

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

(10) **FI 111952 B**

(45) Patentti myönnetty - Patent beviljats

15.10.2003

(51) Kv.lk.7 - Int.kl.7

C08F 2/34, 10/00, B01J 8/18, 4/00

(21) Patentihakemus - Patentansökning

974262

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag

17.11.1997

(24) Alkupäivä - Lördag

17.11.1997

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig

18.05.1999

(73) Haltija - Innehavare

1 • Borealis Technology Oy, PL 330, 06101 Porvoo, SUOMI - FINLAND. (FI)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1 • Harlin, Ali, Kärppärinne 1, 01450 Vantaa, SUOMI - FINLAND, (FI)

2 • Kivelä, Jouni, Sturenkatu 37-41 A 3, 00550 Helsinki, SUOMI - FINLAND, (FI)

3 •Korhonen, Esa, Keinupolku 2 E 19, 06400 Porvoo, SUOMI - FINLAND, (FI)

4 • Andtsjö, Henrik, Jousitie 29, 06150 Porvoo, SUOMI - FINLAND, (FI)

(74) Asiamies - Ombud: Seppo Laine Oy
Itämerenkatu 3 B, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Menetelmä ja laitteisto polymeerien valmistamiseksi

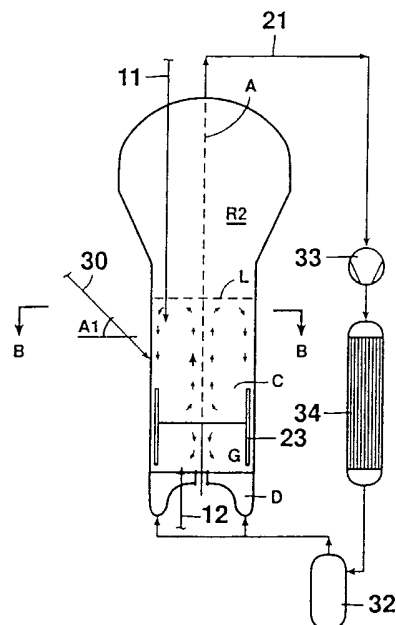
Förfarande och anordning för framställning av polymerer

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

FI C 96867 (C08F 10/00), FI C 91971 (C08F 10/00), JP B 04-077502 (C08F 2/34), JP B 58-052309 (C08F 10/00), JP B 56-034709 (C08F 10/00), US A 4740550 (C08F 297/08), US A 4740551 (C08F 297/08)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Esillä oleva keksintö koskee menetelmää ja laitteistoa slurry-reaktorista saatava polymeerilietteen syöttömiseksi kaasufaasi-reaktoriin, joka käsittää leijukerospetin (C, D). Esillä olevan keksinnön mukaan slurry-reaktorin (R1) sisältö johdetaan suoraan leijukerroreaktoriin (R2) monifaasivirtana, joka käsittää polymeerin, aktiivisen katalyytin ja reaktion väliaineen, käyttämällä ainakin yhtä syöttöputkijohtoa (10; 11; 12) ja virtaus syötetään kaasufaasi-reaktorin ensimmäisen fluidi-sointivöhykkeen (C) alapuolelle leijukerrokseen työntyvän syöttöputken avulla prosessin kertakonversion parantamiseksi. Keksinnön avulla saadaan kierrätettävien reagoimattomien monomeerien määrä minimoiduksi, ja talteenottolaitteiston investointi- ja käyttökustannukset saadaan huomattavasti vähennetyiksi.



Föreliggande uppfinning avser förfarande och anordning för ledning av ett polymerslam från en suspensionsreaktor till en gasfasreaktor, som innehåller en fluidiserad bädd (C, D). Enligt föreliggande uppfinning förs suspensionsreaktors (R1) innehåll direkt till flytbäddsreaktor (R2) i form av en multifasström, som innehåller polymer, aktiv katalysator och reaktionsmedium, genom användningen av åtminstone en inmatningsrörledning (10; 11; 12), och strömmen inmatas i flytbäddsreaktor nedanför en första fluidiserad zon (C) genom ett inloppsrör som skjuter in i den fluidiserade bädden för att öka engångskonversionen i processen. Med hjälp av uppfinningen minimeras mängden av oreagerade monomererna som måste cirkuleras och investeringskostnader för och driftkostnader hos återvinningssektionen minskar betydligt.

MENETELMÄ JA LAITTEISTO POLYMEERIEEN VALMISTAMISEKSI

Esillä oleva keksintö liittyy olefiinisten monomeerien polymerointiin. Yleisesti keksintö koskee menetelmää eteenin ja propeenin tai muiden olefiinien homo- ja kopolymeerien valmistamiseksi reaktorijärjestelmässä, joka käsittää ainakin yhden slurry-reaktorin ja ainakin yhden kaasufaasireaktorin yhdistelmän. Erityisesti keksintö koskee menetelmää ja laitteistoa monifaasisen polymeerilietevirran viemiseksi kaasufaasipolymerointireaktorin leijukerrokseen.

10

Lukuisia massa- ja kaasufaasiprosesseja eteenin ja propeenin homo- ja kopolymeerien valmistamiseksi tunnetaan. Tunnetussa tekniikassa on myös jo esitetty yhdistettyjä massa- ja kaasufaasiprosesseja. Niinpä US- patentissa 4 740 550 esitetään propeenin polymerointi loop-reaktorissa, jota voidaan käyttää ylikriittisissä olosuhteissa. Loop-reaktorin tuote viedään kaasufaasireaktoriin, jossa reaktiota jatketaan. Loop-reaktorin polymerointituotteesta poistetaan ennen sen viemistä kaasufaasireaktoriin hienon aineksen jae, joka kierrätetään osittain tai kokonaan takaisin loop-reaktoriin. Yhdessä hienon aineksen kanssa kierrätetään osa kaasufaasireaktorista saatavista reagoimattomista monomeereista suoraan takaisin ensimmäisen vaiheen loop-reaktoriin.

20

US-patentin 4 740 550 päällimmäinen tarkoitus on saada aikaan menetelmä korkealaatuisen lohkokopolymeerin valmistamiseksi syöttämällä lohkokopolymerointivaiheeseen homopolymeeriä, jolla on kapea viipymäaikajakauma.

Eräs US-patenttiin 4 740 550 liittyvä ongelma on sellainen, että jos kaikki se hieno aines, joka on poistettu ensimmäisen vaiheen loop-reaktorin ulostulosta, kierrätetään takaisin loop-reaktoriin, on vaarana, että lopulta loop-reaktori on täynnä käyttökeltotonta katalyyttiä tai käyttökeltotonta hieman polymeroitunutta hienoa ainesta. Toisaalta, jos osa tästä hienojakoisen aineksen virrasta yhdistetään viimeisestä reaktorista saatavan tuotteen kanssa, niin se saattaa aiheuttaa epähomogeenisuusongelmia lopputuotteessa. Lisäksi vielä, jos osa mainitusta hienon aineksen virrasta kerätään erikseen ja sekoitetaan erillisen homopolymeerituotteen kanssa, kuten US-patentissa 4 740 550 myös ehdotetaan, niin se johtaa monimutkaisiin valvontajärjestelmiin, koska hienojakoisen aineksen virtaa ei voida kontrolloida. Seurauksena reaktorien tuotantosuhde ja sen jälkeen tuotteen koostumus on ar-

vaamaton ilman suurta hienon aineksen poistetta. Kaikki nämä piirteet myötävaikuttavat siihen, että toiminnasta tulee taloudellisesti mahdotonta hyväksyä.

- Mitä tulee tuotettavaan suhteelliseen polymeerimäärään jokaisessa useista eri polymerointivaiheista, US-patentissa 4 740 550 todetaan seuraavasti: ottaen huomioon homopolymeerin osuuden kopolymeeristä, seuraavat alueet ovat kaikkein edullisimpia: ensimmäisen vaiheen putki-loop-reaktori 70 – 90 %, toisen vaiheen leijukerrosreaktori 30 – 10 %. Olettaen, että matriisia homopolymeereille tuotetaan nopeudella 25 000 kg/h, 70 % tästä on 17 500 kg/h ja 30 % on 7 500 kg/h. Siten homopolymeroitumisnopeus on 17 500 kg/h ensimmäisen vaiheen loop-reaktorissa ja 7500 kg/h toisen vaiheen kaasufaasireaktorissa. Tämä tarkoittaa sitä, että mikäli 40 paino-% ensimmäisen vaiheen tuotteesta on liete-muodossa, kuten US-patentissa 4 740 550 sanotaan (hienon aineksen erottamisen jälkeen tässä esimerkkilaskelmassa), niin 26 250 kg/h reaktioliuosta, toisin sanoen propeenaa, menee ensimmäisen vaiheen polymeerituotteen mukana toiseen vaiheeseen. Koska toisessa vaiheessa kuluu ainoastaan 7500 kg/h propeenaa ja koska arviolta 2 500 kg/h poistuu toisesta vaiheesta polymeerituotteen mukana, niin propeenaa syötetään $16\,250\text{ kg/h}$:n ylimäärä toiseen vaiheeseen ($26\,250\text{ kg/h} - (7\,500\text{ kg/h} + 2\,500\text{ kg/h}) = 16\,250\text{ kg/h}$). US-patentissa 4 740 550 tämä propeenin ylimäärä kierrätetään takaisin ensimmäiseen vaiheeseen.
- 20 Reagoimattomien monomeerien suurten määrien kierrättäminen toisen vaiheen reaktorista takaisin ensimmäisen vaiheen slurry- (massa-) reaktoriin kasvattaa investointi- ja tuotantokustannuksia ja estää reaktiiväliaineen koostumuksen itsenäisen hallinnan kahdessa reaktorissa (ja hidastaa laatumuutoksia).
- 25 Yleisesti ottaen monivaiheisten kaasufaasiprosessien varsinaisessa käytössä tunnetuilla menetelmillä on se haitta, että on vaikeaa säätää saatavan polyolefiinikoostumuksen moolimassajakauma ja/tai kemiallisen koostumuksen jakauma haluttuihin arvoihin.
- 30 Ratkaisuksi tähän ongelmaan on esitetty suspensioaluetta, jossa katalyyttiä sisältävästä polymeeristä muodostetaan suspensio helposti haihtuvaan hiilivetyväliaineeseen. Esimerkiksi kaasumainen osa, joka sisältää suuren määrän vetyä, voidaan helposti erottaa polymeerin sisältävästä kiinteästä osasta. Erotettu kaasumainen osa voidaan edullisesti kierrättää suoraan ensimmäiselle kaasufaasipolymerointialueelle. Lisäksi polymeroinnissa syntyvä lämpö voidaan edullisesti poistaa höyrystämällä helposti haihtuva hiilivety,

EP-A-0 040 992. Ehdotetussa ratkaisussa on kuitenkin tekninen ongelma, nimittäin kuinka polymeeri viedään ensimmäisestä kaasufaasista suspensioalueelle, ja kuinka suspensio muodostetaan.

- 5 Liuosprosessin käyttäminen on vaikeaa, sillä polymeeriliuoksen kuljettaminen reaktioseoksena ja erottaminen siinä olevasta polymeeristä on vaikeaa ja vaatii erityisiä teknisiä ratkaisuja, jolloin prosessista tulee taloudellisesti kallis.

- 10 Suspensiopolymerointi muodostaa yhden mahdollisuuden hallita moolimassajakaumaa ja kemiallista koostumusta ja kaasumainen osa kierrätetään takaisin ensimmäiseen kaasufaasireaktoriin. Tyypillisesti reaktioväliaine ensimmäisestä reaktorista kierrätetään takaisin ensimmäiseen reaktoriin.

- 15 On myös syytä huomata, että edellä esitetystä US-patentista 4 740 550 tunnetussa tekniikassa ei ole kiinnitetty erityistä huomiota lietteen viemiseen massapolymeroinnista kaasufaasireaktoriin.

- 20 Esillä olevan keksinnön tarkoituksena on poistaa tunnettuun tekniikkaan liittyvät ongelmat ja parantaa yhdistetyn massa- ja kaasufaasiproessin toimintaa kontrolloimalla lietteen viemistä kaasufaasireaktoriin. Ennen tämän asian käsittelemistä yksityiskohtaisemmin on syytä tehdä joitain huomautuksia perinteisestä kaasufaasiteknologiasta:

- 25 Kuten alalla hyvin tiedetään, perinteiset kaasufaasireaktorit käsittävät pitkänomaisen reaktorirungon, jossa yleensä on pystysuora keskiakseli. Monomeerit polymeroidaan leijukeroksessa, joka on tuettu reaktorirungon alemmassa osassa sijaitsevan kaasunjakolevyn yläpuolelle. Reagoimattomia monomeereja sisältävän kaasumainen virta otetaan talteen reaktorirungon huipusta ja kierrätetään leijukerrokseen, kun taas polymeerituote otetaan reaktorin alaosasta.

- 30 α -Olefiinien polymeroinnissa käytettävän kaasufaasireaktorin polymerointijärjestelmä käsittää tyypillisesti polymeerin yhdessä suurisaantoisen (Ziegler-Natta) katalyytin ja kaasumaisen reaktioväliaineen kanssa. Se voidaan pitää fluidisoidussa tilassa sekoittamalla reaktiossa olevia aineita mekaanisesti ja lisäksi tai vaihtoehtoisesti puhaltamalla monomeeria (eli olefiinia) ja/tai helposti haihtuvaa hiilivetyä (reaktioväliainetta) sisään kaasumuodossa.

Reaktioväliaine voidaan viedä nestemäisenä polymerointijärjestelmään ja polymerointi voidaan suorittaa samanaikaisesti kun reaktioväliainetta muutetaan kaasuksi. Reagoimaton reaktioväliaine voidaan muuttaa osittain tai kokonaan nesteeksi ja kierrättää nestemäisenä polymerointijärjestelmään, kuten EP-A1 0 024 933:ssa on esitetty.

5

Perinteistä kaasufaasiteknologiaa haittaavat jotkin huomattavat ongelmat. Kaasufaasireaktorissa tuotantonopeus onkin rajoitettu johtuen alhaisesta lämmön siirtymisestä polymeeristä kaasuun. Lisäksi, kun käytetään erittäin aktiivista katalyyttiä kaasufaasipolymeroinnissa, on vaikeaa saada aikaan kaasufaasipolymerointipetiin tasainen seos polymeeripartikkeleita.

10

Simuloinneilla, jotka perustuvat kirjallisuudessa esitettyihin tyypillisiin toimintaolosuhteisiin, osoitetaan, että kaasufaasireaktorien ollessa kyseessä kaasu ei käytetyssä paineessa ja lämpötilassa ole ideaalinen, *Ray et al., Chem. Eng. Sci., Vol 51, No.21, 1996, s.4859-4886*.

15 Propeenille konsentraatio katalyyttikohdassa on korkeampi kuin bulkkifluidissa, kuten sorptiotekijä osoittaa.

Lisäksi kaasufaasireaktoreissa tapahtuu helposti polymeeripartikkelien tukkiutumista samoin kuin polymeeripartikkelien jauhautumista, joka johtuu sekoituksen aiheuttamasta kitkasta niiden välillä. Polymeeri tarttuu reaktorin seinämiin ja katalyyttipartikkeleita tai tuotettavaa polymeeriä saatetaan poistaa perinteisten kaasufaasireaktorien toiminnan yhteydessä.

20

Yllä esitettyihin ongelmiin on alalla esitetty joitain ratkaisuja. Niinpä lämmönsiirtoa voidaan parantaa suihkuttamalla nestemäistä inerttiä hiilivetyä tai monomeeria leijukerrokseen; nesteen höyrystyminen kuluttaa polymeroinnissa syntyvän lämmön. Jäähdytysaineen ylimäärä voidaan sitten lauhduttaa ja syöttää takaisin reaktoriin, kuten US-patentissa 4 012 573 on esitetty.

25

FI-patentissa 921 632 ja PCT/FI94/00571:ssa kuvatussa leijukeroskaasufaasireaktorissa, jolla korkeuden suhde halkaisijaan on alueella 4:1 tai enemmän ja jolla valinnaisesti on mekaanisesti sekoitettu, kuten esimerkiksi FI-patentissa 935 856 ja/tai kaasunjako kuten FI-patentissa 921 632.

30

On myös mahdollista erottaa lauhdutettu monomeeri ja kevyet hiilivedyt viskurirummussa ja syöttää ne nestemuodossa takaisin leijukerrosreaktoriin erityisillä suuttimilla, jotta saataisiin aikaan parempia tuottavuustasoja, kuten WO94/28032:ssa on esitetty. Neste kierrätetään leijukerroksen alempaan osaan, noin 50 – 70 cm kaasunjakoverkon yläpuolelle alueelle, jossa lämpötilaprofiili on jo stabiloitunut. Tässä tunnetun tekniikan leijukerrosreaktorissa kaasun nopeus on alueella 0,5 – 0,7 m/s. Kierrätetyn nesteen määrä esimerkiksi erittäin suuren aktiivisuuden Ziegler-Natta polymeroinnille on 0,5 – 1,5 m³ monomeeria/m³ polymeeripetiä tunnissa ja 5 – 15 % nestettä kierrätyskaasun painosta. Neste viedään polymeeripetiin neste/kaasusuihkuina, jotka suunnataan olennaisesti vaakasuorassa petiin.

10 Kaksifaasivirta sisältää 5 – 25 % nestettä 2000 – 4000 mikronin pisaroina. Edullisin suihkutuselinten määrä on 4, tai 2 – 3 suutinta 10 m² petiä kohti. Suuttimen täytyy saada nesteelle riittävän suuri vaakasuora vauhti, ainakin 100 000 – 200 000 (kg/s m²)(m/s) vaihdellen suutintyyppin mukaan, erityisen edullinen vauhti on 300 000 – 500 000 (kg/s m²)(m/s). Suuttimet sijaitsevat vaakasuorassa suunnassa alle 45°:en, erityisesti alle 20°:en

15 kulmassa vaakasuoraan tasoon nähden.

Sen enempää WO 94/28032:ssa kuin US 4 740 550:ssakaan ei esitetä, että WO 94/28032:n syöttöjärjestelmää, tai sen puoleen mitään muutakaan erityistä syöttöjärjestelmää voitaisiin käyttää lietteen viemiseksi massapolymerointireaktorista leijukerroskaasureaktoriin.

20

Esillä olevan keksinnön tarkoituksena on kasvattaa sellaisen prosessin kertakonversiota, joka käsittää ainakin yhden slurry-reaktorin ja ainakin yhden kaasufaasireaktorin ja sen jälkeen minimoida kierrätyksen määrä käyttämällä suoraa syöttölinjaa slurry-reaktorista kaasufaasireaktorin petiin.

25

Keksinnön toisena tarkoituksena on saada aikaan prosessi, jossa tuotetaan laajin mahdollinen valikoima propeenin homo- ja kopolymeerejä.

30

Nämä ja muut tavoitteet sekä niiden edut muihin prosesseihin nähden, jotka käyvät ilmi jäljempänä seuraavasta selityksestä, saavutetaan keksinnön avulla, kuten jäljempänä on kuvattu ja patenttivaatimuksissa esitetty.

Mekaanisesti sekoitetussa kaasufaasireaktorissa kaasuleijukerros käsittää kaksi päällekkäistä kerrosvyöhykettä. Kerrosvyöhykkeillä on erilaiset virtauskuviot. Siten ylemmällä

kerrosvyöhykkeellä (jota seuraavassa kutsutaan myös "ensimmäiseksi kerrosvyöhykkeeksi") on yleensä oleellisesti ylöspäin suuntutuva virtauskuvio heti reaktorin keskiakselin vieressä, kun taas alemmalla kerrosvyöhykkeellä ("toinen kerrosvyöhyke") on alaspäin suuntautunut virtauskuvio heti reaktorin keskiakselin vieressä.

5

Esillä oleva keksintö perustuu elävän polymeroinnin tuotteen ja nestemäisen ja/tai kaasumaisen reaktioväliaineen käsittävän monifaasivirran ulosottoon slurry-reaktorista ja syöttämiseen suoraan käyttäen ainakin yhtä syöttölinjaa kaasufaasireaktoriin sen ensimmäisen fluidisoidun vyöhykkeen alapuolelle prosessin kertakonversion parantamiseksi.

10

Täsmällisemmin sanottuna esillä olevan keksinnön mukaiselle menetelmälle on tunnusomaista se, mitä on esitetty patenttivaatimuksen 1 tunnusmerkkiosassa.

Esillä olevan keksinnön mukainen laitteisto käsittää reaktorikaskadin, jossa ainakin yksi slurry-reaktori on kytketty sarjaan ainakin yhden kaasufaasireaktorin kanssa, ja jossa on mainitun yhden slurry-reaktorin ja mainitun yhden kaasufaasireaktorin yhdistävä putkijohto olennaisesti kaiken reagoimattoman monomeerin johtamiseksi slurry-reaktorista kaasufaasireaktoriin. Putkijohto on yhdistetty kaasufaasireaktorin sisään tuloputkeen, joka työn-
tyy kaasufaasireaktorin leijukerrokseen, jotta reagoimattomat monomeerit voidaan syöttää leijukerroksen ensimmäisen fluidisoidun vyöhykkeen alapuolelle toiselle kerrosvyöhykkeelle tai ensimmäisen ja toisen leijukerroksen väliselle rajapinnalle suunnatun virtauksen muodossa.

Laitteistolle on tunnusomaista se, mitä on sanottu patenttivaatimuksen 20 tunnusmerkkiosassa.

Keksinnön avulla minimoidaan kierrättämistä vaativien reagoimattomien monomeerien määrä. Tämän avulla saavutetaan kaksinkertaisia etuja: talteenotto-osan investointi- ja toimintakustannukset vähenevät suuresti, ja kahden ensimmäisen reaktorin koostumusta voidaan hallita itsenäisemmin, koska hyvin vähän reaktioväliainetta kierrätetään toisesta reaktorista takaisin ensimmäiseen reaktoriin.

Uusi keksintö mahdollistaa elävän polymeerin ja paljon monomeereja sisältävän lietteen siirtämisen reaktorin leijukerrokseen. Tämä mahdollistaa seuraavat edut:

Loop-reaktorin dynamiikka kaskadissa saa aikaan nopeat muutokset. Myös nopeat käynnistykset ovat mahdollisia, koska kaasufaasin kerrosmateriaali on saatavissa suoraan loop-reaktorista. Tuloksena esillä oleva menetelmä saa aikaan korkeimman mahdollisen joustavuuden.

Joustavuus perustuu loop- ja kaasufaasiprosessien etujen yhdistelmään, mikä on mahdollista ainoastaan, kun polymeeriliete syötetään kaasufaasireaktorin leijukerrokseen. Uusi keksintö mahdollistaa monomeerien saattamisen tehokkaasti kosketuksiin katalyytin kanssa lyhyitä viipymäaikoja käyttäen, ja se mahdollistaa polymeroinnin monien erilaisten kopolymeerien kanssa ilman tyypillisiä liukoisuusongelmia, kuten lieteprosessin paisuntasäiliön tuotteen talteenotto. Kaasufaasireaktori(t) saa(vat) aikaan suuren joustavuuden tuotteen ensimmäisen ja toisen osan reaktionopeuksien suhteessa säädettävän kerroskorkeuden ja reaktionopeuden vuoksi.

Prosessissa, joka käsittää ainakin yhden slurry- ja ainakin yhden kaasufaasireaktorin, ensimmäisen kaasufaasireaktorin jäähdytyskapasiteettia ei pidetty kriittisenä propeenin homo- ja kopolymeerien valmistuksessa. Edullisen sovellutusmuodon mukaan slurry-reaktorin ja kaasufaasireaktorin (-reaktoreiden) tuotantosuhde on 65:35 – 50:50 tai vähemmän, kun liete sisältää polymeeriä aina 50 paino-%:iin saakka ja kaasufaasin viipymäaika on lyhyt, mutta kuluttaa silti kaiken tai lähes kaiken monomeerin ilman kierrätystä slurry-reaktoriin. Tämä voidaan saavuttaa, kun kaasufaasin reaktiivisuus on riittävän korkea.

Riittävän korkea kaasufaasin aktiivisuus voidaan saavuttaa, kun monomeerikonsentraatio on korkein mahdollinen ja katalyyttimyrkyt eivät ole keskittyneet elävän polymeerin partikkelien aktiivisiin keskuksiin. Muuten tämä voi tapahtua paisuttamisen aikana, esimerkiksi paisuntasäiliössä ennen elävän polymeerin syöttämistä seuraavaan reaktoriin.

Lisäetuna on, ettei polymeroituvaa polymeeriä tarvitse kuivata paisuntasäiliössä. Samoin reaktiota ei tarvitse pysäyttää slurry-reaktorin jälkeen ennen viemistä kaasufaasiin. Paisuntasäiliössä kuivaan polymeeriin kohdistuu mekaanista jännitystä, mikä helposti rikkoo polymeerin.

Keksintöä tarkastellaan seuraavassa lähemmin yksityiskohtaisen selityksen ja kahden suoritus esimerkin avulla.

Kuviossa 1 on esitetty loopreaktorin sivukuvanto,

- 5 kuviossa 2 on esitetty poikkileikkauksen sivukuvanto kaasufaasireaktorista, jossa on keksinnön mukainen syöttöputkijärjestelmä, ja kuviossa 3 on esitetty kuvion 2 osa B-B.

Määritelmät

10

Esillä olevan keksinnön yhteydessä "slurry-reaktori" tarkoittaa mitä tahansa reaktoria, esimerkiksi jatkuvatoimista tai yksinkertaista sekoitusreaktoria tai loopreaktoria, jota käytetään massa- tai liete- (slurry)muodossa ja jossa polymeeri muodostuu hiukkasina. "Massa-polymerointi" tarkoittaa polymerointia reaktioväliaineessa, joka käsittää ainakin 60 paino-
15 % monomeeria. Esillä olevassa keksinnössä slurry-reaktori on edullisesti massaloopreaktori.

20

"Kaasufaasireaktori" tarkoittaa mitä tahansa mekaanisesti sekoitettua tai leijukerrosreaktoria. Edullisesti kaasufaasireaktorin käsittää mekaanisesti sekoitetun leijukerrosreaktorin, jossa kaasunnopeudet ovat vähintään 0,2 m/s. Edullisia leijukerrosreaktoreita on kuvattu FI-patentissa nro 921 632 ja PCT/FI9400571:ssa.

25

"Ylikriittisellä polymeroinnilla" tarkoitetaan polymerointia, joka tapahtuu reaktioväliaineen kriittisen lämpötilan ja paineen yläpuolella. Erityisesti propeenin ylikriittinen massa-polymerointi suoritetaan kuten FI-patenttihakemuksessa nro 954 814.

30

Ilmaisu "suora syöttö" tarkoittaa prosessia, jossa slurry-reaktorin sisältö, eli polymerointituote ja reaktioväliaine, syötetään suoraan kaasufaasireaktorin leijukerrokseen.

"Liete" tai "slurry" tarkoittaa slurry-reaktorin sisältöä.

"Elävällä polymeerillä" tarkoitetaan slurry-reaktorista saatavaa tuotetta, ainakin 10 paino-%:a tuotannosta, joka sisältää aktiivisen katalyyttikomponentin, joka polymeroi tai pystyy

polymeroimaan, kun se lisätään monomeeria sisältävään reaktioväliaineeseen. Ilmaisua "polymeeri ja aktiivinen katalyytti" käytetään saman tuotteen nimityksenä.

- 5 "Vaakatason nopeuskomponentti " on määritelty siten, että se on nesteen massavirta (kilogrammaa sekunnissa) vaakasuorassa suunnassa jaettuna yksikön syöttökohdan poikkileikkauksen pinta-alalla (neliömetriä) ja kerrottuna syöttövirran nopeuden vaakasuoralla komponentilla (metriä sekunnissa).

Kokonaisprosessi

10

- Esillä oleva keksintö liittyy jatkuvatoimiseen polymerointiprosessiin, jossa olefiinimonomeereja polymeroidaan katalyytin läsnäollessa polymerointituotteiden valmistamiseksi. Katalyyttijärjestelmä käsittää edullisesti suurisaantoisen Ziegler-Natta-katalyytin, jossa on katalyyttikomponentti, kokatalyyttikomponentti, ulkoinen donori ja, valinnaisesti, sisäinen donori. Toinen edullinen katalyyttijärjestelmä on metalloseenikatalyytti. Käytettävä polymerointikatalyytti voi kuitenkin olla jonkin muun tyyppinenkin, mikäli se on riittävän aktiivinen korotetussa lämpötilassa.

- 20 Homopolymeerien polymerointilämpötila on ainakin 80 °C ja kopolymeerien ainakin 60 °C. Slurry-reaktoria käytetään korotetussa paineessa, ainakin 35 baarista ylipainetta jopa 100 baariin ylipainetta ja kaasufaasireaktoria (-reaktoreita) ainakin 10 baarin ylipaineessa. Vaihtoehtoisesti mitä tahansa sarjassa olevista reaktoreista voidaan käyttää kriittisen lämpötilan ja paineen yläpuolella.

- 25 Käytettävät monomeerit käsittävät ainakin yhden $C_2 - C_{16}$ -olefiinin, esimerkiksi eteenin, 1-buteenin, 4-metyyli-1-penteenin, 1-hekseenin, dieenejä tai syklisiä olefiineja. Kopolyme-roinnin ollessa kyseessä käytetään ainakin yhtä toista $C_2 - C_{16}$ -olefiinia, kuten eteeniä, 1-buteenia, 4-metyyli-1-penteeniä, 1-hekseeniä, dieeniä tai syklistä olefiinia. Monomeerit altistetaan polymeroinnille useammassa sarjaan kytketyssä polymerointireaktorissa, ja valinnaisista (valinnaisia) olefiinia (olefiineja) voidaan käyttää missä tahansa reaktorissa. Eri-laisia määriä vetyä voidaan käyttää moolimassan muuntajana tai säätelijänä missä tahansa tai kaikissa reaktoreissa.

Keksintö perustuu ainakin yhden slurry-reaktorin ja ainakin yhden kaasufaasireaktorin yhdistelmään, reaktorien ollessa tässä järjestyksessä sarjaan kytkettyinä, mitä seuraavassa kutsutaan myös kaskadiksi. Slurry-reaktorin sisältö, polymerointituote ja reaktioväliaine, syötetään suoraan leijukerrosreaktoriin. Slurry-reaktori on edullisesti massaloop-reaktori, kun taas kaasufaasireaktori voi olla mikä tahansa tavanomaisen mallin leijukerrosreaktori. Edullisesti käytetään sellaisia kaasufaasireaktoreita, jotka on kuvattu FI 921632:ssa ja PCT/FI94/00571:ssa. Polymerointireaktio tapahtuu katalyytin läsnäollessa korotetussa lämpötilassa ja paineessa.

- 10 Loopreaktorin liete viedään kaasufaasireaktoriin kolmifaasivirtana, joka käsittää elävän polymeerin ja polymerointiväliaineen nestemäisessä ja kaasumaisessa muodossa. Vaihtoehtoisesti virta voi olla kaksifaasivirta, joka käsittää elävän polymeerin ja polymerointiväliaineen kaasumaisessa muodossa. Liete viedään leijukerrokseen kerroskorkeuden alapuolelle ja mahdollisen sekoituslaitteen yläpuolelle. Sekoituslaite on kuvattu esimerkiksi FI 933073:ssa.

- Leijukerrosksen kaasunnopeus (v_1) on ainakin 0,2 m/s, edullisesti 0,2 – 0,5 m/s, ja erityisesti noin 0,35 m/s (1 ft/s). Kerrosksen edullista kaasunnopeutta hitaampi nopeus voi aiheuttaa paikallista termistä epästabiiliutta, koska leijukerros ei ole hyvin sekoittunut. Edellä ilmoitettua ylärajaa korkeammat nopeudet voivat kasvattaa hienojen ainesten erottumista kierrätyskaasuvirrassa. Kaasun kierrätyksen energiankulutuksesta tulee myös kohtuuttoman korkea.

- Keksinnön edulliset sovellutusmuodot on kuvattu oheisissa piirustuksissa.

- 25 Viitenumerot R1 ja R2 viittaavat kukin loopreaktoriin ja kaasufaasireaktoriin. Merkkejä A, L ja G käytetään kaasufaasireaktorin yhteydessä viittaamaan vastaavasti reaktorin keskiakseliin, leijukerrosksen pintaan ja leijutusverkkoon.

- 30 Loopreaktoriin kuuluu mekaaninen sekoitin 2, joka saa aikaan reaktioväliaineen kierrätyksen loopissa R1. Elävän polymeerin ja kaasumaisen ja/tai nestemäisen reaktioväliaineen sisältävä liete otetaan loopreaktorista R1 poistoyhteestä 01 ja syötetään kaasufaasireaktoriin R2. Edullisesti on järjestetty ainakin yksi, vaihtoehtoisesti useampi suora lietteensyöttölinja 10, 11 tai 12 reaktoriin ja edullisesti 10 m^2 :n alueella on 0,5 – 2 suorasyöttöputkea.

Jos käytetään slurry-reaktorin monilinjaista ulostuloa 01, joka on kuvattu esimerkiksi samanaikaisesti vireillä olevissa hakemuksissamme FI 971367 ja FI 971368, voidaan poistoputket yhdistää yhdeksi suorasyöttölinjaksi kaasureaktoriin, kuten alla on esitetty. Vaihtoehtoisesti jokainen monilinjaisen ulostulon poistoputkista voidaan erikseen yhdistää kaasufaasiin, jolloin se voi toimia suorasyöttölinjana. Virtaus suorasyöttölinjassa on edullisesti jatkuva ja siten käytettävä poistoputkijärjestelmä on jatkuva tai puolijatkuva.

Kaasufaasireaktoriin yhdistetty (yhdistetyt) suorasyöttölinja(t) voidaan valinnaisesti ympäröidä vaipalla ja sitä (niitä) voidaan lämmittää höyryllä. Suorasyöttölinjan pituus verrattuna suorasyöttölinjan sisähalkaisijaan linjan alussa on alueella 270 – 3200, edullisesti 800 – 1500. Suorasyöttölinjan sisähalkaisija on joko koko pituuden ajan sama tai, vaihtoehtoisesti, halkaisija kasvaa 1,5 – 5-kertaiseksi, edullisesti alle 3-kertaiseksi linjan alun sisähalkaisijaan verrattuna. Suorasyöttölinjassa on lyhytaikainen aaltomainen ajanjakso energian jakautumisen tasapainon saavuttamiseksi. Näin tapahtuu erillisen aallon (nollafrekvenssi) aallonmuodostuksessa.

Liete viedään kaasufaasireaktoriin R2 ilman suuttimia. Kolmifaasivirtana kaasufaasireaktoriin tuleva liete käsittää elävän polymeerin ja polymerointiväliaineen nestemäisessä ja kaasumaisessa muodossa. Vaihtoehtoisesti virta voi olla kaksifaasivirta, joka käsittää elävän polymeerin ja polymerointiväliaineen kaasumaisessa muodossa, ja joka käsittää tyypillisesti vähemmän kuin 5 % sumustettua nestettä. Liete viedään edullisesti leijukerrokseen kerrostason alapuolelle ja mahdollisen, esimerkiksi FI 933073:ssa kuvatun sekoituslaitteen 23 yläpuolelle tai kaasunjakolevyn G yläpuolelle. Tulevan lietteen vaakatason nopeuskomponentti on alle $100 \times 10^3 \text{ kg s}^{-1} \text{ m}^{-2} \times \text{m s}^{-1}$, mikä kolmifaasivirran tapauksessa antaa polymeeripartikkeleille riittävän impulssivoiman tunkeutua leijukerrokseen. Liian korkea liikemäärä, vaikkapa yli $300 \times 10^3 \text{ kg s}^{-1} \text{ m}^{-2} \times \text{m s}^{-1}$, aiheuttaa vakavia häiriöitä leijukerroksen virtauskuviossa ja leijukerrokseen tulevat polymeeripartikkelit tunkeutua polymeerikerroksen läpi reaktorin seinämään tai leijukerroksen yläpuoliseen reaktorilavuuteen.

Syöttöputket (-kohdat) järjestetään edullisesti siten, että ne työntyvät oleellisesti alas leijukerrokseen. Syöttölinja 10 on järjestetty 30 - 75°:en, edullisesti 45 - 55°:en kulmassa vaakasuoraan tasoon A₁ nähden. Kaikki tämä tehdään, jotta seurattaisiin alaspäin menevää virtausta lähellä reaktorin seinämää ja vältettäisiin polymeerin äkillinen puhaltaminen kaasufaasin kartiomaiseen osioon ja yläpuolelle. Vaihtoehtoisesti syöttöputki voi sijaita pys-

- tysuorassa kaasunjakolevyn yläpuolella. Tämä tarkoittaa itse asiassa kahta erillistä vaihtoehtoa: suorasyöttölinja(t) 11 tulee (tulevat) reaktorin huipulta alas kerrostason alapuolelle (edullisesti pitkin virtauskuviota) tai suorasyöttölinja(t) 12 tulee (tulevat) ylös kaasunjakolevyn yläpuolelle (edullisesti virtauskuviota pitkin ylös). Syöttökohta (-kohdat) on myös
- 5 edullisesti järjestetty $0 - 90^\circ$:en kulmaan, erityisesti ei-pystysuorat linjat edullisesti $15 - 50^\circ$:en kulmaan, edullisimmin 40° :en kulmaan reaktorin seinämän yhdyskohdasta reaktorin keskusta A_2 vedettyyn linjaan nähden. Tämä järjestely estää syötettävän polymeerin tunkeutumisen kerroksen läpi ja osumisen suoraan reaktorin vastakkaiseen seinämään.
- 10 Jotta suorasyöttölinja pidettäisiin auki ja elävälle polymeerille tarjottaisiin riittävästi voimaa tunkeutua leijukerrokseen, niin lisäannos kevyttä hiilivetyä voidaan valinnaisesti syöttää suorasyöttölinjan 31 alkuun. Kevyt hiilivety voi olla monomeeri, komonomeeri tai inertti komponentti tai näiden seos, jolla edullisesti on kaasufaasireaktorin todellinen kaasukoostumus tai sen kaltainen koostumus, joka on rikastettu kondensoituvilla jakeilla,
- 15 edullisesti jakeella, joka on lauhdutettu kaasufaasireaktorin kierrätysvirrasta 32.

- Tyypillisesti nesteen syöttönopeus suorasyöttölinjassa on $0,01 - 10$, edullisesti $0,1 - 0,5$ ja erityisesti $0,2 - 0,3$ kuutiometriä nestettä kuutiota petimateriaalia kohti tunnissa. Edullisia nopeuksia alhaisemmilla nopeuksilla on ainoastaan merkityksetön vaikutus suorasyöttölinjan toimintaan, sillä linjaa ei jäähdytetä niin tehokkaasti, että elävä polymerointireaktio suorasyöttölinjassa hidastuisi riittävästi ja kolmifaasivirta on liian hidas, mikä mahdollistaa suorasyöttölinjan likaantumisen. Mainittua korkeammat syöttönopeudet voivat jäähdyttää leijukerrosreaktoria tarpeettomasti ja katkaista polymerointireaktion. Suorasyöttölinjaa pitkin tulevan nesteen painosuhte kokonaiskaasumäärään kaasunkierrätyksessä täytyy olla
- 20 $0,02 - 0,06$, jotta estettäisiin liikajäähtyminen ja suorasyöttölinjan mahdollinen jäätyminen joidenkin polymeerien suurien liukoisten aineiden määrien yhteydessä.

- Epäjatkuva(t), tai edullisesti jatkuva(t), poistoyhde (poistoyhteet) 21, joita edullisesti on kaksi tai enemmän (ainakin yksi varalla) ovat ainakin 120° :en, edullisesti $180 - 270^\circ$:en
- 30 kulmassa viimeisimpään suorasyöttölinjan syöttöyhteeseen nähden. Täydentävä, panostaminen poistoyhde 22 on $60 - 120^\circ$:en kulmassa viimeisimpään suorasyöttölinjan syöttöyhteeseen nähden mahdollisten möykkyjen poistamista varten.

Käynnistyksen aikana liete voidaan syöttää kerroskorkeuden L yläpuolelle.

Seuraavat ei-rajoittavat esimerkit kuvaavat keksintöä:

Esimerkki 1

5 Täyden mittakaavan simulointi

Tuotantomittakaavan laitosta simuloitiin tuottamaan jatkuvatoimisesti PP-homopolymeeriä. Laitos käsittää katalyytin, alkyylin, donorin, propeenin syöttöjärjestelmät, esipolymerointireaktorin, loop-reaktorin ja leijukerroskaasufaasireaktorin (GPR).

10

Katalyytti, alkyyli, donori ja propenei syötettiin esipolymerointireaktoriin. Polymeeriliete esipolymerointireaktorista syötettiin loop-reaktoriin, jonne syötettiin myös vetyä ja lisää propeenia. Polymeeriliete syötettiin loop-reaktorista GPR:ään. Reaktoreiden tuotot olivat esipolymeroinnissa 300 kg/h, 15 t/h loop-reaktorissa ja 10 t/h GPR:ssä.

15

Esipolymeroinnin loop-reaktoria käytettiin 56 baarin paineessa ja 20 °C:n lämpötilassa. Loop-reaktoria käytettiin 55 baarin paineessa ja 80 °C:n lämpötilassa. Konversio loop-reaktorissa oli 50 %.

20 GPR:ää käytettiin 35 baarin paineessa ja 80 °C:n lämpötilassa. Loop-reaktorin ja GPR:n välisessä putkilinjassa oli säätöventtiili, alussa (40 m) linjan sisähalkaisija oli 1½" ja putken viimeiset 10 m sisähalkaisija oli 3". 50 % nestemäisestä propeenista höyrystettiin putkilinjassa. GPR:n sisääntulossa nopeuden laskettiin olevan 11 m/s.

25 Esimerkki 2

Koetehdasmittakaavan testi

Koetehdasta käytettiin tuottamaan PP-homopolymeeriä jatkuvatoimisesti. Tehdas käsitti syöttöjärjestelmät katalyytille, alkyylille, donorille ja propeenille, esipolymerointireaktorin, 30 loop-reaktorin ja leijukerroskaasufaasireaktorin (GPR). Mainitut katalyytti, alkyyli, donori ja propeenikomponentteja syötettiin esipolymerointireaktoriin.

Polymeeriliete esipolymerointireaktorista syötettiin loop-reaktoriin, jonne syötettiin myös vetyä ja lisää propeenaa. Loop-reaktorista polymeeriliete syötettiin jaksottaisesti GPR:ään 1":n putkilinjaa pitkin.

- 5 Muodostunut polymeeri ja reagoimaton propeeni erotettiin GPR:stä poistamisen jälkeen. Käytetty katalyytti oli US-patentin nro 5 234 879 mukainen erittäin aktiivinen ja stereospesifinen ZN-katalyytti. Katalyytti saatettiin kosketuksiin trietyylialumiinin (TEA) ja disyklopentyyli-dimetoksisilaani (DCPDMS) (Al/Ti-suhde oli 150 ja Al/Do 10 (moolia)) ennen syöttämistä esipolymerointireaktoriin.

10

Katalyytti syötettiin US-patentin 5 385 992 mukaisesti ja huuhdeltiin propeenilla esipolymerointireaktoriin. Esipolymerointireaktoria käytettiin 41 baarin paineessa, 20 °C:n lämpötilassa, ja katalyytin keskimääräinen viipymäaika oli 5 min.

- 15 Esipolymeroitu katalyytti, propeeni ja muut komponentit siirrettiin loop-reaktoriin. Loop-reaktoria käytettiin 40 baarin paineessa ja 75 °C:n lämpötilassa. Konversio oli 33 % ja katalyytin keskimääräinen viipymäaika 2 h.

- 20 Loop-reaktorista polymeeriliete siirrettiin GPR:än. GPR:ä käytettiin 29 baarin kokonaispaineessa ja propeenin 21 baarin osapaineessa, 75 °C:n lämpötilassa, ja katalyytin keskimääräinen viipymäaika oli 2 h. Tuotantosuhde oli 1 % esipolymeroinnissa, 60 % loop-reaktorissa ja 39 % GPR:ssä.

- 25 Propeenista 50 % höyrystettiin loop-reaktorin ja GPR:n välisessä putkilinjassa. Linjan lopussa korkein nopeus oli 26 m/s ja korkein massavirta 1,5 kg/s.

Patenttivaatimukset:

1. Menetelmä slurry-reaktorista saatavan polymeerilietteen syöttämiseksi kaasufaasi-reaktoriin, joka sisältää leijukerroksen (C, D), jossa on ensimmäinen fluidisoitu vyöhyke
5 (C) toisen fluidisoidun vyöhykkeen (D) yläpuolella, jolloin fluidisoiduilla vyöhykkeillä on erilaiset virtauskuviot, t u n n e t t u siitä, että
- slurry-reaktorin (R1) sisältö johdetaan suoraan leijukerrosreaktoriin (R2) moni-
faasivirtana, joka käsittää polymeerin ja aktiivisen katalyytin yhdessä reaktioväliaineen
kanssa, jolloin monifaasivirta johdetaan joko alaspäin suuntautuneena virtana pääasias-
10 sa alaspäin leijukerrospetiin (C, D) työntyvän syöttöputken (10) kautta tai ylöspäin
suuntautuneena virtana pääasiassa ylöspäin kaasufaasireaktorin pohjasta leijukerrospe-
tiin (C, D) työntyvän syöttöputken (12) kautta, ja
 - virta syötetään kaasufaasireaktorin ensimmäisen fluidisoidun vyöhykkeen (C) alapuo-
lelle kerta-konversion parantamiseksi.
- 15
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että virta syötetään en-
simmäisen fluidisoidun vyöhykkeen (C) alapuolelle ja toisen fluidisoidun vyöhykkeen (D)
yläpuolelle.
- 20
3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kaasufaasireakto-
rilla on oleellisesti pystysuora keskiakseli (A) ja ensimmäisellä vyöhykkeellä (C) on oleel-
lisesti ylöspäin suuntautunut virtauskuvio keskiakselin (A) läheisyydessä ja toisella fluidi-
soidulla vyöhykkeellä (D) on oleellisesti alaspäin suuntautunut virtauskuvio keski-akselin
(A) läheisyydessä.
- 25
4. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että moni-
faasivirta poistetaan jatkuvasti tai osittain jatkuvasti slurry-reaktorista ja syötetään kaasu-
faasireaktoriin (R2).
- 30
5. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että liete syö-
tetään kaasufaasireaktoriin (R2) käyttämällä putkea, jossa virtausta oleellisesti ei kuristeta
suuttimen avulla.

6. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että liete tuodaan reaktoriin käyttämällä vuota, jonka vaakatason nopeuskomponentti on pienempi kuin $100 \times 10^3 \text{ kg s}^{-1} \text{ m}^{-2} \times \text{m s}^{-1}$.
- 5 7. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että monifaasivirta syötetään reaktoriin $30 - 75^\circ\text{:n}$, edullisesti $45 - 55^\circ\text{:n}$, kulmassa suhteessa keskiakseliin.
8. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että
- 10 monifaasivirta syötetään reaktoriin reaktoriseinämään sovitettun syöttöputken kautta reaktorin huipun ja pohjan välisestä kohdasta $0 - 90^\circ\text{:n}$, edullisesti $15 - 50^\circ\text{:n}$, erityisen edullisesti noin 40°:n kulmassa vaakatasossa suhteessa viivaan, joka yhdistää sanotun kohdan ja reaktorin keskiakselin.
- 15 9. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että liete syötetään kaasufaasireaktoriin (R2) kolmifaasivirtana, joka käsittää polymeerin, aktiivisen katalyytin, neste- ja kaasufaasissa olevan polymeroinnin väliaineen sekä valinnaisesti vielä nestemäisen hiilivedyn edullisesti leijukerrokseen (C, D) kerrostason (L) alapuolelle ja mahdollisen sekoituslaitteen (23) yläpuolelle.
- 20 10. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että liete syötetään kaasufaasireaktoriin (R2) kolmifaasivirtana, joka käsittää polymeerin, aktiivisen katalyytin ja polymeroinnin väliaineen, joka sisältää vähemmän kuin 5 % sumustettua nestettä.
- 25 11. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käytetään kevyttä hiilivetyä kantajana antamaan kolmifaasivirran polymeerille ja aktiiviselle katalyytille riittävän vauhdin, jotta se tunkeutuisi leijukerrokseen (C, D).
- 30 12. Patenttivaatimuksen 11 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että elävä polymeeri tuodaan kaasufaasireaktoriin käyttämällä avointa suorasyöttölinjaa syöttämällä kevyttä hiilivetyä, joka on monomeeri, komonomeeri, inertti hiilivety tai näiden seos, suorasyöttölinjan (31) tuloaukkoon.

13. Patenttivaatimuksen 12 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käytetään kevyttä hiilivetyä, jolla on sama koostumus kuin kaasufaasireaktorin kaasufaasilla ja sitä on valinnaisesti väkevöity lauhtuvilla fraktioilla.

5 14. Patenttivaatimuksen 12 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käytetään kevyttä hiilivetyä, joka käsittää kaasufaasireaktorin kiertovirrasta (32) lauhdutetun fraktion.

15. Patenttivaatimuksen 14 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että neste tuodaan suorasyöttölinjaan nopeudella 0,1 - 0,5, edullisesti 0,2 - 0,3, kuutiometriä nestettä peti-
10 materiaalin kuutiometriä kohti tunnissa.

16. Patenttivaatimuksen 15 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että suorasyöttölinjaan tulevan nesteen paino suhteessa kaasufaasin kiertovirran kaasun painoon on 0,02 -
0,05.

15

17. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että epä-
jatkuva tai edullisesti jatkuva poistojärjestelmä (21) on järjestetty ainakin 120 astetta, edul-
lisesti 180 - 270 astetta viimeisen suorasyöttölinjan syöttökohdasta sekoittajan pyörimis-
suunnassa.

20

18. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kaa-
sun nopeus (v_1) leijukerroksessa on ainakin 0,2 m/s, edullisesti 0,2-0,6 m/s, ja edullisesti
ainakin noin 0,35 m/s.

25 19. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että
valmistetaan olefiinista homo- tai kopolymeeriä.

20. Laitteisto olefiinisen homopolymeerin ja kopolymeerien valmistamiseksi, joka laitteis-
to käsittää

30

- ainakin yhden slurry-reaktorin (R1) ja ainakin yhden kaasufaasireaktorin (R2), jot-
ka reaktorit on järjestetty sarjaan kaskadin muodostamiseksi, ja
- kaasufaasireaktorissa (R2) olevan leijukerroksen (C, D), joka käsittää ensimmäisen
fluidisoidun vyöhykkeen (C), joka on toisen fluidisoidun vyöhykkeen (D) yläpuo-
lolla, jolloin fluidisoiduilla vyöhykkeillä on erilaiset virtauskuviot,

t u n n e t t u siitä, että

- ainakin yksi slurry-reaktori on yhdistetty ainakin yhteen kaasufaasireaktoriin putki-
johdolla (10, 11, 12) oleellisesti kaikkien reagoimattomien monomeerien siirtämi-
seksi slurry-reaktorista (R1) kaasufaasireaktoriin (R2), joka putkijohto on yhdistet-
ty kaasufaasireaktorin syöttöputkeen, joka työntyy kaasufaasireaktorin leijukerrok-
seen (C, D) joko pääasiassa alaspäin tai pääasiassa ylöspäin, kaasufaasireaktorin
pohjasta leijukerrosputkiin (C, D), ja siten, että reagoimattomat monomeerit voidaan
syöttää ensimmäisen fluidisoidun vyöhykkeen alapuolelle.

21. Patenttivaatimuksen 20 mukainen laitteisto, t u n n e t t u siitä, että syöttöputki on siten
järjestetty, että se työntyy reaktorin seinämästä oleellisesti alaspäin leijukerrokseen kul-
massa, joka on suurempi kuin 45 astetta suhteessa reaktorin keskiakseliin, pystysuunnassa
leijukerroksen pinnan (L) (11) alapuolelle tai kaasun jakolevyn (G) (12) yläpuolelle.

22. Patenttivaatimuksen 20 tai 21 mukainen laitteisto, t u n n e t t u siitä, että putkijohto on
yhdistetty slurry-reaktorin monilinjaiseen ulostuloon (01).

23. Jonkin patenttivaatimuksen 20 - 22 mukainen laitteisto, t u n n e t t u siitä, että se käsit-
tää lukuisia putkijohtoja (10 - 12), jotka yhdistävät slurry-reaktorin kaasufaasireaktoriin.

24. Patenttivaatimuksen 23 mukainen laitteisto, t u n n e t t u siitä, että jokainen putkijohto
on yhdistetty slurry-reaktorin monilinjaiseen ulostulojärjestelmään.

25. Jonkin patenttivaatimuksen 20 - 24 mukainen laitteisto, t u n n e t t u siitä, että jokai-
sen suorasyöttöputken pituus suhteessa syöttöputken alkuosan sisähalkaisijaan on 270 -
3200, edullisesti 800 - 1500.

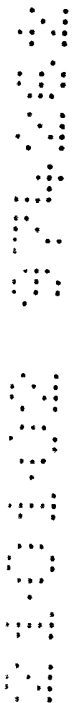
26. Patenttivaatimuksen 25 mukainen laitteisto, t u n n e t t u siitä, että suorasyöttöputken
sisähalkaisija on yhtä suuri putken koko pituudelta.

27. Patenttivaatimuksen 25 mukainen laitteisto, t u n n e t t u siitä, että suorasyöttöputken
halkaisija putken loppupäässä on 1,5-...5-kertainen, edullisesti pienempi kuin 3-kertainen
suhteessa syöttöputken sisähalkaisijaan putken alkupäässä.

28. Jonkin patenttivaatimuksen 20 - 27 mukainen laitteisto, t u n n e t t u siitä, että suorasäyöttöputki (10, 11, 12) on varustettu höyryvaipalla.

29. Jonkin patenttivaatimuksen 20 - 28 mukainen laitteisto, t u n n e t t u siitä, että kaasufaasireaktori on varustettu 0,5 - 2, edullisesti 1, suorasyöttöputkella/10 neliömetriä.

30. Patenttivaatimuksen 29 mukainen laitteisto, t u n n e t t u siitä, että kaasufaasireaktoriin on järjestetty panosperiaatteella toimiva lisäulosotto (22) 60 - 120 asteen kulmassa vaakatasossa viimeisen suorasyöttöputken syöttökohtaan.



Patentkrav:

1. Förfarande för inmatning av polymerslammet från en slurry-reaktor till en gasfasreaktor, som innehåller en virvelbädd (C, D), som uppvisar en första fluidiserad zon (C) ovanför en
5 andra fluidiserad zon (D), varvid de fluidiserade zonerna har olika flödesmönster,
k ä n n e t e c k n a t av att
 - slurry-reaktors (R1) innehåll leds direkt in i virvelbäddreaktor (R2) i form av ett multifasflöde, som omfattar polymeren och den aktiva katalysatorn tillsammans med reaktionsmediet, varvid multifasflödet leds antingen såsom en nedåtriktad ström via ett
10 inmatningsrör (10), som är riktat i huvudsak nedåt och som skjuter in i virvelbädden (C, D), eller i form av en huvudsakligen uppåt riktad ström via ett inmatningsrör (12) som sträcker sig i huvudsak uppåt från botten av gasfasreaktor och som skjuter in i virvelbädden, och
 - flödet leds in i gasfasreaktor under den första fluidiserade zonen (C) för förbättring av
15 förfarandets once-through-konversion.
2. Förfarande enligt krav 1, k ä n n e t e c k n a t av att flödet inmatas vid en punkt under den första fluidiserade zonen (C) och ovanför den andra fluidiserade zonen (D).
- 20 3. Förfarande enligt krav 2, k ä n n e t e c k n a t av att gasfasreaktorn uppvisar en väsentligen lodrät centralaxel (A) och den första zonen (C) har ett väsentligen uppåtriktat flödesmönster i närheten av centralaxeln (A) och den andra fluidiserade zonen (D) har ett väsentligen nedåtriktat flödesmönster i närheten av centralaxeln (A).
- 25 4. Förfarande enligt något av kraven 1 – 3, k ä n n e t e c k n a t av att multifasflödet avlägsnas kontinuerligt eller partiellt kontinuerligt från slurry-reaktorn och inmatas i gasfasreaktorn (R2).
5. Förfarande enligt något av kraven 1 – 4, k ä n n e t e c k n a t av att slurrin inmatas i
30 gasfasreaktorn (R2) genom användning av ett rör utan väsentlig strypning av flödet med ett munstycke.

6. Förfarande enligt något av de föregående kraven, k ä n n e t e c k n a t av att slurryn tillförs reaktorn genom utnyttjandet av ett flöde, som uppvisar en hastighetskomponent som är mindre än $100 \times 10^3 \text{ kg s}^{-1} \text{ m}^{-2} \times \text{m s}^{-1}$.
- 5 7. Förfarande enligt något av kraven 1 – 6, k ä n n e t e c k n a t av att multifasflödet inmatas i reaktorn i en vinkel av $30 - 75^\circ$, företrädesvis $45 - 55^\circ$, i förhållande till centralaxeln.
- 10 8. Förfarande enligt något av kraven 1 – 7, k ä n n e t e c k n a t av att multifasflödet inmatas i reaktorn via ett inmatningsrör, som är anordnat i reaktorväggen, vid en punkt mellan toppen och botten i en vinkel av $0 - 90^\circ$, företrädesvis $15 - 50^\circ$, i synnerhet ca 40° i förhållande till horisontalplanet i förhållande till en linje som förenar sagda punkt och reaktorn centralaxel. 3
- 15 9. Förfarande enligt något av de föregående kraven, k ä n n e t e c k n a t av att slurryn inmatas i gasfasreaktorn (R2) i form av ett trefasflöde, som omfattar polymeren, den aktiva katalysatorn, polymerisationsmediet som föreligger i vätske- eller gasfas, samt valbart ytterligare vätskeformigt kolväte, företrädesvis in i den fluidiserade bädden (C, D) under bäddnivån (L) och ovanom en eventuell blandningsanordning (23).
- 20 10. Förfarande enligt något av de föregående kraven, k ä n n e t e c k n a t av att slurryn inmatas i gasfasreaktorn (R2) i form av ett trefasflöde, som omfattar polymeren, den aktiva katalysatorn och polymerisationsmediet i gasform innehållande mindre än 5 procent förgasad vätska.
- 25 11. Förfarande enligt något av de föregående kraven, k ä n n e t e c k n a t av att ett lätt kolväte används såsom bärare för att tillhandahålla polymeren och den aktiva katalysatorn i trefasflödet med tillräcklig moment för inträngning i den fluidiserade bädden (C, D).
- 30 12. Förfarande enligt krav 11, k ä n n e t e c k n a t av att den levande polymeren införs i gasfasreaktorn genom användning av ett öppet direktinmatningsrör genom inmatning av lätt kolväte, valt bland monomerer, komonomerer, inerta kolväten och blandningar därav, i den direkta, öppna inmatningsrörets (31) inlopp.

13. Förfarande enligt krav 12, k ä n n e t e c k n a t av att det lätta kolväte som används har samma sammansättning som gasfasreaktors gasfas och den är valbart anrikad med kondenserbara fraktioner.

5 14. Förfarande enligt krav 12, k ä n n e t e c k n a t av att det lätta kolväta är en fraktion som är kondenserad från gasfascirkulationssystemet (32).

15. Förfarande enligt krav 14, k ä n n e t e c k n a t av att vätska införs i direktinmatningsröret med en hastighet av 0,1 - 0,5, företrädesvis 0,2 - 0,3, kubikmeter vätska per kubikmeter bäddmaterial i timmen.

10

16. Förfarande enligt krav 15, k ä n n e t e c k n a t av att viktförhållandet av vätska som införs i direktinmatningsröret till den totala mängden gas i gasfascirkuleringen uppgår till 0,02 - 0,05.

15

17. Förfarande enligt något av de föregående kraven, k ä n n e t e c k n a t av att ett diskontinuerligt eller företrädesvis kontinuerligt avledningssystem (21) är ordnat åtminstone 120 grader, företrädesvis 180 - 270 grader från inmatningspunkten för det sista direktinmatningsröret i omblandarens rotationsriktning.

20

18. Förfarande enligt något av de föregående kraven, k ä n n e t e c k n a t av att ett gasens flödeshastighet (v_1) i virvelbädden är minst 0,2 m/s, företrädesvis 0,2-0,6 m/s, och i synnerhet minst ca 0,35 m/s.

25 19. Förfarande enligt något av de föregående kraven, k ä n n e t e c k n a t av att ett man framställer en olefinisk homo- eller kopolymer.

20. Anordning för framställning av homopolymerer och kopolymerer, vilken anordning omfattar

30

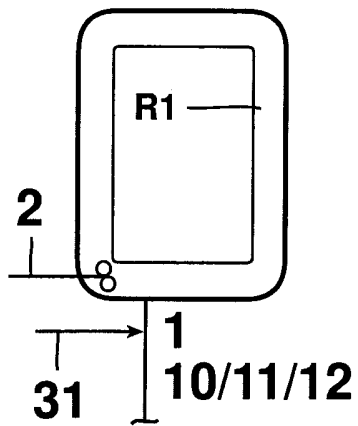
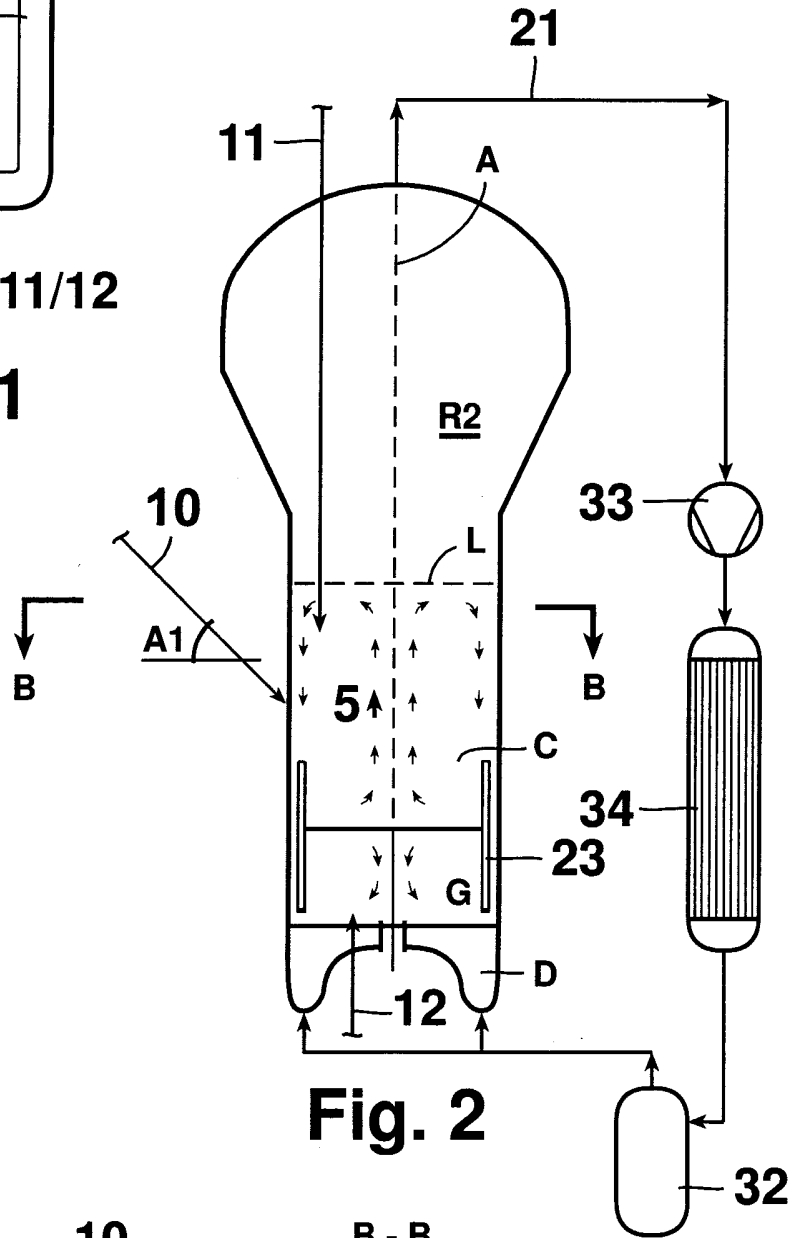
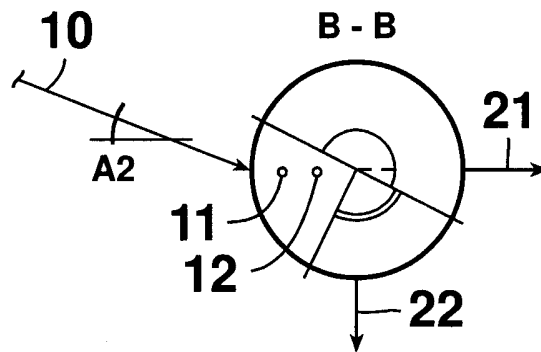
- minst en slurry-reaktor (R1) och minst en gasfasreaktor (R2), vilka reaktorer är anordnade i serie för att bilda en kaskad, och
- en fluidiserad bädd (C, D) anordnad inom gasfasreaktor (R2), vilken fluidiserade bädd omfattar en första fluidiserad zon (C) ovanpå en andra fluidiserad zon, vilka fluidiserade zoner uppvisar olika flödesmönster,

k ä n n e t e c k n a d av att

- minst en slurry-reaktor är förenad med minst en gasfasreaktor (R2) med en rörledning (10, 11, 12) för att leda väsentligen alla icke-reagerade monomerer från slurry-reaktorn (R1) till gasfasreaktorn (R2), vilken rörledning är förenad med ett inmatningsrör till gasfasreaktorn, vilket inmatningsrör sträcker sig väsentligen nedåt eller väsentligen uppåt från botten av gasfasreaktorn in i gasfasreaktors fluidiserade bädd (C, D), så att de icke-reagerade monomererna kan inmatas under ytan av den fluidiserade bäddens yta (L) i den första fluidiserade zonen.
- 5
- 10 21. Anordning enligt krav 20, k ä n n e t e c k n a d av att inloppsröret är så arrangerat att den sträcker is från reaktorns vägg väsentligen nedåt in i den fluidiserade bädden i en vinkel på mer än 45 grader till centralaxel, vertikalt under ytan (L) av den fluidiserade bädden (11) eller ovanom gasfördelningsplattan (G) (12).
- 15 22. Anordning enligt krav 20 eller 21, k ä n n e t e c k n a d av att rörledningen är förenad med ett multi-line-utlopp (01) från slurry-reaktorn.
23. Anordning enligt något av kraven 20 – 22, k ä n n e t e c k n a d av att den omfattar ett flertal ledningar (10 – 12) som förenar slurry-reaktorn med gasfasreaktorn.
- 20 24. Anordning enligt krav 23, k ä n n e t e c k n a d av att varje rörledning är förenad med ett multi-line-utloppssystem från slurry-reaktorn.
- 25 25. Anordning enligt något av kraven 20 - 24, k ä n n e t e c k n a d av att längden för varje direktinmatningsrör är i förhållande till ledningens innerdiameter i början av rörledningen 270 – 3200, företrädesvis 800 – 1500.
- 30 26. Anordning enligt krav 25, k ä n n e t e c k n a d av att direktinmatningsrörets innerdiameter är lika stor längs hela dess längd.
27. Anordning enligt krav 25, k ä n n e t e c k n a d av att direktinmatningsrörets diameter i slutet av röret är 1,5-...5-gånger, företrädevis mindre än 3-gånger, den inre diametern i början av rörledningen.

28. Anordning enligt något av kraven 20 – 27, k ä n n e t e c k n a d av att direktinmatningsröret (10, 11, 12) är försett med ångmantel.
29. Anordning enligt något av patentkraven 20 – 28, k ä n n e t e c k n a d av att gasfas-
5 reaktorn är försedd med 0,5 – 2, företrädesvis 1, direktinmatningsrör/10 kvadratmeter.
30. Anordning enligt krav 29, k ä n n e t e c k n a d av att gasfasreaktorn är försedd med ett ytterligare utlopp (22) som fungerar satsvis och som är placerad i en vinkel i horisontalplanet på 60 till 120 grader efter den sista direktinmatningspunkten.



**Fig. 1****Fig. 2****Fig. 3**