨٤٥/٠١ و ٤٩٩٧٥٩ عن تلك الطرق. عندما يكون مفاعل الطور الغازي جزءاً من سلسلة متفاعلات فإنه عادة ما يتم تشتيت المحفز داخل جسيمات البوليمر من مرحلة البلمرة السابقة. يمكن إدخال جسيمات البوليمر في مفاعل الطور الغازي كما تم الكشف عنه في ١٤١٥٩٩٩ ، ٢٦٢٥٨/٠٠ .

٢٥ قد يتم سحب المنتج البوليمري من مفاعل طور الغاز إما على نحو متواصل أو على نحو متقطع. يمكن استخدام توليفات من هذه الطرق أيضاً. يتم الكشف عن السحب المتواصل، من بين أمور

أخرى، في ٢٩٤٥٢/٠٠. يتم الكشف عن السحب المتقطع، من بين أمور أخرى، في ٤٦٢١٩٥٢، ١٨٨١٢٥، ٢٥٠١٦٩، ٥٧٩٤٢٦.

قد يشتمل الجزء العلوي من مُفاعل طور الغاز على ما يسمى منطقة فك التشيق disengagement zone. في المنطقة المذكورة يزيد قطر المفاعل لخفض سرعة الغاز والسماح باستقرار الجسيمات المحمولة من الطبقة مع غاز التميع في الطبقة مرة أخرى.

قد تتم مراقبة مستوى الطبقة bed level بواسطة تقنيات مختلفة معروفة في المجال. على سبيل المثال، يمكن تسجيل فرق الضغط بين قاع المفاعل وارتفاع محدد للطبقة فوق إجمالي طول المفاعل وقد يتم حساب مستوى الطبقة بناءً على قيم فرق الضغط. ينتج عن الحساب المذكور مستوى متوسط الوقت time-averaged level. يمكن أيضاً استخدام مُستشعرات بالموجات فوق الصوتية ultrasonic sensors أو مُستشعرات نشطة إشعاعياً radioactive sensors. باستخدام هذه الطرق يمكن الحصول على مستويات لحظية instantaneous levels، والتي بالطبع يمكن الحصول على متوسطها بعد ذلك على مر الزمن للحصول على متوسط مستوى الطبقة الزمني.

يمكن تقديم أيضاً عامل مضاد للثبات إلى مُفاعل طور الغاز حسب الحاجة. تم الكشف عن العوامل المضادة للثبات والطرق المناسبة في، من بين أمور أخرى، ٥٠٢٦٧٩٥، ٤٨٠٣٢٥١، ٤٥٣٢٣١١، ٤٨٥٥٣٧٠، ٥٦٠٠٣٥. وهي في المعتاد مركبات قطبية وتضم، من بين أمور أخرى، الماء، والكيتونات ketones، والألدهيدات aldehydes والكحول.

قد يضم المفاعل أيضاً وسيلة تقليب ميكانيكية mechanical agitator لتسهيل على نحو إضافي الخلط داخل طبقة مميعة. تم الكشف عن مثال للتصميم المناسب لوسيلة التقليب agitator design في ٧٠٧٥١٣.

نمطياً يتم تشغيل مُفاعل بلمرة طبقة مميعة في درجة حرارة ضمن مدى يتراوح من ٥٠ إلى ١٠٠ درجة مئوية، يفضل من ٦٥ إلى ٩٠ درجة مئوية. يتراوح الضغط على نحو مناسب من ١٠ إلى ٤٠ بار، يفضل من ١٥ إلى ٣٠ بار.

يشتمل خليط الإيثيلين البوليمر الثاني على من ٤٠ إلى ٦٠ % بالوزن، يفضل من ٤٥ إلى ٥٥ % بالوزن من خليط البوليمر الإيثيلين الأول، ومن ٤٠ إلى ٦٠ % بالوزن، على نحو مُفضل ٤٥ إلى ٥٥ % بالوزن من البوليمر المشترك الثالث من الإيثيلين.

يشتمل خليط بوليمر ثانٍ على نحو مُفضل على من ٤٥ إلى ٦٠ % بالوزن، يفضل أكثر من ٤٨

إلى ٥٥ ٪ بالوزن من خليط بوليمر أول، ومن ٤٠ إلى ٥٥ ٪ بالوزن، يفضل أكثر من ٤٥ إلى ٥٢ ٪ بالوزن من البوليمر المشترك الثالث من الإيثيلين.

البثق Extrusion

عند إزالة البوليمر من مُفاعل البلمرة يتم تعريضه إلى خطوات العملية لإزالة الهيدروكربونات المتبقية من البوليمر. تكون العمليات المذكورة معروفة جيداً في المجال وقد تضم خطوات خفض الضغط pressure reduction، خطوات التطهير purging، خطوات النزع stripping، خطوات الاستخلاص extraction وهكذا. أيضاً تكون توليفات من الخطوات المختلفة ممكنة.

طبقاً لعملية مفضلة تتم إزالة جزء من الهيدروكربونات من مسحوق البوليمر بواسطة خفض الضغط. يتلامس المسحوق بعد ذلك مع التيار عند درجة حرارة تتراوح من ٩٠ إلى ١١٠ درجة مئوية لمدة زمنية تتراوح من ١٠ دقائق إلى ٣ ساعات. بعد ذلك يتم تطهير المسحوق بالغاز الخامل، مثل النيتروجين nitrogen، على مدى فترة تتراوح من ١ إلى ٦٠ دقيقة عند درجة حرارة تبلغ من ٢٠ إلى ٨٠ درجة مئوية.

طبقاً لعملية مفضلة أخرى يتم تعريض مسحوق البوليمر إلى تخفيض في الضغط طبقاً لما تم وصفه فيما سبق. لذلك يتم نضحه بغاز خامل، مثل النيتروجين، على مدى فترة زمنية تتراوح من ٢٠ دقيقة إلى ٥ ساعات عند درجة حرارة تبلغ من ٥٠ إلى ٩٠ درجة مئوية. الغاز الخامل يمكن أن تحتوي على ما يتراوح من ٠,٠٠٠١ إلى ٥ ٪، يُفضل من ٠,٠٠١ إلى ١ ٪، بواسطة وزن مكونات لإيقاف تنشيط المحفز المحتوي في البوليمر، مثل البخار.

يتم إجراء خطوات النضح على نحو مُفضل على نحو متواصل في طبقة متحركة مستقرة. يتحرك البوليمر نحو الأسفل في صورة تدفق كتلي plug flow وغاز النضح purge gas، الذي يتم إدخاله إلى أسفل الطبقة، ويتدفق نحو الأعلى.

يتم الكشف عن عمليات مناسبة لإزالة هيدروكربونات من البوليمر في ١٢٧٢٧٧٨ و ٤٧٠٧٧، ٣٧٢٢٣٩، ٦٨٣١٧٦، ٠٨٨١٩٤/٠٢.

بعد إزالة هيدروكربونات البوليمر المتبقية يتم خلطها على نحو مُفضل مع مواد الإضافة وفقاً لما هو معروف جيداً في المجال. تتضمن مواد الإضافة المذكورة مضادات أكسدة antioxidants، مثبتات عملية process stabilizers، معادلات neutralizers، عوامل مزقة lubricating agents، عوامل تنوية nucleating agents، خضابات pigments وما شابه ذلك.

يتم خلط جسيمات البوليمر مع مواد الإضافة ويتم بثقها إلى كريات pellets طبقاً لما هو معروف في المجال. على نحو مفضل يتم استخدام جهاز بثق مزدوج اللولبة بعدد دوار counter-rotating twin screw extruder لخطوة البثق. يتم تصنيع أجهزة البثق extruders المذكورة، على سبيل المثال، بواسطة Kobe و Japan Steel Works. يتم الكشف عن مثال مناسب على أجهزة البثق المذكورة في ١٦٠٠٢٧٦.

فوائد الاختراع

تكون العملية من الاختراع قادرة على إنتاج بوليمرات إيثيلين متعددة الوضع لها توليفة من قابلية تشغيل ممتازة وخصائص ميكانيكية جيدة. علاوة على ما سبق، تسمح العملية من الاختراع بالإنتاج الثابت والسلس للراتنج resin متعدد الأوضاع.

بمزيد من التحديد، تكون البوليمرات مفيدة لإنتاج مواسير لها قابلية تشغيل محسنة ومقاومة resistance محسنة للضغط. تتسم الراتنجات علاوة على ما سبق بعدد وحجم size منخفض من البقع البيضاء مقارنة براتنجات مماثلة من الفن السابق. يتسم مسحوق البوليمر المشكل في العملية من الاختراع الحالي بخواص تداول جيدة. مما يسمح بتشغيل ثابت للعملية.

١٥ وصف الطرق

معدل تدفق المصهور

تم تحديد معدل تدفق المصهور (MFR) طبقاً لمنظمة المعايير الدولية (ISO) 1133 Standards Organization International عند ١٩٠ درجة مئوية. تم إعطاء الحمل الذي تم إجراء القياس تحته في صورة سفلية. هكذا، يكون المعدل تدفق المصهور الذي تتم الإشارة إلى الحمل ٢,١٦ إليه في صورة MFR21. ويتم على نحو مناظر تحديد معدل تدفق المصهور MFR21 عند ١٩٠ درجة مئوية تحت حمل يبلغ ٢١,٦ كجم .

يُفترض في الطلب الحالي أن مؤشر تدفق المصهور يتبع قاعدة الخلط التالية (معادلة ٢):

$$MI_b = \left(w \cdot MI_1^{-\frac{w-b}{a}} + (1-w) \cdot MI_2^{-\frac{w-b}{a}} \right)^{-a \cdot w \cdot b} \quad (eq. 2)$$

حيث $a = ١٠,٤$ و $b = ٠,٥$ ، w تمثل جزء الوزن من المكون الذي له قيمة تدفق المصهور أعلى في الخليط، MI تمثل مؤشر المصهور MFR21 وتشير القيم السفلية b ، ١ و ٢ إلى الخليط، المكون ١ والمكون ٢، على التوالي.

الكثافة

تم قياس كثافة البوليمر طبقاً لمنظمة المعايير الدولية ١١٨٣-٢٠٠٤:١ طريقة A على عينة مقولبة بالانضغاط compression moulded specimen تم تحضيرها طبقاً لمنظمة المعايير الدولية ١٨٧٢-٢ (فبراير ٢٠٠٧) وتم تقديمها في كجم/م^٣.

٥ يفترض أن الكثافة في الطلب الحالي تتبع قاعدة الخلط (معادلة ١):

$$\rho_b = w_1 \cdot \rho_1 + w_2 \cdot \rho_2 \quad (eq. 1)$$

حيث ρ تمثل الكثافة في كجم/م^٣, w تمثل جزء الوزن من المكون في الخليط والقيم السفلية b, ١ و ٢ تشير إلى الخليط الكلي, المكون ١ والمكون ٢, على التوالي.

قابلية تدفق Flowability البوليمر

١٠ تم قياس قابلية تدفق عينات المسحوق بواسطة استخدام قمع صلب steel funnel طبقاً ل ASTM B417. كانت كمية المسحوق المستخدم في الاختبار test ٥٠ جرام. تم بعد ذلك ترك المسحوق لتصريفه بحرية من القمع. تم تسجيل الزمن الذي تم فيه تصريف جميع المسحوق وتم تدوينه في صورة قابلية تدفق.

فعالية المحفز

١٥ تم تحديد فعالية المحفز (بالكجم/(جم-س)) في صورة كمية البوليمر المنتجة في العملية (بالكجم/ساعة) مقسومة على كمية المحفز التي تمت التغذية بها في العملية (بوصة/جم/س) لكل وحدة من زمن المكث في المفاعل (س).

حجم جسيم المحفز

تم قياس حجم الجسيم بواسطة Coulter Counter LS 200 عند درجة حرارة الغرفة مع n-هبتان

٢٠ كوسيط.

الأمثلة

تحضير المحفز

تحضير المعقد:

٨٧ كجم من تولوين toluene تمت إضافتها في المفاعل. بعد ذلك تمت إضافة ٤٥,٥ كجم

٢٥ Bomag A (بيوتيل أوكتيال ماغنيسيوم Butyloctyl magnesium) في هبتان في المفاعل. تم بعد

ذلك إدخال ١٦١ كجم ٩٩,٨ % ٢-إيثيل -١-هكسانول 2-ethyl-1-hexanol في المفاعل بمعدل

تدفق ٢٤-٤٠ كجم/ ساعة . كانت النسبة المولارية بين BOMAG-A و ٢-إيثيل ١-هكسانول ١:١,٨٣.

تحضير مكون المحفز الصلب:

تم شحن ٣٣٠ كجم سيليك (سيليك تم تحميصها calcined silica, Sylopol ® 2100, لها

٥ متوسط حجم جسيم d_{50} يبلغ حوالي ٩ ميكرو متر) وبنتان (٠,١٢ كجم / كجم حامل في مفاعل

تحضير المحفز. بعد ذلك تمت إضافة (EADC) ethyl aluminum dichloride (إيثيل ألومينيوم

ثنائي كلوريد) (٢,٦٦ مول/ كجم سيليك) في المفاعل عند درجة حرارة أدنى من ٤٠ درجة مئوية

أثناء ساعتين واستمر الخلط لمدة ساعة. كانت درجة الحرارة أثناء الخلط ٤٠ - ٥٠ درجة مئوية.

بعد ذلك تمت إضافة معقد ماغنيسيوم (Mg) Magnesium المحضر طبقاً لما تم وصفه فيما سبق

١٠ (٢,٥٦ مول ماغنيسيوم/ كجم سيليك) عند ٥٠ درجة مئوية أثناء ساعتين واستمر الخلط عند ٤٠

- ٥٠ درجة مئوية لمدة ساعة. ٠,٨٤ كجم بنتان/ كجم سيليك تمت إضافتها في المفاعل وتم

تقليب الملاط لمدة ٤ ساعات عند درجة الحرارة تتراوح من ٤٠ - ٥٠ درجة مئوية. في النهاية,

تمت إضافة رابع كلوريد التيتانيوم (Titanium tetrachloride (TiCl₄) (١,٤٧ مول/ كجم سيليك)

أثناء ساعة على الأقل عند ٥٥ درجة مئوية إلى المفاعل. تم تقليب الملاط عند ٥٠ - ٦٠ درجة

١٥ مئوية لمدة خمس ساعات. بعد ذلك تم تجفيف المحفز بواسطة النضح بالنيروجين.

تكون التركيبة المولارية للمحفز الجاهز:

الومينيوم/ ماغنيسيوم/ تيتانيوم (Al/Mg/Ti) = Aluminum/magnesium/Titanium

٠,٨/١,٤/١,٥ (مول/ كجم سيليك).

المثال ١

٢٠ تم تخليق البوليمرات بواسطة استخدام مفاعل بمنضدة مدرجة سعة ٥ لتر bench scale 5 L وباتباع

عملية من ثلاث خطوات.

في مفاعل مقلب سعة ٥ لتر تم إبقاؤه عند درجة حرارة تبلغ ٢٣ درجة مئوية تم إدخال ٦٥٠ جم

من البروبان المخفف وتراي إيثيل ألومينيوم (Tri-Ethyl Aluminum TEA) كمحفز مشترك بحيث

كانت نسبة ١٥. تم بعد ذلك رفع درجة الحرارة إلى ٤٠ درجة مئوية وتمت إضافة ٣٧,٥ مجم من

٢٥ مكون المحفز الصلب تم تحضيره وفقاً لما تم شرحه عاليه مع ٢٠٠ جم من البروبان المخفف,

إضافة إلى ٢٠ جم من الإيثيلين. تم بعد ذلك رفع درجة الحرارة إلى ٥٠ درجة مئوية بعد ذلك تم

إدخال الإيثيلين على نحو متواصل بكمية كبيرة بحيث كان الضغط في المفاعل ٢٢ بار زئبق barg. استمرت البلمرة حتى تم إنتاج ٣٥ جم من البوليمر، بعد ذلك تمت زيادة درجة الحرارة في المفاعل إلى ٨٥ درجة مئوية وتمت إضافة ٥٣ لتر هيدروجين إلى المفاعل. بعد ذلك تمت التغذية بالإيثيلين في المفاعل بحيث كان الضغط في المفاعل ٥٨,٥ بار زئبق. استمرت البلمرة حتى تم إنتاج ٢٣٢,٥ جم من البوليمر. تم بعد ذلك قطع البلمرة بواسطة تهوية هيدروكربونات من المفاعل.

بعد ذلك، تم تضبيب درجة الحرارة بالمفاعل إلى ٨٠ درجة مئوية وتم إدخال في المفاعل ١٩٠ جم من البروبان المخفف، ١,٨ جم ١-هكسين في صورة مونومر مشترك وبعد ذلك كانت التغذية المتواصلة من C6/C2 بمقدار ٤ ٪ بالوزن، ٣ ملي لتر هيدروجين والإيثيلين بحيث كان الضغط في المفاعل ٢٠ بار زئبق. تم إجراء البلمرة حتى تم إنتاج ٢٣٢,٥ جم من البوليمر بعد ذلك تمت إزالة الهيدروكربونات من المفاعل وتم استخلاص المسحوق وتم تجفيفه.

بعد ذلك تم بثق البوليمر إلى كريات بعد إضافة ٢,٥ ٪ أسود الكربون carbon black بواسطة استخدام جهاز بثق دوار مشترك مزدوج اللولبة ZSK-18 twin-screw co-rotating extruder. تم توضيح البيانات في الجدول ١.

١٥ الأمثلة ٢ و ٣

تم تكرار الإجراء الخاص بالمثال ١ غير أنه تم تضبيب مدة مرحلة البلمرة الأولى بحيث تم إنتاج ما يصل إلى ١٢,٥ جم من البوليمر. تم توضيح البيانات في الجدول ١.

المثال المقارن ١

تم تكرار الإجراء الخاص بالمثال ١ فيما عدا أنه لم تكن هناك مرحلة البلمرة الأولى وتمت زيادة درجة الحرارة إلى ٩٥ درجة مئوية بعد إدخال مكونات المحفز مباشرة في مرحلة البلمرة الثانية. تم توضيح البيانات في الجدول ١.

الجدول ١

CEI	٣	٢	١	المثال
٩.٥	٠.٦	٤.٥	٣.٥	فعالية المحفز [Kg PE/g cat/h]
١٥.٠	١١.٠	٠٩.٠	٠٨.٠	MFR ₅

[جم / ١٠ دقائق]				
MFR ₂₁ [جم / ١٠ دقائق]	٦.٤	٣٤.٥	٠.٥	١.٧
MFR ₅ [جم / ١٠ دقائق] مركبة	٠.٨.٠	١.٠	١٤.٠	٢.٠
MFR ₂₁ [جم / ١٠ دقائق] مركبة	٦.٤	٠.٦	٣.٦	٥.٩
FRR مركبة	٥٨	٦٠	٤٥	٤٧
١-المحتوى من الهكسين، [% بالوزن]	٨.٠	٩.٠	٨.٠	٠.١
الكثافة [كجم/م ^٣]	٩٥١	٩٥٢	٩٥١	٩٥٢
التقسيم الأول/ الثاني/ الثالث	٤٧/٤٦/٧	٤٨/٤٧/٥	٤٩/٥.٤٨/٥.٢	٤٩/٥١/٠

الأمثلة ٤ و ٥

تم تكرار الإجراء الخاص بالمثال ١ فيما عدا أنه تم تغيير مكون المحفز الصلب إلى محفز متوفر تجارياً Lynx 200 من BASF, وكان الضغط في المفاعل في خطوة البلمرة الأولى ٢,٣ بار زئبق, وتم تضبيب درجة الحرارة بالمفاعل في خطوة البلمرة الثانية إلى ٩٥ درجة مئوية, وكانت درجة الحرارة بالمفاعل في خطوة البلمرة الثالثة ٨٥ درجة مئوية, وبلغت التغذية المتواصلة بـ C6/C2 ٧,٥ % بالوزن. بعد ذلك تم بثق البوليمر إلى كريات بعد إضافة ٢,٥ % أسود الكربون بواسطة استخدام جهاز بثق دوار مشترك مزدوج اللولبة ZSK-18. تم توضيح البيانات في الجدول ٢.

المثال المقارن ٢

تم تكرار الإجراء الخاص ب المثال المقارن ١ فيما عدا أنه تم تغيير مكون المحفز الصلب إلى محفز متوفر تجارياً Lynx 200 من BASF وتم تضبيب درجة الحرارة بالمفاعل في خطوة البلمرة الثانية إلى ٩٥ درجة مئوية, وكانت درجة الحرارة بالمفاعل في خطوة البلمرة الثالثة ٨٥ درجة

مئوية وبلغت التغذية المتواصلة بـ C6/C2 ٧,٥ ٪ بالوزن وتمت التغذية بـ ٢٥٠ ملي لتر هيدروجين بحيث كان الضغط في المفاعل ٢٠,٦ بار زئبق. بعد ذلك تم بثق البوليمر إلى كريات بعد إضافة ٢,٥ ٪ أسود الكربون بواسطة استخدام جهاز بثق دوار مشترك مزدوج اللولبة ZSK-18. تم توضيح البيانات في الجدول ٢.

٥ الجدول ٢

المثال	٤	٥	CE2
فعالية المحفز [Kg PE/g cat/h]	١٥	١٥	١٩
MFR ₅ [جم / ١٠ دقائق]	٠,٩	١٣,٠	٣١,٠
MFR ₂₁ [جم / ١٠ دقائق]	٠,٥	٧,٧	١٣
MFR ₅ [جم / ١٠ دقائق] مركبة	٠,٧	٠,٧	٣١,٠
MFR ₂₁ [جم / ١٠ دقائق] مركبة	٩,٣	٢,٤	١٣
FRR مركبة	٥٥	٥٩	٤١
١-المحتوى من الهكسين، [٪ بالوزن]	٦,٢	٦,٢	٦,٣
الكثافة (راتنج قاعدي) [كجم/م ^٣]	٩٤٨	٩٤٧	٩٤٨
الكثافة (المركب) [كجم/م ^٣]	٩٥٩	٩٥٩	٩٦١
التقسيم الأول / الثاني / الثالث	٤٥/٤٦/٩	٤٧/٤٩/٤	٤٩/٥١/٠

من البوليمرات من الأمثلة ١ إلى ٣ والمثال المقارن ١، تم تقييم الخواص الميكانيكية. وتم توضيحها في الجدول ٣.

الجدول ٣

المثال	٤	٥	CE2
Tensile Modulus معامل الشد [ميغا باسكال MPa]	١١٨٠	١١٨٠	١١٨٠
yield جهد الشد عند الخضوع [ميغا باسكال]	٢٧	٢٧	٢٦
جهد الشد عند الكسر [ميغا باسكال]	٣١	٣١	٢٨
Natural Draw نسبة السحب الطبيعي [%]	٢٣٠	٢٥٠	٢٦٠

الأمثلة ٦ إلى ٨

تم تكرار الإجراء الخاص بالمثال ١ فيما عدا أنه تم إجراء خطوة البلمرة الأولى عند درجات حرارة ٦٠ درجة مئوية، ٤٠ درجة مئوية و ٤٠ درجة مئوية، على التوالي. كان الضغط في المفاعل في خطوة البلمرة الأولى ٢٦,٥ بار زئبق و ١٨ بار زئبق، عند ٦٠ درجة مئوية و ٤٠ درجة مئوية على التوالي. تم توضيح البيانات في الجدول ٤.

المثال المقارن ٣

تم تكرار الإجراء الخاص بالمثال المقارن ١ فيما عدا أنه كانت التغذية المتواصلة بـ C6/C2 في خطوة البلمرة الثالثة ٢,٥ % بالوزن. أيضاً تم تغيير الكميات النسبية من المكونات بواسطة تغيير زمن البلمرة في الخطوة الأولى والثانية بحيث تم إنتاج مقادير مختلفة من البوليمرات. تم توضيح البيانات في الجدول ٤.

تم قياس قابلية تدفق مسحوق البوليمرات طبقاً لما تم وصفه فيما سبق. تم توضيح البيانات أيضاً في الجدول ٤.

الجدول ٤

المثال	٦	٧	٨	CE3
فعالية المحفز [Kg PE/g cat/h]	٦.٥	٤.٤	٢.٤	٨.٥

MFR ₅ [جم/ ١٠ دقائق]	٠.٨.٠	٠.٦.٠	٠.٨.٠	١٦.٠
MFR ₂₁ [جم/ ١٠ دقائق]	٦.٣	٧.٢	٢.٥	٢.٨
MFR ₅ [جم/ ١٠ دقائق] مركبة	٠.٦.٠	٠.٧.٠	٠.٨.٠	٢.٠
MFR ₂₁ [جم/ ١٠ دقائق] مركبة	٧.٢	١.٣	٢.٥	١.٠
FRR مركبة	٤٥	٤٤	٦٥	٥١
التقسيم Split الأول/ الثاني/ الثالث	٤٥/٤٥/١٠	٤٥/٤٦/٩	٣٩/٥٣/٨	٤٥/٥٥/٠
قابلية التدفق [s]	٦	٦	٥	بدون نتيجة

عدم وجود نتيجة يشير إلى أن المسحوق لم يتدفق من خلال القمع في اختبار قابلية التدفق ولكن في القمع.

المثال ٩

٥ تم تشغيل مفاعل بدورة له حجم ١٥٠ ديسيمتر مكعب عند درجة حرارة تبلغ ٥٠ درجة مئوية وضغط يتراوح من ٦٠ بار. تم إدخال في المفاعل الإيثيلين، البروبان المخفف والهيدروجين بحيث كان تركيز الإيثيلين في خليط المائع ٤,٤ ٪ بالمول، كانت نسبة الهيدروجين إلى الإيثيلين ١٠ مول/كيلو مول وكانت التغذية بالبروبان ٤٠ كجم/ ساعة . تم أيضاً إدخال ١٠ جم/س من مكون محفز البلمرة الصلب المنتج طبقاً لما تم وصفه فيما سبق في المفاعل إضافة إلى ترائي إيثيل ألومينيوم المحفز المشترك بحيث كانت النسبة المولية من الألومينيوم إلى التيتانيوم ٩ مول / مول. كان البوليمر الإيثيلين المتجانس المسحوب من المفاعل MFR₂₁ من ٠,٤ جم/ ١٠ دقائق. ١٠ وكان معدل الإنتاج ٦ كجم/ ساعة .

تم سحب الملاط من المفاعل على نحو متقطع وتم توجيهه إلى مفاعل بدورة له حجم يبلغ ٣٥٠ ديسيمتر مكعب وتم تشغيله عند ٩٥ درجة مئوية و ٥٤ بار من الضغط. في المفاعل تمت كذلك إضافة ١٠٠ كجم/ ساعة من البروبان والإيثيلين وهيدروجين بحيث كان المحتوى من الإيثيلين في خليط التفاعل ٢,٨ مول- ٪ والنسبة المولية من الهيدروجين إلى الإيثيلين ٥٧٠ مول/كيلو مول. ١٥

وكان للبولىمير الإيثيلين المتجانس الذي تم سحبه من المفاعل معدل تدفق المصهور MFR_2 يبلغ ٣٥ جم/ ١٠ دقائق وكان معدل الإنتاج ٣٨ كجم/ ساعة .

تم سحب الملاط من المفاعل بدورة على نحو متقطع بواسطة استخدام قوائم استقرار وتوجيه ذلك إلى وعاء ومض flash vessel مشغل عند درجة حرارة تبلغ ٥٠ درجة مئوية وضغط يتراوح من ٣ بار . من هناك تم توجيه البولىمير إلى مفاعل طور الغاز المشغل عند ضغط يبلغ ٢٠ بار ودرجة حرارة تبلغ ٨٥ درجة مئوية. تمت إضافة إيثيلين، ١-هكسين مونمر مشترك، غاز نيتروجين خامل وهيدروجين إضافي بحيث كان المحتوى من الإيثيلين في خليط التفاعل ١٢ مول %، وكانت نسبة الهيدروجين إلى الإيثيلين ١٠ مول/كيلو مول وكان تيار التغذية ب ١-هكسين إلى المفاعل ٢ جم/س. وكان معدل إنتاج البولىمير في مفاعل طور الغاز ٤٠ كجم/ ساعة وهكذا كان إجمالي معدل سحب البولىمير من مفاعل طور الغاز ٥٤ كجم/ ساعة . كان للبولىمير معدل تدفق المصهور MFR_5 يبلغ ٠,١٢ جم/ ١٠ دقائق وكثافة تبلغ ٩٤٩ كجم/م^٣. كان تقسيم الإنتاج (%) بالمرحلة الأولى المكون/ % ومكون المرحلة الثانية / % مكون المرحلة الثالثة (٤٥/٧/٤٨).

تم خلط البولىمير مع المقادير الفعالة من كالسيوم-ستياريات Ca-stearate , Irganox B225 و HE0880 (أسود الكربون الدفعة الرئيسية، يناظر ٢,٢٥ % بالوزن من أسود الكربون). بعد ذلك تم تحويله إلى مركب وتم بثقه تحت جو من

النيتروجين إلى كريات بواسطة استخدام جهاز البثق CIMP90 بحيث كان SEI ٢٣٣ كيلو واط س / طن وكانت درجة حرارة المصهور ٢٧٣ درجة مئوية تحت جو النيتروجين.

المثال ١٠

تم تكرار الإجراء الخاص بالمثال ٩ بالاتباع فيما عدا أنه تم تعديل ظروف التشغيل في المفاعل بدورة ومفاعل طور الغاز كما هو موضح في

الجدول ٥. لم يتم تحويل المسحوق إلى مركب ولكن تم استخلاص المادة في صورة مسحوق.

الجدول ٥

المثال	٩	١٠
الدورة الأولى، C_2 ، [% بالمول]	٤.٤	٤.٣
الدورة الأولى، H_2/C_2 ، [مول/ كيلو مول]	١٠	١٨
الدورة الأولى MFR_{21} ، [جم/ ١٠ دقائق]	٤.٠	N/D ^(٣)

الدورة الثانية C ₂ ، [% بالمول]	٨.٢	٣.٣
الدورة الثانية H ₂ /C ₂ ، [مول / كيلو مول]	٥٧.٠	٥٠.٠
الدورة الثانية MFR ₂₁ ، [جم / ١٠ دقائق]	٣٥	٣٧
C ₂ , GPR ، [% بالمول]	١٢	١٥
GPR H ₂ /C ₂ ، [مول / كيلو مول]	١٠	١٣
GPR C ₆ /C ₂ ، [مول / كيلو مول]	^٢ N/D	N/D ^٢
GPR MFR ₅ ، [جم / ١٠ دقائق]	١٢١.٠	٠.١٦ ^١
GPR الكثافة، [كجم/م ^٣]	٩٤٩ ^١	٩٥١ ^١
المركب MFR ₅ ، [جم / ١٠ دقائق]	١٦.٠	N/D ^٢
المركب MFR ₂₁ ، [جم / ١٠ دقائق]	٣.٤	٣.٩ ^١
المركب الكثافة، [كجم/م ^٣]	٩٦٣	N/D ^٢

ملاحظات: (١) مقاس من مسحوق

(٢) قمة C₆ peak غير مكتشفة بواسطة GC على الشبكة online

(٣) غير محللة

عناصر الحماية

١ - عملية لإنتاج بوليمرات إيثيلين متعددة الوضع multimodal ethylene polymers في وجود محفز بلمرة polymerization catalyst يشتمل على خطوات:

- بلمرة الإيثيلين ethylene في مرحلة بلمرة polymerization stage أولى عند درجة حرارة temperature تتراوح من ٣٠ إلى ٧٠ درجة مئوية، وضغط pressure يتراوح من ١ إلى ١٥٠ بار، ٥ ، في وجود محفز البلمرة polymerization catalyst لإنتاج بوليمر متجانس أو مشترك أول homo- or copolymer من الإيثيلين ethylene؛

- بلمرة الإيثيلين ethylene في مرحلة بلمرة polymerization stage ثانية عند درجة حرارة تتراوح من ٥٠ إلى ١١٥ درجة مئوية، وضغط يتراوح من ١ إلى ١٥٠ بار، في وجود هيدروجين hydrogen والبوليمر المتجانس أو المشترك homo- or copolymer الأول من الإيثيلين ethylene لإنتاج خليط بوليمر إيثيلين ethylene polymer mixture أول يشتمل على البوليمر المتجانس أو المشترك homo- or copolymer الأول من الإيثيلين ethylene وبوليمر متجانس homopolymer ثاني من الإيثيلين ethylene؛

- بلمرة الإيثيلين ethylene المشتركة في مرحلة بلمرة polymerization stage الثالثة عند درجة حرارة temperature تتراوح من ٥٠ إلى ١٠٠ درجة مئوية، وضغط pressure يتراوح من ١٠ إلى ٤٠ بار، في وجود مونومر مشترك من ألفا - أولفين alpha-olefin comonomer به من ٤ إلى ١٥

١٠ ذرات كربون carbon atoms ويشتمل خليط بوليمر الإيثيلين ethylene polymer mixture الأول لإنتاج خليط بوليمر الإيثيلين ethylene polymer mixture الثاني على خليط بوليمر الإيثيلين ethylene polymer mixture الأول وبوليمر مشترك copolymer ثالث من الإيثيلين ethylene؛ حيث يكون لبوليمر الإيثيلين المتجانس ethylene homopolymer الأول معدل تدفق منصهر melt flow rate MFR21 بما لا يزيد عن ٠.١ جم / ١٠ دقائق؛ خليط بوليمر الإيثيلين ٢٠

ethylene polymer mixture الأول يكون له معدل تدفق منصهر melt flow rate MFR2 يتراوح من ١٠ إلى ٢٥٠ جم / ١٠ دقائق؛ وخليط بوليمر الإيثيلين ethylene polymer mixture الثاني يكون له معدل تدفق منصهر melt flow rate MFR21 يتراوح من ١ إلى ٥٠ جم / ١٠ دقائق وكثافة density تتراوح من ٩٣٥ إلى ٩٦٠ كجم/م^٣.

٢- العملية وفقاً لعنصر الحماية ١ حيث يشتمل خليط بوليمر الإيثيلين ethylene polymer mixture الثاني على من ٤٠ إلى ٦٠ ٪ بالوزن، من خليط بوليمر الإيثيلين ethylene polymer mixture الأول ومن ٤٠ إلى ٦٠ ٪ بالوزن، من البوليمر المشترك copolymer الثالث من الإيثيلين ethylene.

٥

٣- العملية وفقاً لأي عناصر الحماية السابقة حيث يشتمل خليط بوليمر الإيثيلين ethylene polymer mixture الثاني على من ٤٥ إلى ٦٠ ٪ بالوزن، من خليط بوليمر الإيثيلين ethylene polymer mixture الأول ومن ٤٠ إلى ٥٥ ٪ بالوزن، بالوزن من البوليمر المشترك copolymer الثالث من الإيثيلين ethylene.

١٠

٤- العملية وفقاً لأي عناصر الحماية السابقة حيث يشتمل خليط بوليمر الإيثيلين ethylene polymer mixture الأول على من ٢ إلى ٢٠ ٪ بالوزن، من البوليمر المتجانس أو المشترك homo- or copolymer الأول من الإيثيلين ethylene و ٨٠ إلى ٩٨ ٪ بالوزن، من البوليمر المشترك copolymer الثاني من الإيثيلين .

١٥

٥- العملية وفقاً لأي عناصر الحماية السابقة، حيث يتراوح محتوى الإيثيلين ethylene في طور المائع fluid phase لمفاعل reactor أول من ٠,٢ إلى ٥٠ ٪ بالمول.

٦- العملية وفقاً لأي عناصر الحماية السابقة، حيث كثافة density خليط بوليمر polymer mixture أول تكون ٩٦٥ كجم/م^٣.

٢٠

٧- العملية وفقاً لأي عناصر الحماية السابقة، حيث تتراوح كثافة density خليط بوليمر polymer mixture ثانٍ من ٩٣٥ إلى ٩٦٠ كجم/م^٣.

٨- العملية وفقاً لأي عناصر الحماية السابقة، حيث MFR21 للبوليمر المتجانس أو المشترك homo- or copolymer الأول من الإيثيلين ethylene يتراوح من ٠,٠١ إلى ١ جم / ١٠ دقائق.

٢٥

٩ - العملية وفقاً لأي عناصر الحماية السابقة, حيث MFR2 خليط بوليمر polymer mixture أول يتراوح من ٢ إلى ٢٠٠ جم / ١٠ دقائق.

١٠ - العملية وفقاً لأي عناصر الحماية السابقة, حيث MFR2 خليط بوليمر polymer mixture أول يكون أعلى من MFR2 خليط بوليمر polymer mixture ثانٍ.

١١ - العملية وفقاً لأي عناصر الحماية السابقة حيث يتم إجراء مرحلة البلمرة polymerization stages الأولى والثانية كبلمرة الملاط slurry polymerization.

١٠ ١٢ - العملية وفقاً لأي عناصر الحماية السابقة حيث يتم إجراء مرحلة البلمرة polymerization stage الثالثة في طور البخار vapour phase في طبقة مميعة fluidized bed.

١٣ - العملية وفقاً لأي عناصر الحماية السابقة حيث تشمل العملية على خطوات:
- تقديم الإيثيلين ethylene, المادة المخففة diluent ومحفز البلمرة polymerization catalyst في مرحلة البلمرة polymerization stage الأولى على نحو متواصل continuously;
- سحب تيار stream يشتمل على البوليمر المتجانس أو المشترك homo- or copolymer الأول من الإيثيلين ethylene من مرحلة البلمرة polymerization stage الأولى وتميريه إلى مرحلة البلمرة polymerization stage الثانية;

٢٠ - تقديم تيارات streams من الإيثيلين ethylene, هيدروجين hydrogen والمادة المخففة diluent إلى مرحلة البلمرة polymerization stage الثانية;

- سحب تيار stream يشتمل على خليط بوليمر الإيثيلين ethylene polymer mixture الأول من مرحلة البلمرة polymerization stage الثانية وتميرير جزء أو الكل من التيار stream إلى مرحلة البلمرة polymerization stage الثالثة;

٢٥ - تقديم تيارات streams من الإيثيلين ethylene, هيدروجين hydrogen والمونمر المشترك ألفا - أولفين alpha-olefin comonomer إلى مرحلة البلمرة polymerization stage الثالثة;

- سحب تيار stream يشتمل على خليط بوليمر الإيثيلين ethylene polymer mixture الثاني من مرحلة البلمرة polymerization stage الثالثة واستخلاص خليط بوليمر الإيثيلين ethylene polymer mixture الثاني منه.

٥ ١٤- العملية وفقاً لأي عناصر الحماية السابقة حيث يشتمل محفز البلمرة polymerization catalyst على (١) مكون المحفز الصلب solid catalyst component الذي يشتمل على مركب ماغنيسيوم magnesium compound والهالوجين الذي يحتوي على مركب تيتانيوم halogen containing titanium compound محمول على مادة حاملة أكسيد غير عضوي inorganic oxide support و(٢) مادة منشطة activator.

١٠

١٥- العملية وفقاً لعنصر الحماية ١٤ حيث يكون لمادة حاملة أكسيد غير عضوي inorganic oxide support متوسط حجم جسيمي median particle size (D50) يتراوح من ٥ إلى ١٥ ميكرو متر.

مدة سريان هذه البراءة عشرون سنة من تاريخ إيداع الطلب

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

صادرة عن

مدينة الملك عبدالعزيز للعلوم والتقنية ، مكتب البراءات السعودي

ص ب ٦٠٨٦ ، الرياض ١١٤٤٢ ، المملكة العربية السعودية

بريد الكتروني: patents@kacst.edu.sa