



[19] المملكة العربية السعودية SA

مدينة الملك عبدالعزيز للعلوم والتقنية

[11] رقم البراءة: ٥٣٧

[45] تاريخ المنح: ١٤٢٦/١١/٢٤ هـ

الموافق: ٢٠٠٥/١٢/٢٦ م

## [12] براءة اختراع

[51] التصنيف الدولي <sup>٧</sup> : Int. Cl. <sup>7</sup> : C08F 002/034	[72] اسم المخترع: جون آر . جريفن ، مايكل ئي . مول مارك ال . ديشيلز
[56] المراجع: براءة امريكية ٥٣٥٢٧٤٩ ٠٤/٠٤/١٩٩٤ م براءه امريكية ٥٤٣٦٣٠٤ ٠٧/٢٥/١٩٩٥ م براءه اوروبية ٢٤١٩٤٧ ١٠/٢١/١٩٨٧ م	[73] مالك البراءة: اكسون كيميكال بانتنس انك عنوانه: ٥٢٠٠ بيوى درايف بيتاون ، تكساس ٧٧٥٢٠ أمريكا
اسم الفاحص : محمد بن سعد اليحيى	[74] الوكيل: سعود محمد علي الشواف رقم الطلب: ٩٥١٦٠٢٩٨ [21] [22] تاريخ الإيداع: ١٥/٠٥/١٤١٦ هـ الموافق: ٠٩/١٠/١٩٩٥ م

[54] اسم الاختراع: عملية لبلمره

مونومرات monomers في طبقات

مميعة fluidized beds

[57] الملخص: يوجه الاختراع نحو عملية لبلمره

polymerizing مركبات ألفا-أولفين alpha-

olefins أو نحو عملية لبلمرتها إسهامياً

copolymerizing إما وحدها أو في توليفة مع

مركب واحد أو أكثر من مركبات ألفا-أولفين

alpha-olefins الأخرى في وجود حفاز متالوسيني

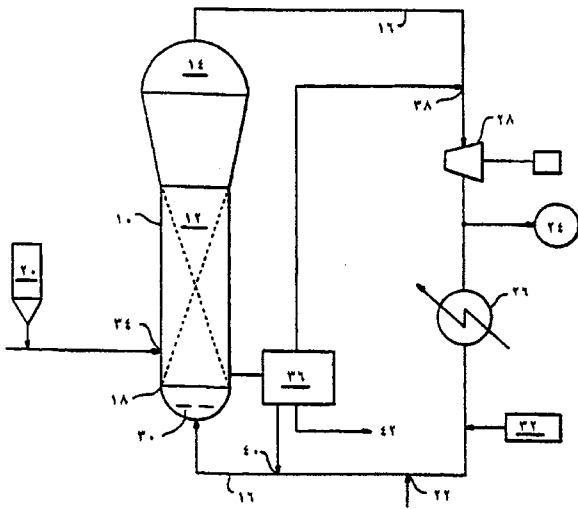
metallocene catalyst في مفاعل غازي الطور

gas phase reactor يحتوي على طبقة مميعة

fluidized bed ووسط تمييع fluidizing

medium بحيث يشتمل وسط التمييع الداخل إلى

المفاعل على طورين غازي وسائل.



الشكل (١)

١٣ عنصر ، شكل واحد

## عملية لبلمره مونمرات في طبقات مميعة Fluidized Beds

### الوصف الكامل

#### خلفية الاختراع

يتعلق الاختراع الراهن بعملية لبلمره الأولفينات في الطور الغازي gas phase polymerization of olefins في وجود حفاز متالوسيني metallocene catalyst في مفاعلات مميعة الطبقة fluidized bed reactors. ويتيح الاختراع الراهن توفيرات كبيرة في الطاقة وفي التكاليف الرأسمالية capital cost وذلك عن طريق زيادة وبشكل كبير قدرة مفاعل محدّد الحجم على إنتاج البوليمرات.

لقد وفّر اكتشاف عملية لإنتاج البوليمرات polymers في طبقات مميعة fluidized beds وسيلة لإنتاج مجموعة متنوعة من البوليمرات. وإنّ استخدام عملية لبلمره تجري في طبقة مميعة غازية gas fluidized bed polymerization process يقلل إلى حد كبير متطلبات الطاقة energy requirements مقارنة بعملية أخرى كما يخفض على نحو أكثر أهمية من استثمار رؤوس الأموال capital investment اللازمة لتشغيل عملية من هذا القبيل لإنتاج البوليمرات.

وفي العادة فإنّ الوحدات الصناعية plants التي تجري فيها عمليات بلمره في طبقات مميعة غازية تستخدم دورة متواصلة continuous cycle. وفي أحد أجزاء الدورة، يتم في مفاعل تسخين تيار غازي دائر cycling gas stream بالحرارة الناتجة عن عملية البلمره. وتتم إزالة هذه الحرارة في جزء آخر من الدورة بواسطة نظام تبريد cooling system يقع خارج المفاعل.

وعادة ما يتم في عملية تجري في طبقة مميعة غازية لإنتاج بوليمرات من مونمرات

من ألفا-أولفين alpha-olefin monomers إمرار تيار غازي يحتوي على مونمر واحد أو أكثر بشكل متواصل خلال طبقة مميعة في ظروف فعالة في وجود حفاز catalyst. ويُسحب هذا التيار الغازي من الطبقة المميعة وتتم إعادة تدويره مرة أخرى إلى المفاعل. وفي نفس الوقت، يُسحب المنتج البوليمري من المفاعل ويُضاف مونمر جديد ليحل محل المونمر المتفاعل reacted monomer.

ومن المهم إزالة الحرارة المتولدة من التفاعل للحفاظ على درجة حرارة التيار الغازي داخل المفاعل عند درجة حرارة أقل من درجات حرارة انحلال degradation temperatures البوليمر والحفاز. ومن المهم كذلك تفادي تكثف agglomeration أو تكون كتل كبيرة chunks من البوليمر لا يمكن إزالتها على شكل منتج. ويتحقق ذلك من خلال التحكم بدرجة حرارة التيار الغازي في طبقة التفاعل بحيث تكون أقل من درجة حرارة اندماج fusion أو التصاق sticking جسيمات البوليمر polymer particles الناتجة أثناء تفاعل البلمرة. وعليه، يكون من المفهوم أن مقدار البوليمر الناتج في عملية بلمرة تجرى في طبقة مميعة يكون مرتبطاً بمقدار الحرارة التي يمكن استرجاعها من منطقة تفاعل في طبقة مميعة داخل المفاعل.

وبشكل تقليدي، تتم إزالة الحرارة من التيار الغازي معاد التدوير gaseous recycle stream عن طريق تبريد التيار خارج المفاعل. ويتمثل متطلب لعملية تجرى في طبقة مميعة في كون سرعة التيار الغازي معاد التدوير كافية للحفاظ على الطبقة المميعة في حالة مميعة fluidized state. وفي مفاعل مميعة الطبقة تقليدي، يزيد مقدار المائع الذي يتم تدويره لإزالة الحرارة المتولدة من عملية البلمرة عن مقدار المائع اللازم لدعم الطبقة المميعة وللخلط الكافي للمواد الصلبة solids في الطبقة المميعة. إلا أنه لتفادي التحميل الزائد excessive entrainment للمواد الصلبة في تيار غازي مسحوب من الطبقة المميعة، لابد من ضبط سرعة التيار الغازي. كما أنه في عملية بلمرة تجرى في طبقة مميعة في حالة الاستقرار steady state fluidized bed polymerization process حيث تكون الحرارة المتولدة من تفاعل البلمرة متناسبة إلى حد كبير مع معدل إنتاج البوليمر، فإن الحرارة المتولدة تكون مساوية للحرارة التي يمتصها التيار الغازي والتي تُفقد بطريقة أخرى بحيث تبقى درجة حرارة الطبقة ثابتة.

ولفترة قصيرة من الزمن الماضي، اعتُقد أن درجة حرارة التيار الغازي خارج المفاعل والتي تُعرف من جهة أخرى بدرجة حرارة التيار معاد التدوير لا يمكن خفضها إلى دون نقطة التكاثف dew point للتيار معاد التدوير. ونقطة التكاثف للتيار معاد التدوير هي درجة الحرارة التي يبدأ عندها تكوّن ناتج التكثيف السائل liquid condensate في التيار الغازي معاد التدوير. وقد اعتُقد أنّ إدخال سائل إلى تيار غازي الطور معاد التدوير في عملية بلمرة تجرى في طبقة مميعة سيؤدي حتماً إلى انسداد plugging خطوط التيار معاد التدوير recycle stream lines، المبادل الحراري heat exchanger، المنطقة الواقعة أسفل الطبقة المميعة أو لوح توزيع الغاز gas distributor plate. ونتيجة للتشغيل عند درجة حرارة أعلى من نقطة التكاثف للتيار معاد التدوير لتفادي المشاكل المرافقة لوجود سائل في التيار الغازي معاد التدوير، لا يمكن زيادة معدلات الإنتاج في المفاعلات التجارية بشكل ملحوظ دون تكبير أقطار المفاعلات.

وفي الماضي كان هناك ثمة قلق بشأن كميات السائل الزائدة في التيار معاد التدوير التي تحدث خلافاً في عملية التميع fluidization process إلى الحدّ الذي يجعل الطبقة المميعة تنهار مما يؤدي إلى تلييد sintering جسيمات البوليمر الصلبة solid polymer particles وتحويلها إلى كتلة صلبة solid mass تتسبب في إيقاف تشغيل المفاعل. ويمكن ملاحظة هذا الاعتقاد الذي تم التمسك به بشكل واسع لتفادي وجود السائل في التيار معاد التدوير في براءات الاختراع الأمريكية التالية بالأرقام ٣,٩٢٢,٣٢٢، ٤,٠٣٥,٥٦٠، ٤,٣٥٩,٥٦١ و ٥,٠٢٨,٦٧٠ وطلبي براءتي الاختراع الأوروبيين رقم ٤٧٧ ٠٠٥٠ ورقم ٨٧٩ ١٠٠ ..

وعلى النقيض من هذا الاعتقاد، فقد ثبت، كما كشف جنكينز الثالث Jenkins, III ومعاونوه في براءة الاختراع الأمريكية رقم ٤,٥٤٣,٣٩٩ وبراءة الاختراع الأمريكية ذات الصلة رقم ٤,٥٨٨,٧٩٠ أنه يمكن تبريد تيار معاد التدوير إلى درجة حرارة أقل من نقطة التكاثف في عملية بلمرة تجرى في طبقة مميعة مما يؤدي إلى تكثيف جزء من التيار معاد التدوير.

ومن ثم يُعاد التيار الناتج الذي يحتوي على سائل محمول entrained liquid إلى المفاعل دون حدوث ظاهرتي التكتل و/أو الانسداد المذكورتين سابقاً واللتين يُعتقد حدوثهما عندما يتم

إدخال سائل إلى عملية بلمرة تجري في طبقة مميعة. وهذه العملية الخاصة بإضافة سائل بشكل مقصود إلى تيار معاد التدوير أو المفاعل تُعرف في الصناعة بعملية تشغيل عملية بلمرة غازية الطور "بنمط تكثيفي condensed mode".

وتكشف براءات الاختراع الأمريكية المذكورة أعلاه والعائدة لجنكينز الثالث Jenkins, III ومعاونيه أنه عندما، يتم خفض درجة حرارة تيار معاد التدوير إلى درجة حرارة أقل من نقطة التكاثف في عملية تشغيل "بنمط تكثيفي"، يمكن زيادة إنتاج البوليمر، مقارنة بالإنتاج بنمط لا تكثيفي non-condensing mode وذلك بسبب سعة التبريد cooling capacity الكبيرة. كما وجد جنكينز الثالث Jenkins, III ومعاونوه أنه يمكن تحقيق زيادة كبيرة في معدل الإنتاج الزمني الحيزي space time yield، مقدار إنتاج البوليمر في حجم محدد للمفاعل عن طريق التشغيل "بنمط تكثيفي" مع حدوث تغيير قليل في خواص المنتج أو دون حدوث أي تغيير فيها.

ويبقى الطور السائل في خليط التيار معاد التدوير ذي الطورين الغازي والسائل فسي "النمط التكثيفي" محمولاً أو معلقاً في الطور الغازي من الخليط. ويؤدي تبريد التيار معاد التدوير لإنتاج هذا الخليط ثنائي الطور إلى حدوث اتزان بين السائل والبخار liquid/vapor equilibrium. ويحدث تبخر vaporization للسائل فقط عندما تتم إضافة الحرارة أو تخفيض الضغط. والزيادة في معدلات الإنتاج الزمنية الحيزية التي حققها جنكينز الثالث Jenkins, III ومعاونوه هي نتيجة لسعة التبريد الزائدة هذه الخاصة بالتيار معاد التدوير والتي تكون ناشئة، بدورها، عن كل من الفرق الكبير في درجة الحرارة temperature differential بين التيار معاد التدوير الداخل ودرجة حرارة الطبقة المميعة وعن تبخر السائل المكثف المحمول في التيار معاد التدوير.

ويوضح جنكينز Jenkins ومعاونوه صعوبة وتعقد التحكم بوجه عام وكذلك محاولة توسيع منطقة التشغيل التالية stable operating zone لاستمثال معدل الإنتاج الزمني الحيزي في مفاعل غازي الطور.

وفيما جاء عن جنكينز Jenkins ومعاونيه فإنه يتم تبريد الغاز معاد التدوير وإضافته إلى المفاعل عند درجة حرارة أقل من نقطة التكاثف وبذلك تتبخر الموائع المكثفة داخل

- المفاعل. ويمكن زيادة سعة تبريد الغاز معاد التدوير بشكل إضافي عند درجة حرارة محددة لوسط نقل حرارة التبريد cooling heat transfer medium. ومن أحد الخيارات الموصوفة إضافة مواد غير مبلمرة non-polymerizing materials (أيزوبنتان isopentane) لزيادة نقطة التكاثف. وبسبب سعة التبريد الكبيرة يمكن إزالة مزيد من الحرارة وبناء عليه ذكر أنه يمكن تحقيق معدلات إنتاج زمني حيزي أعلى. ويوصي جنكينز Jenkins ومعاونوه بأن لا تزيد نسبة السائل المكثف في الغاز معاد التدوير عن ٢٠٪ وزناً، ويفضل أن تتراوح نسبته من ٢ إلى ١٢٪ وزناً. ومن الأخطار الكامنة التي كُشف عنها تكوّن "حمأة mud"، الحفاظ على سرعة مرتفعة للغاز معاد التدوير على نحو يفي بالغرض أو تجنب تجمع accumulation السائل على لوح التوزيع. ولم يذكر جنكينز Jenkins ومعاونوه أين تقع الحدود العليا للمواد القابلة للتكثيف غير القابلة للبلمرة أو القابلة للبلمرة ولم يذكر كذلك كيفية استمثال معدل الإنتاج الزمني الحيزي باستخدام نمط التشغيل التكتيفي.
- ٥
- ١٠
- وتكشف نشرة براءة الاختراع الدولية رقم ٢٥٤٩٧/٩٤-A عن عملية لبلمرة مركبات ألفا-أولفين alpha-olefins في وجود حفاز متالوسيني metallocene catalyst في مفاعل غازي الطور يحتوي على طبقة مميعة ووسط تمييع يحتوي على طور سائل بنسبة تتراوح من ٢ إلى ٥٠٪ وزناً يشتمل على هيدروكربون مشبع saturated hydrocarbon أو هيدروكربون غير مشبع وغير قابل للبلمرة non-polymerizable unsaturated hydrocarbon للتحكم بسعة تبريد المفاعل وللحفاظ على نسبة للكثافة الحجمية للطبقة المميعة fluidized bulk density إلى الكثافة الحجمية للطبقة المستقرة settled bulk density أعلى من ٠,٥٩.
- ١٥
- ويمكن التحكم بمفاعل ذي طبقة مميعة غازية للحصول على دليل الصهارة melt index المرغوب والكثافة المرغوبة للبوليمر عند إنتاج أمثل. وينبغي بوجه عام الاهتمام بدرجة كبيرة بتجنب ظروف قد تؤدي إلى تكوين كتل كبيرة أو صفائح sheets أو، في أسوأ الأحوال، تكوّن طبقة مميعة غير ثابتة unstable fluidized bed تنهار، أو تتسبب في اندماج جسيمات البوليمر مع بعضها البعض. وبناء عليه ينبغي اللجوء إلى التحكم بالطبقة المميعة لتقليل فرصة تكوّن الكتل الكبيرة chunking أو فرصة حدوث التصفيح sheeting ولتفادي انهيار الطبقة أو الحاجة إلى إنهاء التفاعل وإيقاف تشغيل المفاعل. وهذا هو السبب في أنّ المفاعلات المستخدمة على
- ٢٥

نطاق تجاري تُصمم لتشغيلها جيداً مناطق تشغيل ثابتة، وفي أنّ المفاعلات تُستخدم بكيفية محددة بعناية.

وحتى ضمن قيود التشغيل التقليدي الآمن، يُعدّ التحكم أمراً معقداً يزيد من صعوبة إجراء التجارب واحتمالية عدم صحتها إذا كانت هناك رغبة في إيجاد ظروف تشغيل جديدة ومحسنة.

وهناك قيم مستهدفة target values، يحددها البوليمر والحفاز، لدرجة حرارة التشغيل operating temperature، نسبة المونمر الإسهامي (المونمرات الإسهامية) إلى المونمر ونسبة الهيدروجين hydrogen إلى المونمر. ويوجد المفاعل ونظام التبريد داخل أوعية ضغطية pressure vessels. وتُراقب محتوياتها دون تدخل فائق الحد في التميع عن طريق قياس (١) الضغط عند القمة pressure at top؛ (٢) الفرق في الضغط pressure differential عند ارتفاعات heights مختلفة على طول الطبقة؛ (٣) درجة الحرارة عند موقع قبل الطبقة (أي، قبل الدخول إلى الطبقة) temperature upstream of the bed؛ (٤) درجة الحرارة في الطبقة المميعة ودرجة الحرارة عند موقع بعد الطبقة (أي، بعد الخروج من الطبقة) temperature downstream of the bed وكذلك، (٥) تركيب الغاز gas composition؛ (٦) معدل تدفق الغاز gas flow rate، من بين عوامل أخرى. وتُستخدم هذه القياسات للتحكم في إضافة الحفاز catalyst addition، الضغط الجزئي partial pressure للمونمر وسرعة الغاز معاد التدوير recycle gas من بين عوامل أخرى. وتُقَيّد عملية إزالة البوليمر في حالات معينة بالكثافة الحجمية للطبقة المستقرة (غير المميعة) أو الكثافة الحجمية للطبقة المميعة وفقاً لتصميم الوحدة الصناعية كما ينبغي أيضاً مراقبة هذه الكثافة وكذلك مستوى الرماد ash في البوليمر. وتكون الوحدة الصناعية عبارة عن نظام مغلق. وفي عملية التشغيل يُؤدي إحداث تغييرات في قيمة مقاسة واحدة أو أكثر في العملية إلى حدوث تغييرات لاحقة في مواضع أخرى. وعند تصميم الوحدة الصناعية يعتمد استمثال القدرة الإنتاجية على العنصر الأكثر تقييداً في التصميم الكلي. وبوجه عام لا يوجد رأي مقبول فيما يتعلق بمسببات تكوّن الكتل الكبيرة أو التصفيح. ومن الواضح أنّ العملية تتضمن اندماج معين لجسيمات البوليمر مع بعضها البعض، قد يحدث بسبب عدم كفاية انتقال الحرارة نتيجة للتميع غير الملائم في الطبقة المميعة. إلا أنه

لم يتم إلى الآن إيجاد علاقات متبادلة واضحة بين الضوابط settings والقياسات المستقلة وبين تكوّن الكتل الكبيرة وحوث التصفيح. وعليه تُستخدم كافة القيم المقاسة والضوابط controls بشكل تقليدي لضمان البقاء في مناطق تشغيل آمنة safe operating areas معروفة لتصميم وحدة صناعية معينة.

وتكون الوحدات الصناعية غازية الطور واسعة النطاق large scale gas phase plants مكلفة وعالية الإنتاجية. وإن إجراء التجارب في وحدات صناعية من هذا القبيل يكون محفوفاً بالمخاطر لأنّ الزمن الضائع عند إيقاف تشغيلها يكون مكلفاً. وعليه من الصعب وضع التصميمات وتعيين حدود التشغيل operating boundaries تجريبياً نظراً للتكاليف والمخاطر.

وسيكون من المرغوب تزويد طريقة لتحديد ظرف تشغيل ثابت لعملية بلمرة تجرى في طبقة مميعة غازية لتسهيل الحصول على تصميم أمثل للوحدة الصناعية وتحديد ظروف العملية المرغوبة في تصميم معين للوحدة الصناعية. كما سيكون من المرغوب تزويد عملية بلمرة تجرى في طبقة مميعة غازية تعطي أعلى إنتاجية للمفاعل reactor productivity.

ولذلك يهدف الاختراع من بين أهداف أخرى إلى المساعدة في تحديد مناطق تشغيل ثابتة stable operating zones لعملية تجرى في طبقة مميعة غازية ولتصميم وحدة صناعية، لإيجاد معايير تكفل تشغيل العملية بشكل آمن بأقل خطر قد ينشأ عن الخلل الوظيفي malfunction والحصول في نفس الوقت على إنتاجيات مرتفعة للمفاعل، و/أو لتجنب أي تضيق في سعة الوحدة الصناعية الإجمالية overall plant capacity يكون ناجماً عن إنتاجية المفاعل.

### الوصف العام للاختراع

يتعلق هذا الاختراع بعملية بلمرة مركبات ألفا-أولفين alpha-olefins في مفاعل غازي الطور بمعدلات إنتاج أعلى بكثير من تلك التي يمكن تصورها حتى الآن. ويوجه الاختراع نحو عملية بلمرة مركبات ألفا-أولفين alpha-olefins في وجود حفاز متالوسيني metalocene catalyst في مفاعل غازي الطور يحتوي على طبقة مميعة ووسط تمييع حيث يكون مقدار السائل في وسط التمييع أكبر من ٢٪ وزناً على أساس الوزن الكلي لوسط التمييع.

ويزود الاختراع أولاً عملية لبلمرة ألفا-أولفين (أولفينات) alpha-olefin(s) في وجود حفاز متالوسيني metallocene catalyst في مفاعل غازي الطور يحتوي على طبقة مميعة ووسط تمييع حيث يعمل وسط التمييع على التحكم بسعة التبريد للمفاعل المذكور، وتتضمن العملية استخدام في وسط التمييع مقدار من السائل الداخل إلى المفاعل يزيد عن ٢٪ وزناً على أساس الوزن الكلي لوسط التمييع والمحافظة على دالة الكثافة الحجمية (Z) bulk density function وفقاً للمعادلة التالية:

$$Z = \left[ \frac{(\rho_{bf} - \rho_g) / \rho_{bs}}{(\rho_s - \rho_g) / \rho_s} \right]$$

عند قيمة لا تقل عن القيمة الحدية المحسوبة calculated limit لدالة الكثافة الحجمية في الجدول أ في هذا البيان، حيث يتم حساب قيمة X وقيمة Y في الجدول أ وفقاً للمعادلتين التاليتين:

$$X = \text{LOG} \left[ \frac{d_p \rho_g U_o}{\mu} \right]$$

$$Y = \text{LOG} \left[ \frac{g d_p^3 \rho_g \rho_{bs} (\rho_s - \rho_g)}{\rho_s \mu^2} \right]$$

حيث  $\rho_{bf}$  يمثل الكثافة الحجمية للطبقة المميعة fluidized bulk density،  $\rho_{bs}$  يمثل الكثافة الحجمية للطبقة المستقرة settled bulk density،  $\rho_g$  يمثل كثافة الغاز gas density، و  $\rho_s$  يمثل كثافة المادة الصلبة (الراتج) solid (resin) density وحيث  $d_p$  يمثل المتوسط الوزني للقطر الجسيمي weight average particle diameter،  $g$  يمثل تسارع الجاذبية gravity acceleration

(٩,٨٠٥ م/ثانية<sup>٢</sup> (meter/square second (m/sec<sup>2</sup>))،  $U_o$  يمثل السرعة الظاهرية للغاز  
 gas superficial velocity، و  $\mu$  يمثل لزوجة الغاز gas viscosity؛  
 وحيث تقل نسبة الكثافة الحجمية للطبقة المميعة إلى الكثافة الحجمية للطبقة المستقرة عن  
 ..,٥٩

ويزود الاختراع أيضاً عملية لبلمرة مركبات ألفا-أولفين alpha-olefins في وجود حفاز  
 متالوسيني metallocene catalyst في مفاعل غازي الطور يحتوي على طبقة مميعة ووسط  
 تمييع ذي طور غازي وطور سائل يتم إدخالهما إلى المفاعل، وتتضمن العملية المذكورة:  
 أ) التحكم بسعة التبريد لوسط التمييع المذكور عن طريق التحكم بنسبة الطور الغازي  
 المذكور إلى الطور السائل المذكور؛

ب) حساب القيمة الحدية لدالة الكثافة الحجمية؛

ج) المحافظة على أو مراقبة دالة الكثافة الحجمية (Z)؛ و

د) ضبط دالة الكثافة الحجمية (Z) للحفاظ على دالة الكثافة الحجمية (Z) عند قيمة  
 لا تقل عن القيمة الحدية لدالة الكثافة الحجمية المحسوبة وحيث يتم حساب دالة الكثافة  
 الحجمية (Z) من المعادلة التالية:

$$Z = \left[ \frac{(\rho_{bf} - \rho_g) / \rho_{bs}}{(\rho_s - \rho_g) / \rho_s} \right]$$

والقيمة الحدية لدالة الكثافة الحجمية هي كما وردت في الجدول أ في هذا البيان، حيث  
 يتم حساب قيمة X وقيمة Y في الجدول أ وفقاً للمعادلاتين التاليتين:

$$X = \text{LOG} \left[ \frac{d_p \rho_g U_o}{\mu} \right]$$

$$Y = \text{LOG} \left[ \frac{gd_p^3 \rho_g \rho_{bs} (\rho_s - \rho_g)}{\rho_s \mu^2} \right]$$

حيث في المعادلتين  $\rho_{bf}$  يمثل الكثافة الحجمية للطبقة المميعة،  $\rho_{bs}$  الكثافة الحجمية للطبقة المستقرة،  $\rho_g$  يمثل كثافة الغاز، و  $\rho_s$  يمثل كثافة المادة الصلبة (الراتنج) وحيث  $d_p$  يمثل المتوسط الوزني للقطر الجسيمي،  $g$  يمثل تسارع الجاذبية (٩,٨٠٥ م/ثانية<sup>٢</sup>)،  $U_0$  يمثل السرعة الظاهرية للغاز، و  $\mu$  يمثل لزوجة الغاز؛

وحيث تقل نسبة الكثافة الحجمية للطبقة المميعة إلى الكثافة الحجمية للطبقة المستقرة عن ٠,٠٥٩.

ويزود الاختراع كذلك عملية متواصلة continuous process لزيادة إنتاجية مفاعل يُستخدم في عملية بلمرة غازية الطور يحتوي على وسط تمييع وطبقة مميعة، وتتضمن العملية المذكورة إمرار تيار غازي يشتمل على مونمر خلال منطقة تفاعل في وجود حفاز متالوسيني metallocene catalyst لإنتاج منتج بوليمري polymeric product، سحب المنتج البوليمري المذكور، سحب وسط التمييع المذكور الذي يشتمل على مونمر غير متفاعل من منطقة التفاعل المذكورة، خلط وسط التمييع المذكور مع هيدروكربون hydrocarbon ومونمر قابل للبلمرة (مونمرات قابلة للبلمرة) لتكوين طور سائل وطور غازي، وإعادة تدوير وسط التمييع المذكور إلى المفاعل المذكور، وتتضمن العملية:

أ) إدخال الهيدروكربون hydrocarbon المذكور إلى وسط التمييع المذكور لإحداث زيادة في سعة التبريد لوسط التمييع أكثر من ٢١,٦٢ سعر حراري/غم calorie/gram (٤٠) وحدة حرارية بريطانية/رطل (British thermal unit/pound (Btu/lb) على الأقل؛  
ب) زيادة معدل سحب المنتج البوليمري إلى أكثر من ٢٤٤١ كغم/ساعة-م<sup>٢</sup> kilogram/hour-square meter (kg/hr-m<sup>2</sup>) (٥٠٠ رطل/ساعة-قدم<sup>٢</sup> pound/hour-square foot) على الأقل؛

ج) حساب القيمة الحدية لدالة الكثافة الحجمية (كما عرفت في هذا البيان)؛ و  
د) الحفاظ على قيمة لدالة الكثافة الحجمية (Z) وفقاً للمعادلة التالية:

$$Z = \left[ \frac{(\rho_{bf} - \rho_g) / \rho_{bs}}{(\rho_s - \rho_g) / \rho_s} \right]$$

لا تقل عن القيمة الحدية المحسوبة لدالة الكثافة الحجمية في الجدول أ في هذا البيان، حيث يتم حساب قيمة X وقيمة Y في الجدول أ وفقاً للمعادلتين التاليتين:

$$X = \text{LOG} \left[ \frac{d_p \rho_g U_o}{\mu} \right]$$

$$Y = \text{LOG} \left[ \frac{g d_p^3 \rho_g \rho_{bs} (\rho_s - \rho_g)}{\rho_s \mu^2} \right]$$

حيث  $\rho_{bf}$  يمثل الكثافة الحجمية للطبقة المميعة،  $\rho_{bs}$  يمثل الكثافة الحجمية للطبقة المستقرة،  $\rho_g$  يمثل كثافة الغاز، و  $\rho_s$  يمثل كثافة المادة الصلبة (الراتنج) وحيث  $d_p$  يمثل المتوسط الوزني للقطر الجسيمي و  $g$  يمثل تسارع الجاذبية (٩,٨٠٥ م/ثانية<sup>٢</sup>)،  $U_o$  يمثل السرعة الظاهرية للغاز، و  $\mu$  يمثل لزوجة الغاز؛

وحيث تقل نسبة الكثافة الحجمية للطبقة المميعة إلى الكثافة الحجمية للطبقة المستقرة عن ١٠  
٠,٥٩

وقد يوجه الاختراع نحو عملية لبلمرة مركبات ألفا-أولفين alpha-olefins في وجود حفاز متالوسيني metallocene catalyst في مفاعل غازي الطور يحتوي على طبقة مميعة ووسط تمييع بحيث يزيد التغير في المحتوى الحراري enthalpy change لوسط التمييع الخارج من والداخل إلى المفاعل عن ١٨,٩٢ سعر حراري/غم (٣٥ وحدة حرارية بريطانية/رطل)، ويفضل أن يزيد عن ٢١,٦٢ سعر حراري/غم (٤٠ وحدة حرارية بريطانية/رطل).

وقد يوجه الاختراع كذلك نحو عملية لبلمرة مركبات ألفا-أولفين alpha-olefins في وجود حفاز متالوسيني metallocene catalyst في مفاعل غازي الطور بمعدل إنتاج يزيد عن حوالي ٢٤٤١ كغم/ساعة-م<sup>٢</sup> (٥٠٠ رطل/ساعة-قدم<sup>٢</sup>).

ويستخدم هذا الاختراع طريقة لتحديد ظروف تشغيل ثابتة لمفاعل غازي الطور لعملية بلمرة تجرى في طبقة مميعة عن طريق تحديد خاصية مفيدة لتحديد ثبات stability الطبقة المميعة والتحكم بتركيب وسط التميع أو التيار معاد التدوير لتحديد مدى من القيم للخاصية بغية الحفاظ على ظرف التشغيل الثابتة.

وقد يتم التحكم بمفاعل غازي الطور لعملية بلمرة تجرى في طبقة مميعة عن طريق مراقبة دالة الكثافة الحجمية. ويحافظ على هذه الدالة بحيث تبلغ قيمة تساوي ويفضل أن تزيد عن قيمة تعتمد على درجة الحرارة، الضغط، متغيرات الجسيم particle variables مثل الحجم، كثافة المادة الصلبة والكثافة الحجمية للطبقة المستقرة، ومتغيرات الغاز gas variables مثل التركيب والسرعة كما سيُعرف لاحقاً في هذه المواصفة.

وعموماً قد يتضمن أي انخفاض في دالة الكثافة الحجمية إلى أقل من القيمة الصغرى أو القيمة الحدية كما هو معرف لاحقاً في هذه المواصفة خطر انهيار disruptive الطبقة المميعة وهو أمر ينبغي تفاديه.

وقد يتم تبريد التيار بحيث يفضل أن تبلغ نسبة الطور السائل قيمة تزيد عن ١٥٪ وبصفة خاصة قيمة تزيد عن ٢٠٪ من الوزن الكلي للتيار المعاد.

وفي تجسيد مفضل للاختراع يتم إدخال الهيدروكربون hydrocarbon المذكور إلى وسط التميع المذكور لإحداث زيادة في سعة التبريد لوسط التميع أكثر من ٢١,٦٢ سعر حراري/غم (٤٠ وحدة حرارية بريطانية/رطل) على الأقل وتتم زيادة معدل سحب المنتج البوليمري إلى أكثر من ٢٤٤١ كغم/ساعة-م<sup>٢</sup> (٥٠٠ رطل/ساعة-قدم<sup>٢</sup>) على الأقل.

#### وصف مختصر للرسوم

ستتضح الأهداف والسمات والمزايا سابقة الذكر والخاصة بهذا الاختراع وستفهم على نحو أوفى عند قراءة الوصف التفصيلي التالي بالاقتران مع الرسوم المرفقة، حيث:

الشكل ١ : يمثل رسماً توضيحياً تخطيطياً للتجسيد المفضل للمفاعل المستخدم عند تطبيق عملية البلمرة التي تجرى في طبقة مميعة غازية محسنة لإنتاج بوليمرات وفقاً للاختراع الراهن.

## الوصف التفصيلي للاختراع

في الوصف التالي، يُشار إلى الأجزاء المتشابهة في كل المواصفة وفي الرسم بنفس الأرقام المرجعية، على الترتيب. وليس من الضروري تحديد مقياس الرسم، وقد تم زيادة مقياس أجزاء معينة لتوضيح العملية المحسنة وفقاً لهذا الاختراع بشكل أفضل.

ولا يتحدّد هذا الاختراع بأي نمط أو أي نوع معيّن لتفاعل البلمرة polymerization reaction أو لتفاعل البلمرة الإسهامية copolymerization reaction إلا أنه يكون ملائماً بصفة خاصة لتفاعلات البلمرة التي تتضمن بلمرة مونمر واحد أو أكثر، على سبيل المثال المونمرات الأولفينية olefin monomers من الإثيلين ethylene، البروبيلين propylene، ١-بيوتين butene-1، ١-بننتين pentene-1، ٤-مثيل-١-بننتين 4-methylpentene-1، ١-هكسين hexene-1، ١-أوكتين octene-1 وستيرين styrene. وقد تشمل مونمرات أخرى فينيل قطبي polar vinyl، ديينات (مركبات تحتوي على رابطتين مزدوجتين) اقترانية conjugated dienes وغير اقترانية non-conjugated dienes، مونمرات أسيتيلينية acetylene monomers وألدهيدية aldehyde monomers.

ويمكن أن تشمل الحفازات المستخدمة في العملية المحسنة مكون متالوسيني metallocene component يشمل مكون واحد أو أكثر من بنتاديينيل حلقي cyclopentadienyl، مفاعل مع مكون ألكيل فلزي metal alkyl أو ألكوكسي alkoxy أو مكون لمركب أيوني ionic compound. ويمكن أن تشمل هذه الحفازات تراكيب من مصادر منشّطة activated precursor compositions جزئياً وكلياً، وتم تعديل هذه الحفازات بواسطة البلمرة المسبقة prepolymerization أو التغليف encapsulation وحملت هذه الحفازات على مادة حاملة carrier.

ومع أنّ الاختراع الراهن لا يتحدّد بأي نوع خاص من تفاعلات البلمرة، كما ذكر سابقاً، إلا أنّ الشرح التالي لتشغيل العملية المحسنة موجه نحو عملية البلمرة غازية الطور لمونمرات من النوع الأولفيني olefin type monomers، على سبيل المثال متعدد إثيلين polyethylene، حيث وجد أنّ الاختراع الراهن مفيد بشكل خاص. ومن الممكن حدوث زيادة

ملحوظة في إنتاجية المفاعل بدون التأثير عكسياً على نوعية المنتج product quality أو خواصه.

ولتحقيق ساعات تبريد cooling capacities أعلى، وبالتالي إنتاجية مفاعل أعلى قد يكون من المرغوب رفع نقطة التكاثف dew point للتيار معاد التدوير recycle stream للسماح بحدوث زيادة أكبر في الحرارة المراد إزالتها من الطبقة المميعة. ولأغراض هذا الطلب، يُستخدم المصطلحان "التيار معاد التدوير recycle stream" و"وسط التمييع fluidizing medium" على نحو متبادل. ويمكن زيادة نقطة التكاثف للتيار معاد التدوير عن طريق زيادة ضغط التشغيل operating pressure لنظام التفاعل/إعادة التدوير reaction/recycle system و/أو زيادة النسبة المئوية للموائع القابلة للتكثيف condensable fluids وتقليل النسبة المئوية للغازات غير القابلة للتكثيف non-condensable gases في التيار معاد التدوير بالطريقة التي كشف عنها جنكينز Jenkins ومعاونوه في براءتي الاختراع الأمريكيتين رقم ٤,٥٨٨,٧٩٠ ورقم ٤,٥٤٣,٣٩٩. وقد يكون المائع القابل للتكثيف خاملاً بالنسبة للحفاز، المواد المتفاعلة والمنتج البوليمري الناتج؛ وقد يشمل أيضاً مونمرات إسهامية comonomers. ويمكن إدخال المائع القابل للتكثيف في نظام التفاعل/إعادة التدوير عند أي نقطة في النظام، كما سيوضح لاحقاً في الشكل ١. ولأغراض طلب براءة الاختراع هذه يشمل المصطلح موائع قابلة للتكثيف هيدروكربونات مشبعة أو غير مشبعة saturated or unsaturated hydrocarbons. ومن أمثلة الموائع القابلة للتكثيف الخاملة الملائمة هيدروكربونات سائلة سريعة التطاير readily volatile liquid hydrocarbons، حيث يمكن اختيارها من هيدروكربونات مشبعة saturated hydrocarbons بها من ٢ إلى ٨ ذرات كربون carbon. وتشمل بعض الهيدروكربونات المشبعة الملائمة بروبان propane، ع-بيوتان n-butane، أيزوبيوتان isobutane، ع-بنتان n-pentane، أيزوبنتان isopentane، نيوبنتان neopentane، ع-هكسان n-hexane، أيزوهكسان isohexane، وهيدروكربونات C<sub>6</sub> hydrocarbons مشبعة أخرى، ع-هبتان n-heptane، ع-أوكتان n-octane وهيدروكربونات C<sub>7</sub> و C<sub>8</sub> hydrocarbons مشبعة أخرى أو مخاليط منها. ومن الهيدروكربونات القابلة للتكثيف الخاملة المفضلة هيدروكربونات مشبعة C<sub>4</sub> و C<sub>6</sub> saturated hydrocarbons. وقد تشمل

الموائع القابلة للتكثيف أيضاً مونمرات إسهامية قابلة للتكثيف وقابلة للبلورة polymerizable condensable comonomers مثل أولفينات olefins، مركبات ألفا-أولفينين alpha-olefins، أولفينات ثنائية diolefins، أولفينات ثنائية diolefins تحتوي على ألفا-أولفينين alpha-olefin واحد على الأقل أو مخاليط منها بما في ذلك بعض المونمرات المذكورة آنفاً التي قد تدمج جزئياً أو بالكامل في المنتج البوليمري.

و عند تطبيق الاختراع عملياً، يجب المحافظة على مقدار الغاز في التيار معاد التدوير وسرعة التيار معاد التدوير عند مستويات تكفل المحافظة على الطور السائل liquid phase في الخليط معلقاً في الطور الغازي حتى يدخل التيار معاد التدوير إلى الطبقة المميعة، بحيث لا يتجمع السائل في الرأس السفلي bottom head للمفاعل الموجود تحت لوح التوزيع. ويجب أيضاً أن تكون سرعة التيار معاد التدوير عالية بدرجة كافية لحمل و خلط الطبقة المميعة في المفاعل. ومن المرغوب فيه أيضاً تشتيت disperse وتبخير vaporize السائل الذي يدخل إلى الطبقة المميعة بسرعة.

ويعتبر التحكم بالتركيب، درجة الحرارة، الضغط والسرعة الظاهرية superficial velocity للغاز بالنسبة للتركيب والخواص الفيزيائية للبوليمر مهماً في المحافظة على طبقة مميعة قادرة على البقاء على حالتها viable fluidized bed. وتعرف طبقة مميعة قادرة على البقاء على حالتها أو ظرف تشغيل ثابت على أنها طبقة مميعة من جسيمات particles تكون معلقة ومخلوطة جيداً في حالة الاستقرار في ظروف فعالة بدون تشكل كميات كبيرة من الكتل المتراكمة agglomerates (كتل كبيرة أو صفائح) التي قد تعطل المفاعل أو إجراءات تشغيل العمليات اللاحقة.

وفي أحد التجسيديات المفضلة يمكن تكثيف ما يزيد عن ١٥٪ وزناً، وبشكل مفضل ما يزيد عن ٢٠٪ وزناً من التيار معاد التدوير، أو أن يبقى في الطور السائل دون حدوث تعطيل لعملية التمييع بشرط أن لا يتم تجاوز حدود التشغيل الآمن safe operation boundaries لمناطق التشغيل الثابتة stable operating zones المحددة بمساعدة قياسات الكثافة الحجمية للطبقة المميعة.

وأثناء عملية البلمرة، يتفاعل جزء صغير (يقال عادة عن حوالي ١٠٪) من التيار الغازي المتدفق نحو الأعلى خلال الطبقة المميعة. أما الجزء الذي لم يتفاعل من التيار، أي، الجزء الأكبر، يمر خلال منطقة تقع فوق الطبقة المميعة تسمى منطقة الجزء الظاهر freeboard zone حيث من الممكن أن تكون عبارة عن منطقة خفض السرعة velocity reduction zone. وفي منطقة الجزء الظاهر، يُسمح للجسيمات البوليميرية الصلبة الأكبر حجماً، التي يتم إسقاطها فوق الطبقة بفعل تفجر eruption الفقائيع الغازية gas bubbles خلال السطح أو التي يتم حملها في التيار الغازي، بالرجوع إلى الطبقة المميعة. أما الجسيمات البوليميرية الصلبة الأصغر حجماً، المعروفة في الصناعة بـ "الدقائق fines"، يتم سحبها مع التيار معاد التدوير لأن سرعات الاستقرار النهائية terminal settling velocities الخاصة بها تكون أقل من سرعة التيار معاد التدوير في منطقة الجزء الظاهر.

ويتم تثبيت أو ضبط درجة حرارة تشغيل العملية process operating temperature عند قيمة تقل عن درجة حرارة اندماج أو التصاق الجسيمات البوليميرية الناتجة. وإن الحفاظ على درجة الحرارة هذه مهماً لمنع انسداد المفاعل بتراكم الكتل الكبيرة البوليميرية polymer chunks التي تنمو بسرعة إذا ما وصلت درجة الحرارة إلى مستويات مرتفعة. وقد تصبح هذه الكتل الكبيرة البوليميرية كبيرة جداً لدرجة تحول دون سحبها من المفاعل في صورة منتج بوليميري مما يؤدي إلى فشل العملية وتعطل المفاعل. كما يمكن أن تسُعط الكتل الكبيرة التي تشارك في عملية المعالجة اللاحقة downstream handling process للمنتج البوليميري، أنظمة النقل transfer systems، وحدات التجفيف drying units أو أجهزة البثق extruders على سبيل المثال. ويمكن معالجة جدران المفاعل وفقاً لبراءة الاختراع الأمريكية رقم ٤,٨٧٦,٣٢٠.

وفي أحد التجسيديات المفضلة لهذا الاختراع، يفضل أن تقع نقطة دخول entry point لتيار معاد التدوير تحت أخفض نقطة للطبقة المميعة وذلك لتوفير تدفق منتظم uniform flow للتيار معاد التدوير في كل المفاعل من أجل المحافظة على الطبقة المميعة في الحالة المعلقة suspended condition وضمان انتظام التيار معاد التدوير الذي يمر نحو الأعلى خلال الطبقة المميعة. وفي تجسيد آخر للاختراع الراهن، يمكن تجزئة التيار معاد التدوير إلى تيارين منفصلين أو أكثر، ويمكن إدخال تيار واحد أو أكثر منه مباشرة إلى الطبقة المميعة بشرط أن

تكون سرعة الغاز في موقع أسفل الطبقة المميعة وفي كل مكان فيها كافية للمحافظة على الطبقة في الحالة المعلقة. فعلى سبيل المثال، يمكن تجزئة التيار معاد التدوير إلى تيارين سائل وغازي حيث يمكن بعد ذلك إدخالهما إلى المفاعل كلٌّ على حدة.

و عند تطبيق العملية المحسنة وفقاً لهذا الاختراع عملياً، يمكن تشكيل التيار معاد التدوير الذي يشتمل على خليط من طور غازي و طور سائل في المفاعل أسفل لوح التوزيع عن طريق حقن سائل وغاز معاد التدوير كلٌّ على حدة في ظروف تُنتج تياراً يشتمل على كل من الطورين.

ولا تتحدد مزايا هذا الاختراع بإنتاج متعددات الأولفين polyolefins. وبالتالي، يمكن تطبيق هذا الاختراع عملياً بالاقتران مع أي تفاعل طارد للحرارة exothermic reaction يجري في طبقة مميعة غازية. وعادةً ما تزداد مزايا عملية تُشغَّل بنمط تكثيفي مقارنة مع عمليات أخرى مباشرة باقتراب درجة حرارة نقطة التكاثف للتيار معاد التدوير من درجة حرارة التفاعل في الجزء الداخلي للطبقة المميعة. وبالنسبة لنقطة تكاثف معينة، يمكن أن تزداد مزايا العملية مباشرة بازدياد نسبة السائل في التيار معاد التدوير العائد إلى المفاعل. ويسمح الاختراع باستخدام نسب مرتفعة من السائل في العملية.

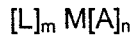
وفي الرسوم المرفقة يوضَّح بشكل أفضل مفاعل ذو طبقة مميعة غازية يكون استخدامه ملائماً بشكل جيد لإنتاج بوليمرات بواسطة العملية وفقاً للاختراع الراهن على وجه الخصوص، ويشار إليه عادة في الشكل ١ بالرقم ١٠. ومن الجدير بالذكر أن نظام التفاعل الموضَّح في الشكل ١ يُراد منه التوضيح فحسب. ويكون الاختراع الراهن ملائماً جداً لأي نظام تفاعل تقليدي يجري في طبقة مميعة.

وبالرجوع الآن إلى الشكل ١، يشتمل المفاعل ١٠ على منطقة تفاعل ١٢ ومنطقة جزء ظاهر حيث في هذه الحالة تكون أيضاً عبارة عن منطقة خفض السرعة ١٤. ويمكن أن تتفاوت نسبة الارتفاع height إلى القطر diameter لمنطقة التفاعل ١٢ اعتماداً على القدرة الإنتاجية production capacity المرغوبة وزمن البقاء residence time المرغوب. وتشتمل منطقة التفاعل ١٢ على طبقة مميعة تشتمل على جسيمات بوليمرية نامية growing polymer particles، جسيمات بوليمرية مشكّلة موجودة

existing formed polymer particles ومقادير صغيرة من الحفاز. وتُحمل الطبقة المميعة في منطقة التفاعل ١٢ بواسطة تيار معاد التدوير أو وسط تمييع ١٦ مكون عادةً من تيار تغذية وموائع معادة التدوير. ويدخل التيار معاد التدوير إلى المفاعل من خلال لوح التوزيع ١٨ الواقع في القسم السفلي للمفاعل حيث يُساعد في التمييع المنتظم uniform fluidization وحمل الطبقة المميعة في منطقة التفاعل ١٢. وللمحافظة على الطبقة المميعة في منطقة التفاعل ١٢ في حالة تكون فيها معلقة وقادرة على البقاء على حالتها، فإن السرعة الظاهرية للغاز المتدفق خلال المفاعل تتجاوز عادةً أدنى تدفق مطلوب للتمييع.

وإن الجسيمات البوليمرية في منطقة التفاعل ١٢ تُساعد في منع تشكل "بقع ساخنة hot spots" موضعية وتحتجز وتوزع جسيمات الحفاز catalyst particles في كل الطبقة المميعة. وعند التشغيل، يُشحن المفاعل ١٠ بقاعدة base مكونة من جسيمات بوليمرية قبل تدفق التيار معاد التدوير ١٦. ويفضل أن تكون هذه الجسيمات البوليمرية مماثلة للجسيمات البوليمرية الجديدة المراد إنتاجها، إلا أنه، إذا اختلفت عنها، فإنه يتم سحبها مع المنتج الأولي المشكل أخيراً بعد بدء تدفق التيار معاد التدوير والحفاز وبعد بدء التفاعل. وعادة ما يفصل الخليط عن مرحلة الإنتاج الجديد الأخير بصفة أساسية لتحديد موضع بديل له. والحفازات المستخدمة في العملية المحسنة وفقاً لهذا الاختراع تكون عادةً شديدة التأثير بالأكسجين oxygen، ولذلك، يفضل تخزين الحفاز في خزان للحفاز catalyst reservoir في وجود غطاء blanket من غاز، يكون خاملاً بالنسبة للحفاز المُخزن، على سبيل المثال لا الحصر، نتروجين nitrogen أو أرجون argon.

وعادة ما تكون الحفازات المتالوسينية metallocene catalysts، على سبيل المثال، هي تلك المركبات الفلززية الانتقالية التي تحتوي على ربيطة ضخمة bulky ligand transition metal compounds والتي يمكن اشتقاقها من الصيغة:



حيث L يمثل ربيطة ضخمة؛ A يمثل مجموعة سهلة الإزالة leaving group و/أو ربيطة مرتبطة بـ M ولها القدرة على إدخال أولفين olefin بين رابطة M-A، M يمثل فلز انتقالي

ويكون  $n$  و  $m$  كفيين بأن يقابل تكافؤ الربيطه الكلي total ligand valency تكافؤ الفلز الانتقالي transition metal valency. ويفضل أن يحتوي الحفاز على أربع روابط تناسقية co-ordinate بحيث يكون المركب قابلاً للتأين إلى حالة شحنة مقدارها  $+1$ .

ويمكن أن يتم ربط أي ربيطين من  $L$  و/أو  $A$  مع بعضهما البعض برابطة جسرية. ويمكن أن يكون المركب المتالوسيني metallocene compound عبارة عن مركبات شطيرية كاملة full-sandwich compounds بها ربيطين  $L$  أو أكثر، قد تكون عبارة عن ربيطات من بنتادينيل حلقي cyclopentadienyl، ربيطات مشتقة من بنتادين حلقي cyclopentadiene أو ربيطات من بنتادينيل حلقي cyclopentadienyl يحمل بدائل، أو مركبات نصف شطيرية half-sandwich compounds بها ربيطة  $L$  واحدة، تكون عبارة عن ربيطة من بنتادينيل حلقي cyclopentadienyl أو ربيطة من بنتادينيل حلقي cyclopentadienyl يحمل بدلاً من ذرة مغايرة heteroatom أو ربيطة من بنتادينيل حلقي cyclopentadienyl يحمل بدلاً من هيدروكربيل hydrocarbyl مثل ربيطة من إندينيل indenyl، ربيطة من بنز إندينيل benzindenyl أو ربيطة من فلورينيل fluorenyl أو أي ربيطة أخرى قادرة على الارتباط بذرة فلز انتقالي ( $M$ ) برابطة  $\pi$ . وترتبط ربيطة ضخمة واحدة أو أكثر من هذه الربيطات الضخمة مع ذرة الفلز الانتقالي برابطة  $\pi$ . ويمكن أن يحمل كل  $L$  بدلاً من توليفة من البدائل، حيث يمكن أن تكون متطابقة أو مختلفة تشمل على سبيل المثال هيدروجين hydrogen أو جذور radicals من ألكيل alkyl، ألكينيل alkenyl أو أريل aryl خطية linear، متفرعة branched أو حلقية cyclic. ويمكن أن تكون ذرة الفلز ( $M$ ) عبارة عن فلز انتقالي من المجموعة ٤، ٥ أو ٦ أو فلز من سلسلة اللانثانيدات lanthanides والأكتينيدات actinides، ويفضل فلز انتقالي من المجموعة ٤ وبشكل خاص، تيتانيوم titanium، زركونيوم zirconium وهفنيوم hafnium بأي حالة تأكسد شكلية formal oxidation state، ويفضل أن يكون مقداره  $+4$ . وفي أحد التجسيدات، يكون الفلز الانتقالي عبارة عن زركونيوم zirconium وتكون الحلقة عبارة عن حلقة بنتادينيل حلقي cyclopentadienyl تحمل بدائل من جذري ألكيل alkyl أو أكثر، ويفضل جذري ألكيل alkyl مختلفين. ويمكن أن ترتبط ربيطات أخرى بالفلز الانتقالي، مثل مجموعة سهلة الإزالة، تشمل على سبيل المثال لا الحصر قواعد ضعيفة weak bases مثل مركبات أمين amines، مركبات

فوسفين phosphines واثير ether. وبالإضافة إلى الفلز الانتقالي، يمكن أن ترتبط هذه الربيطات اختياريًا بـ A أو L.

ويكون الحفاز المتالوسيني metallocene catalyst عبارة عن الأقل عن مكون حفاز متالوسيني metallocene catalyst component أو مركب حفاز متالوسيني metallocene catalyst compound موصوف أعلاه ويحتوي على شق بنتادينيل حلقي cyclopentadienyl واحد أو أكثر في توليفة مع فلز انتقالي. ويمكن تنشيط الحفازات المتالوسينية metallocene catalysts بواسطة منشط activator مثل ألوموكسان alumoxane أو مشتقة منه، منشط مؤين ionizing activator، حمض لويس lewis acid، أو توليفة منه، لتشكيل نظام حفاز فعال لعملية البلمرة active polymerization catalyst system يمكن حمله على مادة حاملة، تكون عادة عبارة عن أكسيد غير عضوي inorganic oxide أو كلوريد غير عضوي inorganic chloride أو مادة راتجية resinous material مثل متعدد إيثيلين polyethylene. وتذكر أمثلة غير محدّدة على حفازات متالوسينية metallocene catalysts وأنواع لأنظمة حفازية في على سبيل المثال براءات الاختراع الأمريكية أرقام ٤,٨٠٨,٥٦١، ٥,٠١٧,٧١٤، ٥,٠٥٥,٤٣٨، ٥,٠٦٤,٨٠٢، ٥,١٢٤,٤١٨، ٥,١٥٣,١٥٧ و ٥,٣٢٤,٨٠٠.

ويتحقق تمييع للطبقة المميعة في منطقة التفاعل ١٢ بالمعدل المرتفع الذي يتدفق عنده التيار معاد التدوير ١٦ في وخلال المفاعل ١٠. وعند التشغيل بشكل نموذجي، يتراوح معدل تدفق التيار معاد التدوير ١٦ من حوالي عشرة أضعاف إلى خمسين ضعف المعدل الذي يتم عنده إدخال تيار التغذية إلى التيار معاد التدوير ١٦. ويزود معدل تدفق التيار معاد التدوير ١٦ المرتفع هذا سرعة الغاز الظاهرية الضرورية لتعليق وخط الطبقة المميعة في منطقة التفاعل ١٢ في حالة مميعة.

ويكون للطبقة المميعة مظهر عام مماثل لذلك الخاص بسائل يغلي بشدة vigorously boiling liquid مع وجود، كتلة كثيفة dense mass من الجسيمات في حركة مستقلة individual motion يسببها تخلل percolation الغاز واندفاعه على شكل فقائيع bubbling خلال الطبقة المميعة. وعندما يمر التيار معاد التدوير ١٦ خلال الطبقة المميعة في منطقة التفاعل ١٢، يحدث هبوط في الضغط. ويكون هذا الهبوط في الضغط مساوياً أو أكبر قليلاً من وزن

الطبقة المميعة في منطقة التفاعل ١٢ مقسوماً على مساحة المقطع العرضي cross-sectional area لمنطقة التفاعل ١٢. مما يجعل الهبوط في الضغط معتمداً على الشكل الهندسي للمفاعل reactor geometry.

وبالرجوع مرة أخرى إلى الشكل ١، يدخل تيار التغذية التعويضي make-up feed في التيار معاد التدوير ١٦ عند، على سبيل المثال لا الحصر، النقطة ٢٢. ويتلقى جهاز تحليل الغاز gas analyzer ٢٤ عينات الغاز gas samples من خط التيار معاد التدوير ١٦ ويقوم بمراقبة تركيب التيار معاد التدوير ١٦ الذي يمر خلاله. كما يهياً جهاز تحليل الغاز ٢٤ لضبط تركيب خط التيار معاد التدوير ١٦ وتيار التغذية للمحافظة على تركيب التيار معاد التدوير ١٦ في منطقة التفاعل ١٢ في حالة الاستقرار. وعادة ما يقوم جهاز تحليل الغاز ٢٤ بتحليل العينات المأخوذة من خط التيار معاد التدوير ١٦ عند نقطة واقعة بين منطقة الجزء الظاهر ١٤ والمبادل الحراري heat exchanger ٢٦، ويفضل، بين الضاغط compressor ٢٨ والمبادل الحراري ٢٦.

ويمر التيار معاد التدوير ١٦ نحو الأعلى خلال منطقة التفاعل ١٢ ماصاً adsorbing الحرارة المتولدة عن عملية البلمرة هذه. ويخرج هذا الجزء من التيار معاد التدوير ١٦ الذي لم يتفاعل في منطقة التفاعل ١٢ منها ويمر خلال منطقة خفض السرعة أو منطقة الجزء الظاهر ١٤. وكما وصف سابقاً، فإنه في هذه المنطقة، منطقة خفض السرعة ١٤، يرجع جزء كبير من البوليمر المحمول إلى الطبقة المميعة في منطقة التفاعل ١٢ مما يقلل نقل الجسيمات البوليمرية الصلبة solid polymer particle في خط التيار معاد التدوير ١٦. ثم يُضغَط التيار معاد التدوير ١٦ حالما يتم سحبه من المفاعل فوق منطقة الجزء الظاهر ١٤ في الضاغط ٢٨ ويمر خلال المبادل الحراري ٢٦، حيث تتم إزالة الحرارة المتولدة عن تفاعل البلمرة وانضغاط الغاز gas compression من التيار معاد التدوير ١٦ قبل إرجاع التيار معاد التدوير ١٦ إلى منطقة التفاعل ١٢ في المفاعل ١٠. ويكون المبادل الحراري ٢٦ من النوع التقليدي ويمكن وضعه في خط التيار معاد التدوير ١٦ إما في وضع رأسي vertical أو أفقي horizontal. وفي تجسيد بديل لهذا الاختراع، يمكن تزويد أكثر من منطقة تبادل حراري

heat exchanging zone أو أكثر من منطقة انضغاط compression zone واحدة في خط التيار معاد التدوير ١٦.

وبالرجوع مرة أخرى إلى الشكل ١، يرجع التيار معاد التدوير ١٦ عند خروجه من المبادل الحراري ٢٦ إلى الجزء السفلي من المفاعل ١٠. وبشكل مفضل، توضع حارفة تدفق المائع fluid flow deflector ٣٠ تحت لوح توزيع الغاز ١٨. وتحول حارفة تدفق المائع ٣٠ دون ترسب البوليمر في صورة كتلة صلبة solid mass وتحافظ على حمل السائل والجسيمات البوليمرية في التيار معاد التدوير ١٦ تحت لوح التوزيع ١٨. ويكون لوح حارفة تدفق مائع fluid flow deflector plate على شكل قرص حلقي annular disc هو النوع المفضل الموصوف، على سبيل المثال، في براءة الاختراع الأمريكية رقم ٤,٩٣٣,١٤٩. ويوفر استخدام قرص حلقي النوع تدفق مركزي نحو الأعلى central upward flow وتدفق محيطي نحو الخارج outer peripheral flow. ويساعد التدفق المركزي نحو الأعلى في حمل قطيرات السائل liquid droplets في الرأس السفلي ويساعد التدفق المحيطي نحو الخارج في تقليل تراكم build up الجسيمات البوليمرية في الرأس السفلي. ويقوم لوح التوزيع ١٨ بتشتيت diffuse التيار معاد التدوير ١٦ لمنع دخول التيار إلى منطقة التفاعل ١٢ في صورة تيار متحرك نحو الأعلى مرتب مركزياً centrally disposed upwardly moving stream أو في صورة نفثات jet يعطل تمييع الطبقة المميعة في منطقة التفاعل ١٢.

ويتم ضبط درجة حرارة الطبقة المميعة بالاعتماد على نقطة التصاق الجسيمات particle sticking point لكن بشكل أساسي اعتماداً على ثلاثة عوامل: (١) فعالية الحفاز catalyst activity ومعدل حقن الحفاز catalyst injection الذي يتحكم بمعدل البلورة ومعدل تولد الحرارة heat generation المرافق، (٢) درجة حرارة، ضغط وتركيب التيارين معاد التدوير والتعويضي اللذين يتم إدخالهما إلى المفاعل و (٣) حجم التيار معاد التدوير الذي يمر خلال الطبقة المميعة. وإن مقدار السائل الذي يتم إدخاله إلى الطبقة مع التيار معاد التدوير أو بشكل منفصل كما وصف سابقاً بشكل خاص يؤثر على درجة الحرارة لأن السائل يتبخر في المفاعل ويعمل على تقليل درجة حرارة الطبقة المميعة. وعادة ما يُستخدم معدل إضافة الحفاز catalyst addition للتحكم بمعدل إنتاج البوليمر.

- وفي التجسيد المفضل، تبقى درجة حرارة الطبقة المميعة في منطقة التفاعل ١٢ ثابتة في حالة الاستقرار عن طريق إزالة حرارة التفاعل بشكل متواصل. وتصل منطقة التفاعل ١٢ إلى حالة الاستقرار عندما يتم العمل على موازنة مقدار الحرارة المتولدة في العملية مع مقدار الحرارة المزالة. وتتطلب الحالة الاستقرار هذه موازنة الكمية الكلية من المادة التي تشارك في عملية البلورة مع مقدار البوليمر المزال والمادة الأخرى المزالة. وعليه، يكون كل من درجة الحرارة، الضغط، والتركييب عند أي نقطة معينة في العملية ثابتاً مع الزمن. ولا يوجد تدرج كبير في درجة الحرارة *significant temperature gradient* في غالبية الطبقة المميعة في منطقة التفاعل ١٢، إلا أنه، يوجد تدرج في درجة الحرارة في الجزء السفلي من الطبقة المميعة في منطقة التفاعل ١٢ في المنطقة الواقعة فوق لوح توزيع الغاز ١٨. وينتج هذا التدرج من الفرق بين درجة حرارة التيار معاد التدوير ١٦ الذي يدخل خلال لوح التوزيع ١٨ عند الجزء السفلي من المفاعل ١٠ ودرجة حرارة الطبقة المميعة في منطقة المفاعل ١٢.
- ويتطلب التشغيل الفعال للمفاعل ١٠ توزيعاً جيداً للتيسار معاد التدوير ١٦. وإذا سُمح لجسيمات البوليمر والحفاز النامية أو المتشكلة بالترسب من الطبقة المميعة، يمكن أن يحدث اندماج لجسيمات البوليمر. ويمكن أن يؤدي هذا، في حالة قصوى، إلى تشكل كتلة صلبة في كل المفاعل. ويحتوي مفاعل تجاري محدد الحجم *commercial-sized reactor* على آلاف الأرتال أو الكيلو غرامات من المواد الصلبة البوليمرية عند أي زمن معين. وتكون إزالة كتلة صلبة من البوليمر بهذا الحجم أمراً بالغ الصعوبة ويستلزم جهداً كبيراً وزمناً طويلاً لإيقاف التشغيل. وبتحديد ظروف التشغيل الثابتة بمساعدة قياس الكثافة الحجمية للطبقة المميعة فإنه يمكن إجراء عمليات بلورة محسنة حيث تتم المحافظة على تمييع الطبقة المميعة وحملها في منطقة التفاعل ١٢ في المفاعل ١٠.
- وفي التجسيد المفضل، تُستخدم الاختلافات في الكثافة الحجمية للطبقة المميعة لصنف معين من التركييب البوليمري و/أو الحفازي لاستمئثال ظروف العملية *process conditions* وتصميم الوحدة الصناعية *plant design*. ويُعبّر عن الكثافة الحجمية للطبقة المميعة بنسبة الهبوط في الضغط المقاس في اتجاه نحو الأعلى عبر جزء مثبت مركزياً *centrally fixed portion* للمفاعل إلى ارتفاع هذا الجزء المثبت. والقيمة الوسطية *mean value*

هي تلك التي قد تزيد أو تقل عن الكثافة الحجمية الموضعية عند أي نقطة في جزء المفاعل المثبت. ومما يجب فهمه أنه في ظروف معينة معروفة لأولئك المتمرسين في التقنية، يمكن قياس قيمة وسطية تزيد أو تقل عن الكثافة الحجمية للطبقة الموضعية.

واكتشَفَ مقدمو الطلب أنه بازياد تركيز المكوّن القابل للتكثيف condensable component في التيار الغازي المتدفق خلال الطبقة، يمكن الوصول إلى نقطة قابلة للتحديد identifiable point تكون بعدها العملية معرضة لخطر الفشل إذا ازداد التركيز بشكل إضافي. وتتميز هذه النقطة بانخفاض في الكثافة الحجمية للطبقة المميعة غير قابل للانعكاس وزيادة في تركيز المائع القابل للتكثيف في الغاز. وقد لا يكون لمحتوى السائل في التيار معاد التدوير الذي يتم إدخاله إلى المفاعل علاقة مباشرة بذلك. وعادةً ما يحدث الانخفاض في الكثافة الحجمية للطبقة المميعة دون حدوث أي تغيير مقابل في الكثافة الحجمية للطبقة المستقرة لحبيبات المنتج النهائية final product granules. وبالتالي، لا يتضمن التغيير في سلوك التميع fluidization behaviour الذي يعكسه الانخفاض في الكثافة الحجمية للطبقة المميعة ظاهرياً أي تغيير دائم في خصائص الجسيمات البوليمرية.

وتعتمد تراكيز المائع القابل للتكثيف في الغاز gas condensable fluid concentrations التي يحدث عندها انخفاضات في الكثافة الحجمية للطبقة المميعة على نوع البوليمر الناتج وظروف أخرى للعملية. ويمكن تحديدها بمراقبة الكثافة الحجمية للطبقة المميعة عند ازدياد تراكيز المائع القابل للتكثيف في الغاز لنوع معين من البوليمرات وظروف أخرى للعملية.

وتعتمد الكثافة الحجمية للطبقة المميعة (FBD) على متغيرات أخرى بالإضافة إلى تركيز المائع القابل للتكثيف في الغاز، بما في ذلك على سبيل المثال السرعة الظاهرية للغاز المتدفق خلال المفاعل، وخصائص الجسيم مثل الحجم، الكثافة والكثافة الحجمية للطبقة المستقرة (SBD) بالإضافة إلى كثافة، لزوجة viscosity، درجة حرارة وضغط الغاز. وبالتالي، فإنه في الاختبارات التي تُجرى لتحديد التغيرات في الكثافة الحجمية للطبقة المميعة المسؤولة عن التغيرات في تركيز المائع القابل للتكثيف في الغاز، يجب تجنب حدوث تغيرات كبيرة في ظروف أخرى. ولذلك، يتم ضمن نطاق هذا الاختراع مراقبة هذه المتغيرات وغيرها والتي يمكن منها تحديد الكثافة الحجمية للطبقة المميعة، والتي تؤثر على عدم ثبات الطبقة

bed instabilities. ولأغراض هذه الموصفة تشمل مراقبة أو المحافظة على الكثافة الحجمية للطبقة المميعة مراقبة أو المحافظة على هذه المتغيرات الموصوفة أعلاه التي تؤثر على الكثافة الحجمية للطبقة المميعة أو المستخدمة لتحديد الكثافة الحجمية للطبقة المميعة.

ومع أنه يمكن التكيف مع الانخفاض المعتدل في الكثافة الحجمية للطبقة المميعة دون فقدان التحكم، إلا أن التغيرات الإضافية في تركيب الغاز أو المتغيرات الأخرى التي تريد أيضاً من درجة حرارة نقطة التكاثر قد يُرافقها انخفاض غير قابل للانعكاس في الكثافة الحجمية للطبقة المميعة، ظهور "بقع ساخنة" في طبقة المفاعل، تشكل كتل مترابطة مدمجة fused agglomerates وإيقاف تشغيل المفاعل في النهاية.

ومن النتائج العملية الأخرى المرتبطة مباشرة بالانخفاض في الكثافة الحجمية للطبقة المميعة قدرة منخفضة لنظام تصريف لمفاعل ذو حجم ثابت fixed-volume reactor discharge system على إنتاج البوليمرات وزمن بقاء منخفض لمفاعل البوليمر/الحفاز عند معدل إنتاج ثابت للبوليمرات. وقد يقلل الأخير، لحفاز معين، إنتاجية الحفاز ويزيد مستوى المواد الحفازية المتبقية catalyst residues في البوليمر الناتج. وفي تجسيد مفضل يكون من المرغوب تقليل تركيز المائع القابل للتكثيف في الغاز إلى الحد الأدنى بالنسبة لمعدل إنتاج مفاعل مستهدف معين ومتطلبات تبريد مرافقة associated cooling requirement.

ويمكن باستخدام اختلافات من هذا القبيل في الكثافة الحجمية للطبقة المميعة تحديد ظروف تشغيل ثابتة. وحالما يتم تحديد تركيب ملائم، قد يُستخدم التركيب لتحقيق ساعات تبريد أعلى بكثير للتيار معاد التدوير (دون مواجهة عدم ثبات الطبقة) عن طريق تبريد ذلك التركيب إلى درجة أكبر. وقد تُضاف مواد قابلة للتكثيف وغير قابلة للبلمره بمقادير مناسبة لصنف خاص لتحقيق إنتاجية مفاعل مرتفعة مع المحافظة على ظروف جيدة في الطبقة المميعة بالبقاء ضمن منطقة التشغيل الثابتة المحددة بهذه الطريقة. ويمكن تحقيق إنتاجية مفاعل مرتفعة في عملية ما أو يمكن، بدلالة تصميم وحدة صناعية، تصميم وحدة صناعية ذات قدرة إنتاجية كبيرة بقطر مفاعل صغير نسبياً أو يمكن تعديل مفاعلات موجودة لتحقيق قدرة إنتاجية كبيرة دون تغيير حجم المفاعل، انظر براءة الاختراع الأمريكية

رقم ٥,٣٥٢,٧٤٩، نشرة براءة الاختراع الدولية رقم A-٩٦٠٨٥٢١ وبراءة الاختراع الأمريكية رقم ٥,٤٦٢,٩٩٩.

و عند قيم إنتاجية أعلى للمفاعل، وجد أنه، بالبقاء ضمن الحدود التي تحددها التغييرات المقبولة في الكثافة الحجمية للطبقة المميعة، يمكن التكيف مع مقادير للسائل المتكثف تزيد عادة عن ٢٪، ٥٪، ١٠٪، ١٢٪، ١٥٪، ١٨٪، ٢٠٪، ٢٢٪، ٢٥٪، ٢٧٪، ٣٠٪ أو حتى ٣٥٪ مع تجنب مستويات كبيرة من التكتل أو التصفيح الناشئ عن انهيار الطبقة المميعة. وتقع مقادير السائل المتكثف على أساس الوزن الكلي للتيار معاد التدوير أو وسط التميع في المدى من ٢ إلى ٥٠٪ وزناً، ويفضل أن يزيد عن مقدار يتراوح من ١٠ إلى ٥٠٪ وزناً والأفضل من ذلك من ١٥ إلى ٤٠٪ وزناً، والأفضل من ذلك أيضاً من ٢٠ إلى ٤٠٪ وزناً، والأكثر تفضيلاً من ٢٥ إلى ٤٠٪ وزناً.

ومن المفضل مراقبة الكثافة الحجمية للطبقة المميعة بقياس الفرق في الضغط من جزء من الطبقة المميعة غير معرض لاضطرابات فوق لوح التوزيع. في حين، تقليدياً، تؤخذ الاختلافات في الكثافة الحجمية للطبقة المميعة في الجزء السفلي من الطبقة على أنها دليل على انهيار الطبقة الواقعة فوق لوح التوزيع، بحيث يتم استخدام الكثافة الحجمية للطبقة المميعة العلوية المقاسة من موقع بعيد عن لوح التوزيع كمرجع ثابت، ووجد على نحو مدهش في الوقت الحاضر أن التغييرات في الكثافة الحجمية للطبقة المميعة العلوية ترتبط بالتغير في تركيب التيار ويمكن استخدامها لإيجاد وتحديد مناطق تشغيل ثابتة.

ويُعبّر عن دالة الكثافة الحجمية (Z) كما عرّف في هذا البيان بالمعادلة التالية:

$$Z = \frac{(\rho_{bf} - \rho_g) / \rho_{bs}}{(\rho_s - \rho_g) / \rho_s}$$

حيث  $\rho_{bf}$  يمثل الكثافة الحجمية للطبقة المميعة،  $\rho_{bs}$  يمثل الكثافة الحجمية للطبقة المستقرة،  $\rho_g$  يمثل كثافة الغاز، و  $\rho_s$  يمثل كثافة المادة الصلبة (الراتنج). ويمكن حساب دالة الكثافة الحجمية (Z) من قياسات العملية والمنتج.

وفي أحد التجسيديات، تعرّف دالة الكثافة الحجمية (Z) بالمعادلة التالية:

$$Z \leq \frac{0.59 - p_g / p_{bs}}{1 - p_g / p_s}$$

حيث  $p_{bf}$  يمثل الكثافة الحجمية للطبقة المميعة،  $p_{bs}$  يمثل الكثافة الحجمية للطبقة المستقرة،  $p_g$  يمثل كثافة الغاز، و  $p_s$  يمثل كثافة المادة الصلبة (الراتنج).

وفي الاختراع الراهن، يتم تجنب تعطل التميع بالمحافظة على أن تكون قيمة دالة الكثافة الحجمية ( $Z$ ) أكبر من القيم الصغرى أو القيم الحدية limit values المبينة في الجدولين أ و ب التاليين على أساس القيم المحسوبة لـ  $X$  و  $Y$ .

ولأغراض هذه المواصفة وعناصر الحماية الملحقة يُعرّف  $X$  و  $Y$  وفقاً للمعادلتين

التاليتين:

$$X = \text{LOG} \left[ \frac{d_p \rho_g U_o}{\mu} \right]$$

$$Y = \text{LOG} \left[ \frac{g d_p^3 \rho_g p_{bs} (p_s - p_g)}{p_s \mu^2} \right]$$

حيث  $d_p$  يمثل المتوسط الوزني للقطر الجسيمي،  $g$  يمثل تسارع الجاذبية (٩,٨٠٥ متر/ثانية<sup>٢</sup>)،  $U_o$  يمثل السرعة الظاهرية للغاز، و  $\mu$  يمثل لزوجة الغاز.

ولأغراض هذه المواصفة وعناصر الحماية الملحقة تعتمد القيمة الحدية المحسوبة لدالة الكثافة الحجمية على قيم دالتي  $X$  و  $Y$  كما حسبت باستخدام المعادلات المبينة أعلاه. وتُسمى القيمة الحدية المحسوبة العدد المحدد من الجدول أ و/أو ب باستخدام القيم المحسوبة لـ  $X$  و  $Y$ .

ويبين الجدول أ القيم الحدية المحسوبة لدالة الكثافة الحجمية لأمداء لـ  $X$  و  $Y$ .  
ويبين الجدول ب القيم الحدية المحسوبة لدالة الكثافة الحجمية لأمداء مفضلة لـ  $X$  و  $Y$ .

ومع أن الجدول أ و/أو ب لا يُمثل إلا قيم نقطية point values مختارة لـ  $X$  و  $Y$ ، إلا أنه سيدرك أحد الملمين في التقنية أنه من الضروري عادة استكمال قيم  $X$  و  $Y$  بالاستقراء للحصول على قيمة  $Z$  حدية مقابلة.

وفي تجسيد مفضل تتم المحافظة على دالة الكثافة الحجمية ( $Z$ ) عند قيمة لا تقل عن والأفضل عند قيمة تزيد عن، القيمة المزودة في الجدول أ و/أو ب باستخدام قيم  $X$  و  $Y$ .  
وفي تجسيد آخر كذلك تتم المحافظة على دالة الكثافة الحجمية ( $Z$ ) عند قيمة تزيد عن القيمة الحدية لدالة الكثافة الحجمية المحددة من الجدولين أ و ب بنسبة تزيد عن ١٪ والأفضل بنسبة تزيد عن ٢٪، والأفضل من ذلك أن تزيد عن ٤٪ والأكثر تفضيلاً أن تزيد عن ٥٪.  
وفي تجسيد آخر تقع قيمة دالة الكثافة الحجمية ( $Z$ ) في المدى من ٠,٢ إلى ٠,٧، وبشكل مفضل في المدى من ٠,٣ إلى ٠,٦، والأفضل أن تزيد عن قيمة تتراوح من ٠,٤ إلى ٠,٦.

ويمكن أن يكون القطر الجسيمي ( $d_p$ ) في المدى من ١٠٠ إلى ٣٠٠٠ ميكرون (١ ميكرون = ١ ميكرومتر micrometer)، وبشكل مفضل من ٥٠٠ إلى ٢٥٠٠ ميكرون، والأفضل من ٥٠٠ إلى ٢٠٠٠ ميكرون، والأكثر تفضيلاً من ٥٠٠ إلى ١٥٠٠ ميكرون.

ويمكن أن تكون لزوجة الغاز ( $\mu$ ) في المدى من ٠,٠١ إلى ٠,٠٢ سنتي بويز (cp) وبشكل مفضل من ٠,٠١ إلى ٠,٠١٨ سنتي بويز والأكثر تفضيلاً من ٠,٠١١ إلى ٠,٠١٥ سنتي بويز (١ سنتي بويز = ١ ميغاباسكال.ثانية).

ويمكن أن تكون الكثافة الحجمية للطبقة المستقرة (SBD) أو ( $Pbs$ ) في المدى من ١٦٠,٢ إلى ٥٦١ كغم/م<sup>٣</sup> (١٠ إلى ٣٥ رطل/قدم<sup>٣</sup>)، وبشكل مفضل من ١٩٣ إلى ٥٦١ كغم/م<sup>٣</sup> (١٢ إلى ٣٥ رطل/قدم<sup>٣</sup>)، والأفضل من ٢٢٤,٣ إلى ٥١٣ كغم/م<sup>٣</sup> (١٤ إلى ٣٢ رطل/قدم<sup>٣</sup>) والأكثر تفضيلاً من ٢٤٠,٣ إلى ٤٨١ كغم/م<sup>٣</sup> (١٥ إلى ٣٠ رطل/قدم<sup>٣</sup>).

ويمكن أن تكون كثافة الغاز ( $Pg$ ) في المدى من ٨ إلى ٧٧ كغم/م<sup>٣</sup> (٠,٥ إلى ٤,٨ رطل/قدم<sup>٣</sup>)، وبشكل مفضل من ١٦ إلى ٦٤,١ كغم/م<sup>٣</sup> (١ إلى ٤ رطل/قدم<sup>٣</sup>)، والأفضل

من ١٧,٦ إلى ٦٤,١ كغم/م<sup>٢</sup> (١,١ إلى ٤ رطل/قدم<sup>٢</sup>) والأكثر تفضيلاً من ١٩,٣ إلى ٥٧,٩ كغم/م<sup>٢</sup> (١,٢ إلى ٣,٦ رطل/قدم<sup>٢</sup>).

وتكون كثافة الراتنج الصلب ( $P_s$ ) في المدى من ٠,٨٦ إلى ٠,٩٧ غم/مل، وبشكل مفضل في المدى من ٠,٨٧ إلى ٠,٩٧ غم/مل، والأفضل في المدى من ٠,٨٧٥ إلى ٠,٩٧٠ غم/مل والأكثر تفضيلاً في المدى من ٠,٨٨ إلى ٠,٩٧ غم/مل.

ويمكن أن تكون درجة حرارة المفاعل بين ٦٠ و ١٢٠ م، وبشكل مفضل يمكن أن تتراوح من ٦٠ إلى ١١٥ م والأكثر تفضيلاً يمكن أن تكون في المدى من ٧٠ إلى ١١٠ م.

ويمكن أن يتراوح ضغط المفاعل من ٦٨٩,٥ إلى ٦٨٩٥ كيلوباسكال قياسي

(kilopascal gauge (kPag) (١٠٠ إلى ١٠٠٠ رطل/بوصة<sup>٢</sup> قياسي pounds/square inch gauge

(psig))، وبشكل مفضل من ١٠٣٤ إلى ٤١٣٧ كيلوباسكال قياسي (١٥٠ إلى

٦٠٠ رطل/بوصة<sup>٢</sup> قياسي (psig))، والأفضل من ١٣٧٩ إلى ٣٤٤٨ كيلوباسكال قياسي

(٢٠٠ إلى ٥٠٠ رطل/بوصة<sup>٢</sup> قياسي (psig)) والأكثر تفضيلاً من ١٧٢٤ إلى

٢٧٥٨ كيلوباسكال قياسي (٢٥٠ إلى ٤٠٠ رطل/بوصة<sup>٢</sup> قياسي (psig)).









وعلى نحو مفيد يتم تبريد التيار معاد التدوير وإمراره بسرعة معينة خلال المفاعل بحيث تكون سعة التبريد كافية لتزويد إنتاجية المفاعل المعبر عنها بأرطال من البوليمر لكل ساعة/قدم<sup>٢</sup> (hr/ft<sup>2</sup>) لمساحة مقطع عرضي معينة للمفاعل عن ٢٤٤١ كغم/ساعة-م<sup>٢</sup> (٥٠٠ رطل/ساعة-قدم<sup>٢</sup>)، على وجه الخصوص عن ٢٩٢٩ كغم/ساعة-م<sup>٢</sup> (٦٠٠ رطل/ساعة-قدم<sup>٢</sup>) مع حدوث تغيير في المحتوى الحراري للتيار معاد التدوير من ذلك المحسوب عند ظروف مدخل المفاعل reactor inlet إلى ذلك المحسوب عند مخرج المفاعل reactor outlet بما لا يقل عن ٢١,٦٢ سعر حراري/غم (٤٠ وحدة حرارة بريطانية/رطل)، ويفضل بما لا يقل عن ٢٧,٠٣ سعر حراري/غم (٥٠ وحدة حرارة بريطانية/رطل). ويفضل إضافة خليط من المكونين السائل والغازي للتيار من موقع أسفل لوح توزيع للمفاعل reactor distributor plate. وتكون إنتاجية هذا المفاعل مساوية لمعدل الإنتاج الزمني الحيزي مضروباً في ارتفاع الطبقة المميعة.

وفي التجسيد المفضل وفقاً للاختراع الراهن، يبخر السائل الذي يتم إدخاله إلى المفاعل ١٠ لتحقيق فوائد سعة التبريد الكبيرة لمفاعل عملية البلمرة هذه. وقد تعزز مقادير السائل المرتفعة في الطبقة تشكل الكتل المتراكمة agglomerates التي لا يمكن تحطيمها بفعل قوى ميكانيكية mechanical forces موجودة في الطبقة. مما يؤدي بالتالي إلى زوال التميع defluidization، انهيار الطبقة وإيقاف تشغيل المفاعل. وبالإضافة لذلك، يمكن أن يؤثر وجود السوائل على درجات حرارة الطبقة الموضعية local bed temperatures كما تؤثر على قدرة العملية على إنتاج بوليمر له خواص متوافقة، لأن هذا يقتضي بشكل أساسي ثبات درجة الحرارة في كل الطبقة. ولهذه الأسباب، فإن كمية السائل التي يتم إدخالها إلى الطبقة المميعة تحت مجموعة محددة من الظروف يجب أن لا تتجاوز بشكل أساسي ما سيتبخر في المنطقة السفلية من الطبقة المميعة، حيث تكون القوى الميكانيكية المقترنة بدخول التيار معاد التدوير خلال لوح التوزيع كافية لتحطيم الكتل المتراكمة المتشكلة بواسطة تفاعل الجسيمات مع السائل liquid-particle interaction.

وقد اكتُشف في هذا الاختراع أنه يمكن بتحديد الظروف الحدية الخاصة بتركيب الغاز المتدفق خلال الطبقة المحافظة على طبقة مميعة قادرة على البقاء على حالتها عند

مستويات تبريد مرتفعة، لتركيب محدد وخصائص فيزيائية محدّدة لجسيمات المنتج في الطبقة المميعة وظروف مفاعل وظروف إعادة تدوير معينة أخرى أو ذات صلة.

وما دامت لا توجد رغبة للتقيّد بأي نظرية، يقترح مقدمو الطلب أنه قد يعكس النقصان الملاحظ في الكثافة الحجمية للطبقة المميعة تمدّد expansion الطور الجسيمي الكثيف dense particulate phase وتغير في سلوك الفقائيع bubble behavior داخل الطبقة المميعة.

وبالرجوع إلى الشكل ١، يُضاف عادةً منشط للحفاز catalyst activator عند موقع يلي المبادل الحراري ٢٦، عند اللزوم بالاعتماد على الحفاز المستخدم. وقد يتم إدخال منشط الحفاز من موزع dispenser ٣٢ في التيار معاد التدوير ١٦. غير أنّ العملية المحسّنة وفقاً للاختراع الراهن لا تتحدّد بموقع إدخال منشط الحفاز أو أية مكونات مطلوبة أخرى مثل معززات الحفاز catalyst promoters.

ويمكن حقن الحفاز من خزان الحفاز catalyst reservoir بشكل متقطع أو متواصل داخل منطقة التفاعل للطبقة المميعة ١٢ بمعدل مفضل عند نقطة ٣٤ موجودة أعلى لوح توزيع الغاز ١٨. وفي التجسيد المفضل كما هو موصوف أعلاه، يُحقن الحفاز عند نقطة حيث يتم إنجاز أفضل خلط مع الجسيمات البوليمرية polymer particles داخل الطبقة المميعة ١٢. ويجب أن يكون الحقن المفضل داخل المفاعل ١٠ من موقع فوق لوح توزيع الغاز ١٨، وليس أسفله، بسبب أنّ بعض الحفازات تكون عالية الفعالية. فقد يؤدي حقن الحفاز من منطقة أسفل لوح توزيع الغاز ١٨ إلى حدوث البلمرة للمنتج في هذه المنطقة، مما يؤدي في النهاية إلى انسداد لوح توزيع الغاز ١٨. كما يُساعد إدخال الحفاز من موقع فوق لوح توزيع الغاز ١٨ في التوزيع المنتظم uniform distribution للحفاز في كل الطبقة المميعة ١٢، وبناءً على ذلك يُساعد على منع تشكّل "البقع الساخنة" الناتجة من التراكيز المرتفعة الموضعية للحفاز local catalyst concentrations. ويكون إجراء عملية الحقن مفضلاً في الجزء السفلي من الطبقة المميعة في منطقة التفاعل ١٢ لتوفير التوزيع المنتظم وتقليل نقل الحفاز داخل خط التيار معاد التدوير إلى الحد الأدنى حيث قد تؤدي البلمرة في آخر الأمر إلى انسداد خط التيار معاد التدوير والمبادل الحراري.

وقد تُستخدم تشكيلة من التقنيات لعملية حقن الحفاز في العملية المحسنة وفقاً للاختراع الراهن، على سبيل المثال التقنية الموصوفة في براءة الاختراع الأمريكية رقم ٣,٧٧٩,٧١٢. حيث يكون من المفضل استخدام غاز خامل inert gas، مثلاً نيتروجين nitrogen أو سائل خامل inert liquid يتطاير بسرعة في ظروف المفاعل لنقل الحفاز إلى منطقة التفاعل للطبقة المميعة ١٢. ويحدّد معدل حقن الحفاز catalyst injection rate وتركيز المونمر في التيار معاد التدوير ١٦ معدل إنتاج البوليمر في منطقة التفاعل للطبقة المميعة ١٢. ويكون من الممكن ببساطة التحكم بمعدل إنتاج البوليمر الناتج بضبط معدل حقن الحفاز.

وفي نمط التشغيل المفضل للمفاعل ١٠ حيث باستخدام العملية المحسنة وفقاً للاختراع الراهن، يتم المحافظة على ارتفاع الطبقة المميعة في منطقة التفاعل ١٢ بسحب جزء من المنتج البوليمري بمعدل متوافق مع تشكل المنتج البوليمري. ويكون مفيداً استخدام أدوات instrumentation للكشف عن أي تغيرات في درجة الحرارة أو الضغط في كل المفاعل ١٠ والتيار معاد التدوير ١٦ لمراقبة التغيرات في ظروف الطبقة المميعة في منطقة التفاعل ١٢. كما يتيح استخدام هذه الأدوات الضبط اليدوي manual adjustment أو الضبط الأوتوماتي automatic adjustment لمعدل حقن الحفاز و/أو درجة حرارة التيار معاد التدوير.

وعند تشغيل المفاعل ١٠، يُزال المنتج من المفاعل من خلال نظام تصريف ٣٦. ومن المفضل أن يتم إتباع عملية تصريف المنتج البوليمري بإجراء عملية لفصل الموائع من المنتج البوليمري. وقد تُعاد هذه الموائع إلى خط التيار معاد التدوير ١٦ على شكل غاز عند النقطة ٣٨ و/أو على شكل سائل مكثّف عند النقطة ٤٠. ويوجّه المنتج البوليمري إلى وحدة معالجة لاحقة downstream processing عند النقطة ٤٢. ولا يتحدّد تصريف المنتج البوليمري بالطريقة المبيّنة في الشكل ١، التي لا توضح إلا طريقة تصريف خاصة واحدة. كما يمكن استخدام أنظمة تصريف أخرى، على سبيل المثال، تلك التي كشف عنها والمطالب بحمايتها في براءة الاختراع الأمريكية بالأرقام ٤,٥٤٣,٣٩٩، و ٤,٥٨٨,٧٩٠ باسم جنكينز Jenkins ومعاونيه.

ووفقاً للاختراع الراهن، يتم تزويد عملية لزيادة إنتاجية المفاعل لإنتاج بوليمر في مفاعل ذي طبقة مميعة يتحدث فيه تفاعل بلمرة طارد للحرارة

exothermic polymerization reaction بتبريد التيار معاد التدوير إلى درجة حرارة دون نقطة التكتاف الخاصة به وإعادة التيار معاد التدوير الناتج إلى المفاعل. ويمكن إعادة تدوير التيار معاد التدوير المحتوي على سائل بنسبة تزيد عن ١٥٪ وزناً، وبشكل مفضل بنسبة تزيد عن ٢٠٪ وزناً إلى المفاعل للمحافظة على الطبقة المميعة عند درجة حرارة مرغوبة.

وفي العمليات وفقاً للاختراع، قد تزداد سعة التبريد للتيار معاد التدوير أو وسط التميع بشكل كبير بواسطة كل من تبخير السوائل المكثفة المحمولة في التيار معاد التدوير وكنتيجة لفرق درجة الحرارة الكبير بين التيار معاد التدوير الداخل ودرجة حرارة الطبقة المميعة. وفي التجسيد المفضل تختار البوليمرات، البوليمرات المتجانسة homopolymers أو البوليمرات الإسهامية copolymers الناتجة من راتنج غشائي الصنف film grade resin له دليل صهارة Melt Index (MI) يتراوح من ٠,٠١ إلى ٥,٠، وبشكل مفضل من ٠,٥ إلى ٥,٠ وكثافة تتراوح من ٠,٩٠٠ إلى ٠,٩٣٠؛ أو راتنج مقولب الصنف molding grade resin له دليل صهارة MI يتراوح من ٠,١٠ إلى ١٥٠,٠، وبشكل مفضل من ٤,٠ إلى ١٥٠,٠ وكثافة تتراوح من ٠,٩٢٠ إلى ٠,٩٣٩؛ أو راتنج عالي الكثافة high density resin له دليل صهارة MI يتراوح من ٠,٠١ إلى ٧٠,٠، وبشكل مفضل من ٢,٠ إلى ٧٠,٠ وكثافة تتراوح من ٠,٩٤٠ إلى ٠,٩٧٠؛ ويعبر عن جميع وحدات الكثافة بوحدة غم/سم<sup>٣</sup> (g/cm<sup>٣</sup>) ويُعبّر عن دليل الصهارة MI بوحدة غم/١٠ دقائق (g/10 min) حيث يُحدّد وفقاً لطريقة الجمعية الأمريكية لاختبار المواد (ASTM-1238) American Society for Testing Materials الحالة E.

وبالاعتماد على الراتنج المستهدف قد تُختار ظروف إعادة تدوير مختلفة تزوّد مستويات إنتاجية للمفاعل لم تُتصور من قبل.

أولاً، قد يتم إنتاج على سبيل المثال راتنج غشائي الصنف بحيث يحتوي التيار معاد التدوير على بيوتين ethylene/إثيلين بنسبة جزيئية غرامية mole ratio تتراوح من ٠,٠٠١ إلى ٠,٠٦٠، وبشكل مفضل من ٠,٣٠ إلى ٠,٥٠ أو ٤-مثيل-١-بننتين ethylene/4-methy-pentene-1 إثيلين بنسبة جزيئية غرامية تتراوح من ٠,٠٠١ إلى ٠,٠٥٠، وبشكل مفضل من ٠,٠٨ إلى ٠,٣٣ أو هكسين ethylene/إثيلين بنسبة جزيئية غرامية

تتراوح من ٠,٠٠١ إلى ٠,٣٠، وبشكل مفضل من ٠,٠٥ إلى ٠,٢٠؛ أو ١-أوكتين ethylene/إيثيلين octene-1 بنسبة جزيئية غرامية تتراوح من ٠,٠٠١ إلى ٠,١٠، وبشكل مفضل من ٠,٠٢ إلى ٠,٠٧؛ هيدروجين ethylene/إيثيلين بنسبة جزيئية غرامية تتراوح من صفر إلى ٠,٤، وبشكل مفضل من ٠,١ إلى ٠,٣؛ وأيزوبنتان isopentane بمقدار يتراوح من ٣ إلى ٢٠٪ مول أو أيزوهكسان isohehexane بمقدار يتراوح من ١,٥ إلى ١٠٪ مول وبحيث تكون سعة التبريد للتيار معاد التدوير على الأقل ٢١,٦٢ سعر حراري/غم (٤٠ وحدة حرارة بريطانية/رطل)، وبشكل مفضل تكون على الأقل ٢٧,٠٣ سعر حراري/غم (٥٠ وحدة حرارة بريطانية/رطل) أو لا تقل النسبة الوزنية للمادة المتكثفة عن ١٥، ومن المفضل أن تزيد النسبة عن ٢٠.

ثانياً، قد تستخدم العملية لإنتاج راتنج مقولب الصنف بحيث يحتوي التيار معاد التدوير على ١-بيوتين butane-1/إيثيلين ethylene بنسبة جزيئية غرامية تتراوح من ٠,٠٠١ إلى ٠,٦٠، وبشكل مفضل من ٠,١٠ إلى ٠,٥٠، أو ٤-مثيل-١-بنتين 4-methy-pentene-1/إيثيلين ethylene بنسبة جزيئية غرامية تتراوح من ٠,٠٠١ إلى ٠,٥٠، وبشكل مفضل من ٠,٠٨ إلى ٠,٢٠، أو هكسين hexene/إيثيلين ethylene بنسبة جزيئية غرامية تتراوح من ٠,٠٠١ إلى ٠,٣٠، وبشكل مفضل من ٠,٠٥ إلى ٠,١٢، أو ١-أوكتين ethylene/إيثيلين octene-1 بنسبة جزيئية غرامية تتراوح من ٠,٠٠١ إلى ٠,١٠، وبشكل مفضل من ٠,٠٢ إلى ٠,٠٤؛ وهيدروجين ethylene/إيثيلين بنسبة جزيئية غرامية تتراوح من صفر إلى ١,٦، وبشكل مفضل من ٠,٣ إلى ١,٤؛ وأيزوبنتان isopentane بمقدار يتراوح من ٣ إلى ٣٠٪ مول أو أيزوهكسان isohehexane بمقدار يتراوح من ١,٥ إلى ١٥٪ مول وبحيث تكون سعة التبريد للتيار معاد التدوير على الأقل ٢١,٦٢ سعر حراري/غم (٤٠ وحدة حرارة بريطانية/رطل) وبشكل مفضل تكون على الأقل ٢٧,٠٣ سعر حراري/غم (٥٠ وحدة حرارة بريطانية/رطل) أو لا تقل النسبة الوزنية للمادة المتكثفة عن ١٥، ومن المفضل أن تزيد النسبة عن ٢٠.

كما قد تصنع أصناف من الراتجات عالية الكثافة بواسطة عملية بحيث يحتوي التيار معاد التدوير على بيوتين butene-١-إيثيلين ethylene بنسبة جزيئية غرامية تتراوح من ٠,٠٠١ إلى ٠,٣٠، وبشكل مفضل من ٠,٠٠١ إلى ٠,١٥، أو ٤-مثيل-١-بنتين

1-methy-pentene-4/إيثيلين ethylene بنسبة جزيئية غرامية تتراوح من ٠,٠٠١ إلى ٠,٢٥، وبشكل مفضل من ٠,٠٠١ إلى ٠,١٢ أو هكسين ethylene/hexene/إيثيلين بنسبة جزيئية غرامية تتراوح من ٠,٠٠١ إلى ٠,١٥، وبشكل مفضل من ٠,٠٠١ إلى ٠,٠٧ أو ١-أوكتين ethylene/octene-1/إيثيلين بنسبة جزيئية غرامية تتراوح من ٠,٠٠١ إلى ٠,٠٥، وبشكل مفضل من ٠,٠٠١ إلى ٠,٠٢؛ وهيدروجين hydrogen إلى الإيثيلين ethylene بنسبة جزيئية غرامية تتراوح من صفر إلى ١,٥، وبشكل مفضل من ٠,٣ إلى ١,٠؛ وأيزوبنتان isopentane بمقدار يتراوح من ١٠ إلى ٤٠٪ مول أو أيزوهكسان isohexane بمقدار يتراوح من ٥ إلى ٢٠٪ مول وبحيث تكون سعة التبريد للتيار معاد التدوير على الأقل ٣٢,٤ سعر حراري/غم (٦٠ وحدة حرارة بريطانية/رطل) وبشكل مفضل تزيد عن ٣٩,٤٢ سعر حراري/غم (٧٣ وحدة حرارة بريطانية/رطل)، والأكثر تفضيلاً تزيد بما لا يقل عن ٤٠,٥ سعر حراري/غم (٧٥ وحدة حرارة بريطانية/رطل) أو لا تقل النسبة الوزنية للمادة المتكثفة عن ١٢، ومن المفضل أن تزيد النسبة عن ٢٠.

### الأمثلة

من أجل فهم أفضل للاختراع الراهن ومزاياه التمثيلية وتحدياته، تُعرض الأمثلة التالية بحيث تكون ذات صلة باختبارات فعلية تم إجراؤها عند تطبيق هذا الاختراع عملياً.

### المثال ١

شغّل مفاعل ذو طور غازي مميع fluidized gas phase reactor لإنتاج بوليمر إسهامي من إيثيلين ethylene و١-هكسين 1-hexene. وحضّر الحفاز المتالوسيني metallocene catalyst من سليكا silica منزوعة الماء dehydrated عند درجة حرارة بلغت ٦٠٠ م. وتمّ تحضير الحفاز على نطاق تجاري في وعاء خلط mixing vessel مزوّد بمحرك agitator. وتمت إضافة شحنة أولية initial charge من تولوين toluene مقدارها ٤٦٢ كغم (١١٥٦ رطل) إلى الخلاط mixer. وتبع هذا خلط ٤٢١ كغم (٩٢٥ رطل) من مثيل ألومينوكسان methyl aluminoxane تركيزه ٣٠٪ وزناً في التولوين toluene. تلاه إضافة ٤٦ كغم (١٠٠ رطل) من ثنائي كلوريد ثنائي (١، ٣-مثيل-ع-بيوتيل بنتاديينيل حلقي) زركونيوم bis(1,3-methyl-n-butyl cyclopentadienyl) zirconium dichloride (ع-يشير إلى

عادي) تركيزه ٢٠٪ وزناً في التولوين toluene (يحتوي على ٩,٣ كغم (٢٠,٤ رطلاً) من المتالوسين (metallocene). وأضيفت كمية إضافية مقدارها ٦٦ كغم (١٤٤ رطلاً) من التولوين toluene إلى الخلاط لغسل أسطوانة تغذية المتالوسين metallocene feed cylinder وسمح بالخلط لمدة ٣٠ دقيقة عند الظروف المحيطة ambient conditions. ثم أضيف ٢٥ كغم (٥٤,٣ رطلاً) من AS-990 في تولوين toluene، ثم إضافة محلول معدّل سطحي surface modifier solution يحتوي على AS-990 بمقدار ٢,٤ كغم (٥,٣ رطل) وغسّل وعاء المحلول المعدّل السطحي بكمية إضافية مقدارها ٤٦ كغم (١٠٠ رطل) من التولوين toluene وأضيف ناتج الغسل إلى الخلاط. وجفّفت الردغة slurry الناتجة تجفيفاً خوائياً عند ضغط يساوي ٧٠,٦ كيلوباسكال (٣,٢ رطل/بوصة<sup>٢</sup> مطلق psia) عند درجة حرارة بلغت ٧٩°م (١٧٥°ف (درجة فهرنهايت)) حتى نتج مسحوق حر التدفق free flowing powder. وكان وزن الحفاز النهائي يساوي ٤٩٧ كغم (١٠٩٣ رطل). واحتوى الحفاز على حمولة زركونيوم zirconium نهائية بنسبة ٠,٤٠٪ وحمولة ألومنيوم aluminum بنسبة ١٢,٠٪.

وأجريت عملية البلمرة في مفاعل ذي طبقة مميعة غازية مشغّل بشكل متواصل على نطاق تجاري commercial continuous gas fluidized bed reactor. وتم تشكيل الطبقة المميعة من حبيبات بوليمرية polymer granules. وتم إدخال تيارات التغذية الغازية من الإثيلين ethylene والهيدروجين hydrogen من موقع أسفل طبقة المفاعل إلى خط الغاز معاد التدوير recycle gas line. وأدخل مونمر إسهامي من هكسين hexene من موقع أسفل طبقة المفاعل في خط منفصل إلى خط الغاز معاد التدوير. كما تم أيضاً إدخال هيدروكربون خامل inert hydrocarbon مثلاً أيزوبنتان isopentane إلى المفاعل في خط الغاز معاد التدوير. وأضيف الأيزوبنتان isopentane لتزويد غازات المفاعل معادة التدوير بسعة حرارية heat capacity إضافية. وتم ضبط معدلات التدفق المستقلة للإثيلين ethylene، الهيدروجين hydrogen والمونمر الإسهامي للحفاظ على تراكيب ثابتة مستهدفة. وضبط تركيز الإثيلين ethylene للمحافظة على نسبة هيدروجين hydrogen إلى إثيلين ethylene ثابتة. وقيس تركيز الغازات بواسطة جهاز استشراب غازي متصل on-line gas chromatograph لضمان تركيب ثابت نسبياً في تيار الغاز معاد التدوير. وأدخل محلول من ثلاثي-إثيل ألومنيوم (TEAL) tri-ethyl aluminum تركيزه

٢٠٪ وزناً في مذيب من مادة حاملة من أيزوبنتان isopentane carrier solvent إلى الطبقة المميعة لحوالي ساعتين وأربعين دقيقة بمعدل بلغ ١٤,٥ كغم/ساعة (٣٢ رطل/ساعة) قبل إدخال الحفاز. وبمجرد البدء بتغذية الحفاز تم الاستمرار في إدخال TEAL كما ذكر أعلاه لمدة زمنية مقدارها ساعة واحدة تقريباً ثم تم إيقاف إدخال TEAL. وكان مقدار TEAL الكلي على الطبقة مساوياً لـ ١٢٢ جزء في المليون (ppm) parts per million.

وحقن الحفاز الصلب بشكل مباشر داخل الطبقة المميعة باستخدام نيتروجين منقى purified nitrogen. وتم ضبط معدل حقن الحفاز للمحافظة على معدل إنتاج ثابت constant production rate. وحافظ على الطبقة المتفاعلة reacting bed من جسيمات بوليمرية نامية growing polymer particles في حالة مميعة بواسطة التدفق المتواصل لتيار التغذية التعويضي make up feed والغاز معاد التدوير خلال منطقة التفاعل. وشغّل المفاعل عند ضغط كلي بلغ ٢١٣٨ كيلوباسكال (٣١٠ رطل/بوصة<sup>٢</sup> قياسي psig). وللمحافظة على درجة حرارة ثابتة للمفاعل، تم ضبط درجة حرارة الغاز معاد التدوير بشكل متواصل إما برفعها أو خفضها للتكيف مع أية تغيرات في معدل توليد الحرارة الناشئة عن عملية البلمرة.

وحافظ على بقاء الطبقة المميعة عند ارتفاع ثابت بواسطة سحب جزء من الطبقة بمعدل يكون مساوياً لمعدل تشكل المنتج الجسيمي particulate product. كما تم إزالة المنتج بشكل شبه متواصل بواسطة سلسلة من الصمامات valves الموجودة داخل أوعية حجمها ثابت fixed volume vessels. وتم تنفيس هذه الأوعية ثابتة الحجم من الغازات التي تُعاد إلى المفاعل بواسطة ضاغط للغاز معاد التدوير recycle gas compressor الذي يعمل على استعادة غازات المفاعل. ونقل المنتج إلى وعاء تنظيف purger vessel لإزالة الهيدروكربونات hydrocarbons المحمولة ومعالجتها بنيتروجين مرطّب humidified nitrogen لتنشيط فعالية deactivate الحفاز المتبقي residual catalyst.

وبيّن الجدول ١، في التجربة ١، بيانات عملية بلمرة حُصل عليها من التشغيل الفعلي actual operation للعملية. وتم إعداد البيانات التي حُصل عليها من التجريبتين ٢ و٣ في الجدول ١ باستكمال المعلومات التي حصل عليها من التشغيل الفعلي، التجربة ١، بالاستقراء باستخدام معادلات دينامية حرارية thermodynamic equations معروفة جيداً في التقنية لإبراز الظروف

المستهدفة. ولم تبيّن دالة الكثافة الحجمية للطبقة المميعة (Z) في التجريبتين ٢ و ٣ للأسباب المذكورة آنفاً، غير أنه بيّنت القيم الحديّة المحسوبة لدالة الكثافة الحجمية.

الجدول ١

الزمن (بالساعات)	١	٢	٣
دليل الصهارة للراتنج (ديسيغرام/١٠ دقائق)	٣,٤٢	٣,٤٢	٣,٤٢
كثافة الراتنج (غم/مل)	٠,٩١٧٩	٠,٩١٧٩	٠,٩١٧٩
تراكيب التيار معاد التدوير:	-	-	-
إثيلين ethylene	٤٦,٣	٤٦,٣	٤٦,٣
١-بيوتين butene-1	-	-	-
١-هكسين hexane-1	٠,٩	٠,٩	٠,٩
هيدروجين hydrogen (جزء في المليون)	٢٥٠	٢٥٠	٢٥٠
أيزوبنتان isopentane	١١,٥	١٥,٠	١٨,٠
هيدروكربونات مشبعة C <sub>6</sub> saturated hydrocarbons	-	-	-
نتروجين nitrogen	٣٩,٩	٣٦,٤	٣٣,٤
إيثان ethane	٠,٣	٠,٣	٠,٣
ميثان methane	-	-	-
هيدروكربونات مشبعة C <sub>8</sub> saturated hydrocarbons	-	-	-
نقطة التكاثف للغاز معاد التدوير (ف)	١٣٧,٧	١٥٢,٧	١٦٣,٧
نقطة التكاثف للغاز معاد التدوير (م)	٥٨,٧	٦٧,١	٧٣,٢
درجة الحرارة عند مدخل المفاعل (ف)	١١٣,٦	١٠٠,٠	١٠٠,٠
درجة الحرارة عند مدخل المفاعل (م)	٤٥,٣	٣٧,٨	٣٧,٨
مقدار السائل في الغاز معاد التدوير (وزناً %)	١٠,٤	٢٢,٥	٢٩,٠
درجة حرارة المفاعل (ف)	١٧٥,٣	١٧٥,٣	١٧٥,٣
درجة الحرارة المفاعل (م)	٧٩,٦	٧٩,٦	٧٩,٦
ضغط المفاعل (رطل/بوصة <sup>٢</sup> قياسي psig)	٣١٢,٧	٣١٢,٧	٣١٢,٧
ضغط المفاعل (كيلوباسكال)	٢١٥٦,٠	٢١٥٦,٠	٢١٥٦,٠
سرعة الغاز الظاهرية في المفاعل (قدم/ثانية)	٢,١٢	٢,١٢	٢,٥٠
سرعة الغاز الظاهرية في المفاعل (م/ثانية)	٠,٦٥	٠,٦٥	٠,٧٦
ارتفاع الطبقة في المفاعل (قدم)	٤٣,٤	٤٣,٤	٤٣,٤
ارتفاع الطبقة في المفاعل (م)	١٣,٢	١٣,٢	١٣,٢
الكثافة الحجمية للطبقة المستقرة من الراتنج (رطل/قدم <sup>٣</sup> )	٢٥,٧	٢٥,٧	٢٥,٧

٤١١,٧	٤١١,٧	٤١١,٧	٤١١,٧	الكثافة الحجمية للطبقة المستقرة من الراتنج (كغم/م <sup>٣</sup> )
-	-	-	١٩,٢	الكثافة الحجمية للطبقة المميعة في المفاعل (رطل/قدم <sup>٣</sup> )
-	-	-	٣٠٧,٥	الكثافة الحجمية للطبقة المميعة في المفاعل (كغم/م <sup>٣</sup> )
٢٠,٨	١٨,١	١٤,٨	٨,٦	معدل الإنتاج الزمني الحيزي (رطل/ساعة-قدم <sup>٢</sup> )
٣٣٣,١	٢٨٩,٣	٢٣٦,٥	١٣٧,٥	معدل الإنتاج الزمني الحيزي (كغم/ساعة-م <sup>٢</sup> )
١٤٩,٠	١٢٩,٤	١٠٥,٨	٦١,٥	معدل الإنتاج (كيلورطل/ساعة)
٦٧,٦	٥٨,٧	٤٨,٠	٢٧,٩	معدل الإنتاج (طن/ساعة)
٩٠,٢	٧٨٤	٦٤١	٣٧٣	إنتاجية المفاعل (رطل/ساعة-قدم <sup>٢</sup> )
٤٤٠,٦	٣٨٢٧	٣١٢٩	١٨١٩	إنتاجية المفاعل (كغم/ساعة-م <sup>٢</sup> )
٦٦	٦٦	٥٨	٣٧	تغير المحتوى الحراري في التيار معاد التدوير (وحدة حرارة بريطانية/رطل)
٣٧	٣٧	٣٢	٢٠	تغير المحتوى الحراري في التيار معاد التدوير (سعر حراري/غم)
١,٩٨	١,٩٨	١,٨٨	١,٧٣	كثافة الغاز، رطل/قدم <sup>٢</sup>
٣١,٦	٣١,٦	٣٠,٢	٢٧,٧	كثافة الغاز، كغم/م <sup>٣</sup>
٠,٠١٣	٠,٠١٣	٠,٠١٣	٠,٠١٤	لزوجة الغاز (سنتي بوايز)
٠,٠٤٢	٠,٠٤٢	٠,٠٤٢	٠,٠٤٢	حجم الجسيم (بوصة)
١,٠٥٤	١,٠٥٤	١,٠٥٤	١,٠٥٤	حجم الجسيم (ميكرون)
٣,٢٩	٣,٢٢	٣,٢٠	٣,١٣	دالة X
٥,٩٣	٥,٩٣	٥,٩١	٥,٨١	دالة Y
-	-	-	٠,٧٠	دالة الكثافة (Z)
٠,٥٠	٠,٥٣	٠,٥٣	٠,٥٤	القيم الحدية في الجدولين أ و ب*

\* بالاعتماد على قيم دالتي X و Y: استخدم الجدولان أ و ب لتعيين القيم الحدية.

ويتم ضمن نطاق هذا الاختراع الاستفادة من حفاز له فعالية متزايدة لزيادة معدل

الإنتاج أو تقليل درجة حرارة تيار معاد التدوير باستخدام وحدات تبريد refrigerator units.

### عناصر الحماية

- ١ -١ عملية لبلمرة polymerizing مركبات ألفا-أولفين (alpha-olefin(s) في وجود حفاز متالوسيني  
٢ metalocene catalyst في مفاعل غازي الطور gas phase reactor يحتوي على طبقة مميعة  
٣ fluidized bed ووسط تمييع fluidizing medium حيث يعمل وسط التمييع على التحكم بسعة  
٤ التبريد cooling capacity للمفاعل المذكور، وتتضمن العملية استخدام مقدار من السائل  
٥ الداخل إلى المفاعل في وسط التمييع يزيد عن ٢٪ وزناً على أساس الوزن الكلي لوسط  
٦ التمييع والحفاظ على دالة الكثافة الحجمية (Z) bulk density function وفقاً للمعادلة التالية:

$$Z = \left[ \frac{(\rho_{bf} - \rho_g) / \rho_{bs}}{(\rho_s - \rho_g) / \rho_s} \right]$$

- ٨ عند قيمة لا تقل عن القيمة الحدية المحسوبة لدالة الكثافة الحجمية في الجدول أ في هذا  
٩ البيان. حيث يتم حساب قيمة X وقيمة Y في الجدول أ وفقاً للمعادلتين التاليتين:

$$X = \text{LOG} \left[ \frac{d_p \rho_g U_o}{\mu} \right]$$

$$Y = \text{LOG} \left[ \frac{g d_p^3 \rho_g \rho_{bs} (\rho_s - \rho_g)}{\rho_s \mu^2} \right]$$

- ١٢ حيث  $\rho_{bf}$  يمثل الكثافة الحجمية للطبقة المميعة fluidized bulk density،  $\rho_{bs}$  يمثل الكثافة  
١٣ الحجمية للطبقة المستقرة settled bulk density،  $\rho_g$  يمثل كثافة الغاز gas density، و  $\rho_s$   
١٤ يمثل كثافة المادة الصلبة (الراتنج) solid (resin) density وحيث  $d_p$  يمثل المتوسط  
١٥ الوزني للقطر الجسيمي weight average particle diameter،  $g$  يمثل تسارع الجاذبية  
١٦ gravity acceleration (٩,٨٠٥ م/ثانية<sup>٢</sup> (meter/square second (m/sec<sup>2</sup>))،  $U_o$  يمثل السرعة  
١٧ الظاهرية للغاز gas superficial velocity، و  $\mu$  يمثل لزوجة الغاز gas viscosity؛

- ١٨ وحيث تقل نسبة الكثافة الحجمية للطبقة المميعة إلى الكثافة الحجمية للطبقة المستقرة
- ١٩ عن ٠,٥٩.
- ١ ٢- العملية وفقاً لعنصر الحماية ١ حيث يزيد مقدار السائل عن ٢٠٪ وزناً على أساس الوزن
- ٢ الكلي لوسط التمييع.
- ١ ٣- العملية وفقاً لعنصر الحماية ١ أو عنصر الحماية ٢ حيث يكون مقدار السائل في المدى
- ٢ من ٢٥ إلى ٤٠٪ وزناً على أساس الوزن الكلي لوسط التمييع.
- ١ ٤- عملية لبلمرة مركبات ألفا-أولفين  $\alpha$ -olefins في وجود حفاز متالوسيني
- ٢ metallocene catalyst في مفاعل غازي الطور يحتوي على طبقة مميعة ووسط تمييع
- ٣ يحتوي على طور غازي وطور سائل يتم إدخالهما إلى المفاعل، وتتضمن العملية
- ٤ المذكورة:
- ٥ أ) التحكم بسعة التبريد لوسط التمييع المذكور عن طريق التحكم بنسبة الطور الغازي
- ٦ المذكور إلى الطور السائل المذكور؛
- ٧ ب) حساب القيمة الحدية لدالة الكثافة الحجمية؛
- ٨ ج) المحافظة على أو مراقبة دالة الكثافة الحجمية (Z)؛ و
- ٩ د) ضبط دالة الكثافة الحجمية (Z) للحفاظ على دالة الكثافة الحجمية (Z) عند قيمة
- ١٠ لا تقل عن القيمة الحدية لدالة الكثافة الحجمية المحسوبة وحيث يتم حساب دالة الكثافة
- ١١ الحجمية (Z) من المعادلة التالية:
- ١٢
- $$Z = \left[ \frac{(\rho_{bf} - \rho_g) / \rho_{bs}}{(\rho_s - \rho_g) / \rho_s} \right]$$
- ١٣ والقيمة الحدية لدالة الكثافة الحجمية هي كما وردت في الجدول أ في هذا البيان، حيث يتم
- ١٤ حساب قيمة X وقيمة Y في الجدول أ وفقاً للمعادلتين التاليتين:

$$X = \text{LOG} \left[ \frac{d_p \rho_g U_o}{\mu} \right] \quad ١٥$$

$$Y = \text{LOG} \left[ \frac{g d_p^3 \rho_g \rho_{bs} (\rho_s - \rho_g)}{\rho_s \mu^2} \right] \quad ١٦$$

- ١٧ حيث في المعادلتين  $\rho_{br}$  يمثل الكثافة الحجمية للطبقة المميعة،  $\rho_{bs}$  يمثل الكثافة الحجمية  
 ١٨ للطبقة المستقرة،  $\rho_g$  يمثل كثافة الغاز، و  $\rho_s$  يمثل كثافة المادة الصلبة (الراتنج) وحيث  
 ١٩  $d_p$  يمثل المتوسط الوزني للقطر الجسيمي، و  $g$  يمثل تسارع الجاذبية (٩,٨٠٥ م/ثانية<sup>٢</sup>)،  
 ٢٠  $U_o$  يمثل السرعة الظاهرية للغاز، و  $\mu$  يمثل لزوجة الغاز؛  
 ٢١ وحيث تقل نسبة الكثافة الحجمية للطبقة المميعة إلى الكثافة الحجمية للطبقة  
 ٢٢ المستقرة عن ٠,٥٩.

- ١ -٥ عملية متواصلة continuous process لزيادة إنتاجية productivity مفاعل يُستخدم لعملية  
 ٢ بلمرة غازية الطور gas phase polymerization reactor يحتوي على وسط تمييع وطبقة  
 ٣ مميعة، وتتضمن العملية المذكورة إمرار تيار غازي gaseous stream يحتوي على  
 ٤ مونمر monomer خلال منطقة التفاعل reaction zone في وجود حفاز متالوسيني  
 ٥ metallocene catalyst لإنتاج منتج بوليمري polymeric product، سحب المنتج البوليمري  
 ٦ المذكور، سحب وسط التمييع المذكور الذي يحتوي على مونمر غير متفاعل  
 ٧ unreacted monomer من منطقة التفاعل المذكورة، خلط وسط التمييع المذكور مع  
 ٨ هيدروكربون hydrocarbon ومونمر قابل للبلمرة (مونمرات قابلة للبلمرة) لتكوين طور  
 ٩ سائل وطور غازي، وإعادة تدوير recycling وسط التمييع المذكور إلى المفاعل المذكور،  
 ١٠ والعملية تتضمن:  
 ١١ أ) إدخال الهيدروكربون hydrocarbon المذكور إلى وسط التمييع المذكور  
 ١٢ لإحداث زيادة في سعة التبريد لوسط التمييع أكثر من ٢١,٦٢ سعر حراري/غم

١٣ calorie/gram (cal/g) وحدة حرارية بريطانية/رطل

١٤ (British thermal unit/pound (Btu/lb) على الأقل؛

١٥ (ب) زيادة معدل سحب المنتج البوليمري إلى أكثر من ٢٤٤١ كغم/ساعة-م<sup>٢</sup>

١٦ kilogram/hour-square meter (kg/hr-m<sup>2</sup>) (٥٠٠ رطل/ساعة-قدم<sup>٢</sup>)

١٧ (pound/hour-square foot (lb/hr-ft<sup>2</sup>) على الأقل؛

١٨ (ج) حساب القيمة الحدية لدالة الكثافة الحجمية (كما عرفت في هذا البيان)؛ و

١٩ (د) الحفاظ على قيمة لدالة الكثافة الحجمية (Z) وفقاً للمعادلة التالية:

$$Z = \left[ \frac{(\rho_{bf} - \rho_g) / \rho_{bs}}{(\rho_s - \rho_g) / \rho_s} \right] \quad 20$$

٢١ لا تقل عن القيمة الحدية المحسوبة لدالة الكثافة الحجمية في الجدول أ في هذا البيان، حيث

٢٢ يتم حساب قيمة X وقيمة Y في الجدول أ وفقاً للمعادلتين التاليتين:

$$X = \text{LOG} \left[ \frac{d_p \rho_g U_o}{\mu} \right] \quad 23$$

$$Y = \text{LOG} \left[ \frac{g d_p^3 \rho_g \rho_{bs} (\rho_s - \rho_g)}{\rho_s \mu^2} \right] \quad 24$$

٢٥ حيث  $\rho_{bf}$  يمثل الكثافة الحجمية للطبقة المميعة،  $\rho_{bs}$  يمثل الكثافة الحجمية للطبقة

٢٦ المستقرة،  $\rho_g$  يمثل كثافة الغاز، و  $\rho_s$  يمثل كثافة المادة الصلبة (الراتنج) وحيث  $d_p$

٢٧ يمثل المتوسط الوزني للقطر الجسيمي،  $g$  يمثل تسارع الجاذبية (٩,٨٠٥ م/ثانية<sup>٢</sup>)،  $U_o$

٢٨ يمثل السرعة الظاهرية للغاز، و  $\mu$  يمثل لزوجة الغاز؛

٢٩ وحيث تقل نسبة الكثافة الحجمية للطبقة المميعة إلى الكثافة الحجمية للطبقة المستقرة

٣٠ عن ٠,٥٩ ..

١ -٦ العملية وفقاً لعنصر الحماية ٥ حيث يكون مقدار السائل في المدى من ١٥ إلى ٥٠٪ وزناً

- ٢ على أساس الوزن الكلي لوسط التمييع.
- ١ ٧- العملية وفقاً لعنصر الحماية ٥ أو عنصر الحماية ٦ حيث يكون مقدار السائل في المدى  
٢ من ٢٠ إلى ٤٠٪ وزناً على أساس الوزن الكلي لوسط التمييع.
- ١ ٨- العملية وفقاً لأي عنصر من عناصر الحماية السابقة من ٥ إلى ٧ حيث يتم سحب المنتج  
٢ البوليمري polymer بمعدل يزيد من ٢٤٤١ كغم/ساعة-م<sup>٢</sup> (٥٠٠ رطل/ساعة-قدم<sup>٢</sup>)،  
٣ ويفضل أن يزيد عن ٢٩٢٩ كغم/ساعة-متر<sup>٢</sup> (٦٠٠ رطل/ساعة-قدم<sup>٢</sup>).
- ١ ٩- العملية وفقاً لأي عنصر من عناصر الحماية السابقة حيث تكون القيمة الحدية المحسوبة  
٢ في المدى من ٠,٢ إلى ٠,٧ ويفضل من ٠,٣ إلى ٠,٦، والأفضل من ٠,٤ إلى ٠,٦.
- ١ ١٠- العملية وفقاً لأي عنصر من عناصر الحماية السابقة حيث تزيد دالة الكثافة الحجمية (Z)  
٢ بنسبة ١٪، ويفضل ٢٪، عن القيمة الحدية المحسوبة لدالة الكثافة الحجمية.
- ١ ١١- العملية وفقاً لأي عنصر من عناصر الحماية السابقة حيث يشتمل وسط التمييع  
٢ المذكور على:
- ٣ (i) ١-بيوتين butene-1 وإثيلين ethylene بنسبة مولية molar ratio تتراوح من  
٤ ٠,٠٠١ إلى ٠,٦٠ أو ٤-مثيل-١-بنتين 4-methyl-pentene-1 وإثيلين ethylene بنسبة  
٥ مولية تتراوح من ٠,٠٠١ إلى ٠,٥٠ أو ١-هكسين hexene-1 وإثيلين ethylene بنسبة  
٦ مولية تتراوح من ٠,٠٠١ إلى ٠,٣٠ أو ١-أوكتين octene-1 وإثيلين ethylene بنسبة  
٧ مولية تتراوح من ٠,٠٠١ إلى ٠,١٠؛
- ٨ (ii) مائع قابل للتكثيف condensable fluid يشتمل على وسط التمييع بمقدار يتراوح من  
٩ ١,٥ إلى ٢٠٪ مول، أو
- ١٠ (i) ١-بيوتين butene-1 وإثيلين ethylene بنسبة مولية تتراوح من ٠,٠٠١ إلى

- ١١ ٠,٦٠ أو ٤-مثيل-١-بنتين 4-methyl-pentene-1 وإيثيلين ethylene بنسبة مولية تتراوح
- ١٢ من ٠,٠٠١ إلى ٠,٥٠ أو ١-هكسين hexene-1 وإيثيلين ethylene بنسبة مولية تتراوح من
- ١٣ ٠,٠٠١ إلى ٠,٣٠ أو ١-أوكتين octene-1 وإيثيلين ethylene بنسبة مولية
- ١٤ تتراوح من ٠,٠٠١ إلى ٠,١٠؛
- ١٥ (ii) مائع قابل للتكثيف يشتمل على وسط التمييع بمقدار يتراوح من ١,٥ إلى ٣٠٪ مول،
- ١٦ أو
- ١٧ (i) ١-بيوتين butene-1 وإيثيلين ethylene بنسبة مولية تتراوح من ٠,٠٠١ إلى ٠,٣٠،
- ١٨ أو ٤-مثيل-١-بنتين 4-methyl-pentene-1 وإيثيلين ethylene بنسبة مولية تتراوح من
- ١٩ ٠,٠٠١ إلى ٠,٢٥ أو ١-هكسين hexene-1 وإيثيلين ethylene بنسبة مولية تتراوح من
- ٢٠ ٠,٠٠١ إلى ٠,١٥ أو ١-أوكتين octene-1 وإيثيلين ethylene بنسبة مولية
- ٢١ تتراوح من ٠,٠٠١ إلى ٠,٠٥؛
- ٢٢ (ii) مائع قابل للتكثيف يشتمل على وسط التمييع بمقدار يتراوح من ٥ إلى ٤٠٪ مول.

- ١ ١٢- العملية وفقاً لأي عنصر من عناصر الحماية السابقة حيث يدخل الطور الغازي بشكل
- ٢ منفصل عن الطور السائل ومن موقع بعيد عنه و/أو حيث يدخل الطور السائل إلى
- ٣ المفاعل من موقع أسفل لوح التوزيع distributor plate.

- ١ ١٣- العملية وفقاً لأي عنصر من عناصر الحماية السابقة حيث يشتمل وسط التمييع المار
- ٢ خلال الطبقة المميعة على مكون لزيادة نقطة التكاثف dew point increasing component
- ٣ بمقدار يزيد عن ٢,٠٪ مول.

الشكل ١

