



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0032046

(51)⁷ C08F 2/34; C08F 210/04

(13) B

(21) 1-2015-03382

(22) 13/03/2014

(86) PCT/US2014/025493 13/03/2014

(87) WO 2014/159942 02/10/2014

(30) 61/781,459 14/03/2013 US

(45) 25/05/2022 410

(43) 25/12/2015 333A

(73) W. R. GRACE & CO. - CONN. (US)

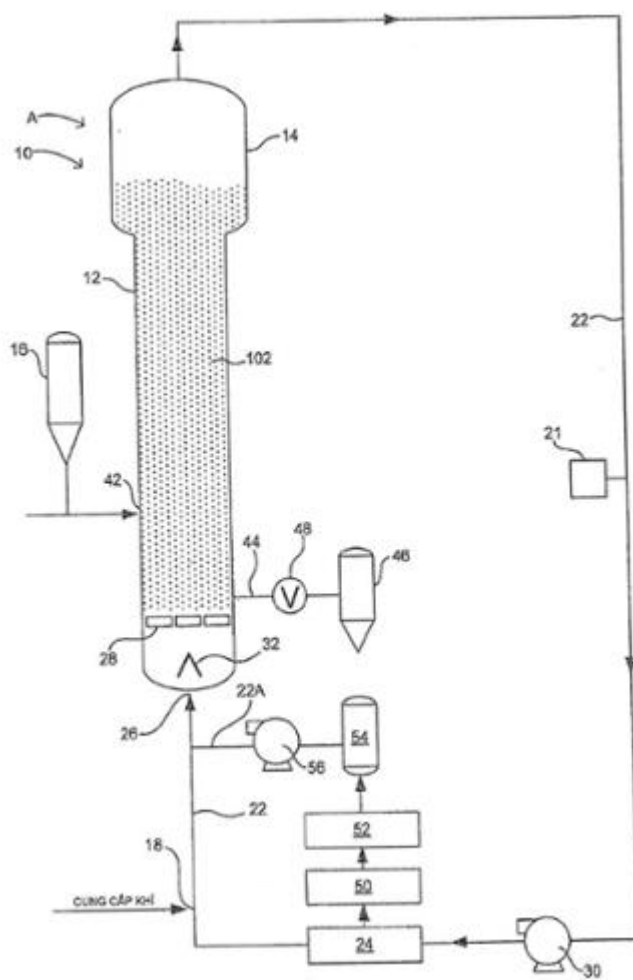
7500 Grace Drive, Columbia, Maryland 21044, United States of America

(72) PETERSON, Sharon E. (US); BLOOD, Mark W. (US); DUNCAN, Theodore (US).

(74) Công ty TNHH Tầm nhìn và Liên danh (VISION & ASSOCIATES CO.LTD.)

(54) QUY TRÌNH SẢN XUẤT CHẤT ĐỒNG TRÙNG HỢP PROPYLEN

(57) Sáng chế đề xuất quy trình sản xuất chất đồng trùng hợp propylen. Trong một phương án, quy trình này bao gồm việc sản xuất polyme dựa trên propylen trong lò phản ứng trùng hợp pha khí (10) trong các điều kiện trùng hợp. Các điều kiện trùng hợp bao gồm áp suất riêng phần kết hợp propylen-và-propan từ 290 psia (1999550 Pa) đến 450 psia (3102750 Pa). Quy trình còn bao gồm việc duy trì áp suất riêng phần kết hợp của propylen-và-propan trong khoảng từ 290 psia (1999550 Pa) đến 450 psia (3102750 Pa), đồng thời: (i) làm giảm áp suất riêng phần của propylen trong lò phản ứng trùng hợp pha khí; (ii) bổ sung propan vào lò phản ứng trùng hợp pha khí; (iii) đưa ít nhất một comonome C₄-C₁₀ vào lò phản ứng trùng hợp pha khí (26); và tạo chất đồng trùng hợp propylen/C₄-C₁₀ trong lò phản ứng trùng hợp pha khí (44).



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến lĩnh vực sản xuất polyme dựa trên propylen. Cụ thể là, sáng chế đề cập đến quy trình sản xuất chất đồng trùng hợp propylen.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Thị trường luôn luôn có nhu cầu đối với các sản phẩm polypropylen mới để đáp ứng các ứng dụng đang mở rộng hơn bao giờ hết. Để đáp ứng nhu cầu, việc chọn (các) comonome để đồng trùng hợp với propylen sẽ cho phép cải biến rộng rãi các đặc tính của nhựa như độ rắn, độ bền kéo, độ cứng, tỷ trọng, điểm nóng chảy, độ bền chống va đập, v.v..

Cụ thể, polyme dựa trên propylen, bao gồm một, hai, hoặc nhiều comonome (như etylen và/hoặc buten) và sau đây sẽ được gọi là "chất đồng trùng hợp propylen", đang ngày càng được quan tâm về mặt thương mại trong các ứng dụng như màng phim, bao bì và sợi. Tuy nhiên, vẫn còn một số trở ngại khi sản xuất polyme dựa trên propylen với comonome buten bằng thiết bị trùng hợp pha khí "quy mô thương mại" thông thường (40 kiloton (40000 tấn) mỗi năm (kilo tons annually: KTA) hoặc lớn hơn hoặc 5 tấn/giờ).

Trong trùng hợp pha khí quy mô thương mại thông thường đối với propylen, propan tích tụ theo cách tự nhiên trong hệ thống lò phản ứng và hoạt động hiệp đồng như là một tác nhân ngưng tụ. Khi polyme dựa trên propylen với một hoặc nhiều comonome được sản xuất, lượng propylen được cấp cho lò phản ứng trùng hợp pha khí sẽ ít hơn so với sản xuất polyme đồng nhất của propylen. Kết quả là, propan tích tụ trong hệ thống lò phản ứng với tốc độ chậm, thường là khoảng một hoặc nhiều ngày. Để có tỷ trọng khí tương đương và điểm sương của khí tuần hoàn cần thiết để đạt được năng suất terpolyme của propylen cao, phải có nhiều propan tích tụ trong lò phản ứng hơn so với sản xuất polyme đồng nhất của propylen.

Sự tích tụ propan chậm xảy ra theo cách tự nhiên trong sản xuất chất đồng trùng hợp propylen quy mô thương mại, trong đó một hoặc nhiều comonome được bổ sung vào propylen, có một số điểm bất lợi. Với một lượng propan không đủ (tức là, tác nhân ngưng tụ không đủ) trong hệ thống lò phản ứng, hoạt động theo chế độ ngưng tụ sẽ

không thể đạt được trong quá trình vận hành bình thường. Việc vận hành lò phản ứng trùng hợp pha khí ở chế độ khô (chế độ không ngưng tụ) yêu cầu nhiệt độ phản ứng rất thấp và sẽ dẫn đến năng suất thấp, là điều cấm kỵ trong quy mô thương mại.

Các nỗ lực đã được thực hiện để bổ sung một thành phần trợ (thường được gọi là "tác nhân ngưng tụ cảm ứng" như nitơ hoặc alkan không phải propan) một cách liên tục nhằm điều chỉnh và duy trì áp suất riêng phần của các thành phần trong hệ thống phản ứng tới các mức độ chấp nhận được để sản xuất terpolyme của propylen ở quy mô thương mại. Việc bổ sung thành phần trợ đã làm tăng thêm chi phí nguyên liệu và thiết bị, làm phức tạp quá trình điều khiển lò phản ứng, và đạt được cao nhất là 60 % công suất định mức. Do đó, việc bổ sung thành phần trợ là không thực tế trong sản xuất terpolyme của propylen trong các lò phản ứng trùng hợp pha khí quy mô thương mại thông thường.

Cần phải có một hệ thống và phương pháp sản xuất polyme dựa trên propylen với một hoặc nhiều comonome ở năng suất định mức trong sản xuất quy mô thương mại sử dụng các lò phản ứng trùng hợp pha khí thông thường. Cũng cần có một hệ thống và phương pháp làm giảm thời gian chuyển dịch từ sản xuất polyme đồng nhất của propylen quy mô thương mại sang sản xuất chất đồng trùng hợp propylen quy mô thương mại.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế đề xuất quy trình. Trong một phương án, quy trình này bao gồm sản xuất polyme dựa trên propylen trong lò phản ứng trùng hợp pha khí trong các điều kiện trùng hợp. Các điều kiện trùng hợp bao gồm áp suất riêng phần kết hợp propylen-và-propan từ 290 psia (1999550 Pa) đến 450 psia (3102750 Pa). Quy trình này còn bao gồm duy trì áp suất riêng phần kết hợp của propylen-và-propan trong khoảng từ 290 psia (1999550 Pa) đến 450 psia (3102750 Pa), trong khi đồng thời:

- (i) làm giảm áp suất riêng phần của propylen trong lò phản ứng trùng hợp pha khí;
- (ii) bổ sung propan vào lò phản ứng trùng hợp pha khí;
- (iii) đưa ít nhất một comonome C_4 - C_{10} vào lò phản ứng trùng hợp pha khí; và tạo chất đồng trùng hợp propylen/ C_4 - C_{10} trong lò phản ứng trùng hợp pha khí.

Mô tả vắn tắt hình vẽ

Hình 1 là sơ đồ hệ thống trùng hợp pha khí theo một phương án của sáng chế.

Mô tả chi tiết sáng chế

Quy trình này bao gồm bước bổ sung một lượng propan ban đầu (hoặc một chất trợ tương tự khác) vào hệ thống phản ứng trong quá trình chuyển dịch, bước này có thể được thực hiện với propan lấy từ nguồn bên ngoài hoặc propan thu được từ quy trình trùng hợp trong quá trình sản xuất sản phẩm polyme thứ nhất. Trong cả hai trường hợp, mục đích của việc bổ sung propan là để điều chỉnh điểm sương của hỗn hợp trong hệ thống phản ứng giúp ngưng tụ, việc ngưng tụ này, ngược lại, cũng giúp làm giảm nhiệt của phản ứng. Trong trường hợp propan được thu gom từ bên trong hệ thống lò phản ứng trùng hợp, quá trình trùng hợp thứ nhất được thực hiện trong lò phản ứng trùng hợp pha khí. Quá trình trùng hợp thứ nhất bao gồm trùng hợp propylen và comonome tùy chọn. Khi lượng mong muốn của sản phẩm polyme thứ nhất đã được tạo thành, các điều kiện được thay đổi sang các điều kiện cần thiết để sản xuất sản phẩm thứ hai. Quá trình trùng hợp thứ hai bao gồm trùng hợp propylen và (các) comonome, với tổng các chất này chứa ít propylen hơn. Quy trình này bao gồm việc đưa propan vào lò phản ứng trong quá trình chuyển dịch từ sản xuất quy mô thương mại sản phẩm polyme dựa trên propylen thứ nhất (Sản phẩm 1) sang sản xuất quy mô thương mại sản phẩm thứ hai khác, là chất đồng trùng hợp propylen (Sản phẩm 2).

Trong một phương án, quy trình này bao gồm sản xuất polyme dựa trên propylen (hoặc Sản phẩm 1) trong lò phản ứng trùng hợp pha khí trong các điều kiện trùng hợp. Áp suất riêng phần kết hợp của propylen-và-propan trong lò phản ứng trong quy trình sản xuất Sản phẩm 1 trạng thái ổn định là từ 290 psia (1999550 Pa) đến 450 psia (3102750 Pa). Thuật ngữ "áp suất riêng phần kết hợp của propylen-và-propan" là tổng áp suất riêng phần của propylen và áp suất riêng phần của propan. Quy trình này bao gồm bước chuyển dịch sang sản xuất sản phẩm polyme thứ hai, hoặc chất đồng trùng hợp propylen (Sản phẩm 2) trong cùng lò phản ứng trùng hợp. Quy trình này bao gồm bước duy trì (trong pha chuyển dịch) áp suất riêng phần kết hợp của propylen-và-propan trong khoảng từ 290 psia (1999550 Pa) đến 450 psia (3102750 Pa) trong lò phản ứng, trong khi đồng thời:

- (i) làm giảm áp suất riêng phần của propylen trong lò phản ứng trùng hợp pha khí;

- (ii) bổ sung propan vào lò phản ứng trùng hợp pha khí; và
- (iii) đưa ít nhất một comonome C₄-C₁₀ vào lò phản ứng trùng hợp pha khí. Quy trình này còn bao gồm bước tạo chất đồng trùng hợp propylen/C₄-C₁₀ trong lò phản ứng trùng hợp pha khí.

Trong một phương án, quy trình này bao gồm bước duy trì áp suất riêng phần kết hợp của propylen-và-propan trong khoảng từ 290 psia (1999550 Pa) đến 450 psia (3102750 Pa) trong quá trình tạo thành chất đồng trùng hợp propylen/C₄-C₁₀.

Trong một phương án, quy trình này bao gồm bước thu gom propan trong quá trình sản xuất Sản phẩm 1 và sau đó bổ sung propan thu được vào lò phản ứng trùng hợp pha khí trong quá trình chuyển dịch.

Trong một phương án, quy trình này bao gồm bước tạo thành chất đồng trùng hợp propylen/C₄-C₁₀ trong 30 giây đến 48 giờ sau khi đưa comonome mới vào.

Trong một phương án, quy trình này bao gồm bước sản xuất chất đồng trùng hợp propylen/C₄-C₁₀ với năng suất lớn hơn 60% năng suất định mức, trong đó năng suất định mức lớn hơn 5 tấn/giờ. Trong một phương án khác, quy trình này bao gồm bước sản xuất chất đồng trùng hợp propylen với năng suất từ 60% đến ít nhất 100% năng suất định mức trong khoảng 1 giờ đến 20 giờ sau khi đưa comonome C₄-C₁₀ vào lò phản ứng.

Trong một phương án, bước đưa vào bao gồm việc đưa comonome buten vào lò phản ứng trùng hợp pha khí để tạo copolyme của propylen/buten.

Trong một phương án, bước đưa vào bao gồm việc đưa comonome etylen và comonome buten vào lò phản ứng trùng hợp pha khí để tạo ra terpolyme của propylen/etylen/buten.

Trong một phương án, bước sản xuất bao gồm việc cấp nguyên liệu monome propylen và tùy chọn comonome etylen vào lò phản ứng trùng hợp pha khí để sản xuất Sản phẩm 1, là copolyme của propylen/etylen.

Trong một phương án, quy trình này bao gồm bước tạo ra terpolyme của propylen/etylen/buten (sau đây gọi là terpolyme P/E/B) với năng suất đạt 60% đến ít nhất 100% năng suất định mức trong 1 giờ đến 20 giờ sau khi đưa comonome etylen và comonome buten vào lò phản ứng.

Thuật ngữ "điều kiện trùng hợp" để trùng hợp pha khí quy mô thương mại đối với polyme dựa trên propylen bao gồm, lò phản ứng và các điều kiện phản ứng (nhiệt

độ, áp suất, monome và chất xúc tác) phù hợp để sản xuất polyme dựa trên propylen với năng suất đạt 60% đến ít nhất 100% năng suất định mức.

Trong một phương án và tham chiếu Hình 1, quy trình này bao gồm trùng hợp pha khí quy mô thương mại (A) bao gồm lò phản ứng trùng hợp pha khí 10 có vùng phản ứng 12 và vùng giảm vận tốc 14. Vùng phản ứng 12 bao gồm tầng sôi 102 của các hạt polyme đang tăng trưởng, các hạt polyme đã hình thành và một lượng nhỏ các hạt xúc tác được lỏng hóa bởi dòng chảy liên tục của các thành phần khí có thể trùng hợp và cải biến dưới dạng nguyên liệu cấp vào bổ sung và chất lưu tái tuần hoàn qua vùng phản ứng 12.

Quá trình trùng hợp pha khí (A) còn bao gồm chất xúc tác, propylen, (các) comonome tùy chọn, và các chất phản ứng khác được cấp liên tục cho vùng phản ứng 12, tạo ra sản phẩm polyme dạng hạt (bột). Chất xúc tác được sử dụng tại tầng sôi có thể được cấp cho lò phản ứng 10 dưới dạng hạt rắn, huyền phù đặc hoặc dung dịch lỏng. Ví dụ, chất xúc tác rắn có thể được trữ tại bể 16 được bao phủ bởi khí trơ và được đưa vào vùng phản ứng 12 tại điểm 42. Sản phẩm polyme được lấy ra một cách gián đoạn tại điểm 44 và đi vào bể tháo sản phẩm 46 qua van 48.

Trong một phương án, việc sản xuất sản phẩm polyme thứ nhất bao gồm propylen và tùy chọn một comonome như etylen, quá trình trùng hợp tạo ra polyme đồng nhất của propylen hoặc copolyme của propylen/ α -olefin. Trong một phương án khác, quá trình trùng hợp thứ nhất không bao gồm comonome buten và tạo ra polyme đồng nhất của propylen ("PP" hoặc "Sản phẩm 1").

Trong quá trình trùng hợp thứ nhất, propylen được cấp vào lò phản ứng 10 để đạt được áp suất riêng phần kết hợp của propylen-và-propan trong khoảng từ 290 psia (1999550 Pa) đến 450 psia (3102750 Pa). Tại mức cấp nguyên liệu propylen này, nồng độ propan tích tụ đến các mức thích hợp trong quá trình trùng hợp thứ nhất trong vài giờ. Các mức phù hợp được xác định là có tổng áp suất riêng phần của propan, propylen, và các khí lò phản ứng khác nằm trong khoảng 290 psia (1999550 Pa) đến 450 psia (3102750 Pa). Do đó, quá trình trùng hợp thứ nhất sẽ tạo ra propan với lượng đủ để propan có thể hoạt động như một tác nhân ngưng tụ. Nói cách khác, quá trình trùng hợp thứ nhất sẽ tạo ra tác nhân ngưng tụ của chính nó, đó là propan.

Một phần của dòng hóa lỏng mà không phản ứng trong tầng sôi 102 tạo thành dòng tái tuần hoàn bị loại bỏ ra khỏi khu vực trùng hợp, bằng cách cho nó đi vào vùng

giảm vận tốc 14 phía trên vùng phản ứng 12, tại đó các hạt bị cuốn theo được cho một cơ hội rơi trở lại vào tầng sôi đậm đặc.

Các chất phản ứng trong pha hơi được tuần hoàn liên tục từ vùng phản ứng 12, qua vùng giảm vận tốc 14, qua máy nén 30 và bộ trao đổi nhiệt và quay trở lại tầng sôi. Nhiệt độ của tầng sôi 102 được kiểm soát ở nhiệt độ gần như không đổi trong các điều kiện trạng thái ổn định bằng cách liên tục làm giảm nhiệt phản ứng bằng dòng khí tuần hoàn. Dòng khí tuần hoàn cũng đóng vai trò làm lỏng hóa tầng phản ứng để có thể trộn ngược tốt. Dòng khí tuần hoàn cũng cung cấp các chất phản ứng tới các vị trí phản ứng.

Chất lưu bổ sung được cấp cho đường tái tuần hoàn 22, ví dụ, tại điểm 18. Thành phần của dòng nguyên liệu bổ sung (như monome mới) được xác định bởi bộ phân tích khí 21. Bộ phân tích khí 21 xác định thành phần của dòng tái tuần hoàn và thành phần của dòng nguyên liệu bổ sung được điều chỉnh theo đó để duy trì thành phần khí ở trạng thái ổn định trong vùng phản ứng 12.

Để đảm bảo việc hóa lỏng hoàn toàn, dòng tái tuần hoàn chất lưu hai pha (propylen/propan) và, nếu muốn, một phần của dòng nguyên liệu bổ sung, được cho hồi lưu qua đường tái tuần hoàn 22 về lò phản ứng 10 tại điểm 26 dưới tầng sôi 102. Đĩa phân phối khí 28 được đặt trên điểm 26 để hỗ trợ hóa lỏng tầng sôi 102. Khi đi qua tầng sôi 102, dòng tái tuần hoàn chất lưu hai pha hấp thụ nhiệt của phản ứng được tạo ra bởi phản ứng trùng hợp. Sự hấp thụ nhiệt phản ứng dẫn đến sự tăng nhiệt độ của dòng tái tuần hoàn chất lưu hai pha và sự hóa hơi của các phần lỏng của dòng tái tuần hoàn chất lưu hai pha.

Dòng tái tuần hoàn sau đó được nén lại trong máy nén 30 và sau đó được cho đi qua khu vực trao đổi nhiệt, trong đó nhiệt phản ứng được làm giảm trước khi hồi lưu về vùng phản ứng 12.

Trong một phương án, quy trình này bao gồm bước thu gom propan từ quá trình trùng hợp thứ nhất. Propan có mặt tự nhiên trong nguyên liệu propylen của quá trình trùng hợp thứ nhất. Khi quá trình trùng hợp thứ nhất diễn ra, propan cuối cùng sẽ tích tụ tới các nồng độ đáng kể trong khí tuần hoàn nhờ đó propan hoạt động như là một chất ngưng tụ.

Trong một phương án, propan được thu gom bởi máy tách thu hồi từ lỗ thông hơi (VRS) 24, như được minh họa trong Hình 1. Máy VRS 24, qua một loạt các bộ

ngưng tụ và cột cất phân đoạn, tạo ra hai dòng chất lỏng, một dòng giàu propylen và một dòng giàu propan. Dòng giàu propylen được tái tuần hoàn trở lại vùng phản ứng bằng đường tái tuần hoàn 22.

Máy VRS 24 chuyển hóa dòng tái tuần hoàn thành dòng propylen và dòng propan như trình bày ở phần trên.

Quy trình này bao gồm cho dòng giàu propan tiếp xúc với nước để trung hòa phần dư chất xúc tác, cho dòng propan này chảy qua bộ lọc 50 để loại bỏ các chất rắn được tạo ra trong quá trình trung hòa chất xúc tác, sau đó cho dòng propan này chảy từ máy VRS 24 qua máy sấy 52 để loại bỏ nước dư từ quá trình trung hòa chất xúc tác. Từ máy sấy 52, propan được cấp tới bể chứa propan 54. Máy tách thu hồi qua lỗ thông hơi 24 thu hồi propylen trong khi đồng thời cho phép loại bỏ có kiểm soát propan ra khỏi hệ thống. Máy VRS duy trì điểm sương của dòng tái tuần hoàn ở nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ của tầng sôi 102. Khi cần propan để nạp vào quá trình trùng hợp pha khí (ví dụ, trong quá trình chuyển dịch), bơm 56 tháo propan vào vùng phản ứng 12 qua đường tái tuần hoàn 22A. Sau đó propan, một thành phần của dòng tái tuần hoàn, được hồi lưu về lò phản ứng 10 tại đế c của nó và để hóa lỏng tầng có các hạt polyme qua đĩa phân phối khí 28.

Trong một phương án, quy trình này bao gồm bước chuyển dịch từ sản xuất Sản phẩm 1 sang sản xuất Sản phẩm 2, trong lò phản ứng trùng hợp pha khí 10. Quá trình trùng hợp thứ hai bao gồm bước cấp monome propylen và một hoặc nhiều comonome C_4 - C_{10} vào vùng phản ứng 12, gây ra sự trùng hợp propylen và (các) comonome C_4 - C_{10} . Trong một phương án khác, quá trình trùng hợp thứ hai bao gồm việc cấp monome propylen, comonome etylen và comonome buten cho vùng phản ứng 12, gây ra sự trùng hợp propylen, etylen và buten.

Trong một phương án, quy trình này bao gồm bước chấm dứt quá trình trùng hợp thứ nhất; tức là chấm dứt sự trùng hợp pha khí như đã mô tả ở phần trên trước khi chuyển dịch. Bước chấm dứt pha khí có thể được thực hiện bằng cách chấm dứt việc cấp chất xúc tác cho lò phản ứng qua đường 42 và để phản ứng biến mất theo cách có kiểm soát. Theo cách khác, phản ứng có thể bị chấm dứt nhanh chóng bằng cách chấm dứt dòng chất xúc tác qua đường 42 và bổ sung một tác nhân ức chế vào lò phản ứng để bất hoạt chất xúc tác trong vùng phản ứng 12.

Trong quá trình chuyển dịch, quy trình này bao gồm bước duy trì áp suất riêng phần kết hợp của propylen-và-propan trong lò phản ứng trùng hợp pha khí 10 nằm trong khoảng từ 290 psia (1999550 Pa) đến 450 psia (3102750 Pa), trong khi đồng thời:

- (i) làm giảm áp suất riêng phần của propylen trong lò phản ứng 10;
- (ii) bổ sung propan vào lò phản ứng 10; và
- (iii) đưa ít nhất một comonome C_4-C_{10} vào lò phản ứng 10.

Thuật ngữ "đồng thời" chỉ mối quan hệ thời gian giữa (A) là bước duy trì (duy trì áp suất riêng phần kết hợp của propylen-và-propan từ 2290 psia (1999550 Pa) đến 450 psia (3102750 Pa)) và (B) là các bước (i) làm giảm áp suất riêng phần của propylen, (ii) bổ sung propan và (iii) đưa comonome C_4-C_{10} vào như trên. Bước (A) được thực hiện trong khi (B) được thực hiện. Nói cách khác, bước (A) được thực hiện trong khi các bước con của (B) là (i), (ii), và (iii) được thực hiện, bất kể thứ tự hay trình tự của (i), (ii) và (iii).

Trong một phương án, (A) là bước duy trì được thực hiện trong khi cũng đồng thời thực hiện (B) một cách lần lượt: bước (i), sau đó bước (ii), và sau đó bước (iii).

Trong một phương án, (A) là bước duy trì được thực hiện trong khi (B) là các bước (i), (ii) và (iii) cũng được thực hiện đồng thời hoặc gần như đồng thời.

Trong một phương án, quy trình này bao gồm bước bổ sung propan vào quá trình trùng hợp pha khí (A) trong khi chuyển dịch. Trong một phương án, quy trình này bao gồm bước cấp propan trữ trong bể chứa 54 (tức là propan thu được từ quá trình trùng hợp thứ nhất) cho vùng phản ứng 12 bằng đường tái tuần hoàn 22A.

Quy trình này bao gồm bước tạo ra chất đồng trùng hợp propylen/ C_4-C_{10} . Trong các hệ thống quy mô thương mại thông thường, thời gian yêu cầu để tăng mức propan trong lò phản ứng trong khi dịch chuyển từ sản xuất polyme dựa trên propylen quy mô thương mại sang sản xuất chất đồng trùng hợp propylen/ C_4-C_{10} quy mô thương mại có thể vào khoảng vài ngày. Sự tích tụ propan chậm ngăn chặn việc sử dụng vận hành chế độ ngưng tụ cho đến khi nồng độ propan tăng đến mức có thể vận hành. Thuật ngữ "mức có thể vận hành" được xác định là áp suất riêng phần kết hợp của propylen-và-propan nằm trong khoảng từ 290 psia (1999550 Pa) đến 450 psia (3102750 Pa). Thời gian khởi động vài ngày hoặc dài hơn trước khi lò phản ứng có thể chạy ở năng suất

định mức toàn phần là không thực tế đối với các quy trình vận hành trùng hợp pha khí quy mô thương mại.

Việc bổ sung propan đồng thời với việc làm giảm áp suất riêng phần của propylen và đồng thời đưa comonome C₄-C₁₀ vào đã cung cấp một cách thuận lợi chất ngưng tụ tự nhiên (propan) cho hệ thống lò phản ứng ngay tức thì, hoặc gần như ngay tức thì. Việc bổ sung propan cho phép lò phản ứng trùng hợp pha khí 10 vận hành chế độ ngưng tụ trong vòng 1 giờ đến 20 giờ sau khi đưa comonome C₄-C₁₀ vào. Điều này dẫn đến các mức sản xuất ở quy mô thương mại của chất đồng trùng hợp propylen/C₄-C₁₀ trong vòng 1 giờ đến 20 giờ sau khi đưa comonome C₄-C₁₀ vào lò phản ứng.

Quy trình này bao gồm bước đưa buten vào lò phản ứng trong quá trình chuyển dịch và tạo ra copolyme propylen/buten. Trong một phương án, copolyme propylen/buten có tỷ trọng là 0,905 g/cc, 14,5% khối lượng buten, và có lưu lượng dòng nóng chảy (melt flow rate: MFR) từ 2,7 g/10 phút đến 4,1 g/10 phút.

Trong một phương án, quy trình này bao gồm bước đưa propylen, etylen, và buten vào lò phản ứng và tạo ra terpolyme propylen/etylen/buten. Trong một phương án khác, quy trình này bao gồm bước tạo ra terpolyme của propylen/etylen/buten với năng suất từ 60% đến ít nhất 100% năng suất định mức, trong 1 giờ đến 20 giờ sau khi đưa comonome C₄-C₁₀ vào lò phản ứng.

Trong một phương án, quy trình này bao gồm bước sản xuất (i) polyme dựa trên propylen (Sản phẩm 1) với năng suất từ 60% đến ít nhất 100% năng suất định mức và (ii) sản xuất copolyme propylen/C₄-C₁₀ (Sản phẩm 2) với năng suất từ 60% đến ít nhất 100% năng suất định mức, trong đó năng suất định mức là 5 tấn/giờ. Trong một phương án khác, quy trình này bao gồm việc sản xuất copolyme propylen/buten hoặc terpolyme của propylen/etylen/buten với năng suất từ 60% đến ít nhất 100% năng suất định mức trong 1 giờ đến 20 giờ sau khi đưa comonome tương ứng (một mình buten hoặc với etylen) vào lò phản ứng.

Quy trình này có thể bao gồm sự kết hợp của hai hoặc nhiều phương án được mô tả ở đây.

Định nghĩa

Trừ khi được quy định khác, ngầm hiểu từ ngữ cảnh, hoặc là thông thường trong lĩnh vực, tất cả các phần và tỷ lệ phần trăm đều được tính theo khối lượng. Vì các mục đích thực hành bằng sáng chế Hoa Kỳ, các nội dung của bằng sáng chế, đơn

xin cấp bằng sáng chế hoặc công bố được đề cập bất kỳ được đưa vào đây bằng cách viện dẫn toàn bộ (hoặc phiên bản Hoa kỳ tương đương của nó cũng được đưa vào đây bằng cách viện dẫn), đặc biệt là đối với phần mô tả các kỹ thuật tổng hợp, các định nghĩa (trong trường hợp không mâu thuẫn với các định nghĩa cụ thể bất kỳ được nêu ra trong phần mô tả này), và các kiến thức chung trong lĩnh vực này.

"Bao gồm", "gồm", "có" và các từ phát sinh của các từ này, không được dự định loại trừ sự có mặt của thành phần, bước hoặc quy trình bổ sung bất kỳ, cho dù chúng có được bộc lộ cụ thể hay không. Để tránh nghi ngờ, tất cả các thành phần được yêu cầu bảo hộ qua việc sử dụng thuật ngữ "bao gồm" có thể bao gồm các chất phụ gia, chất hỗ trợ hoặc hợp chất bổ sung bất kỳ, cho dù là polyme hay không, trừ khi có quy định khác. Ngược lại, thuật ngữ "bao gồm chủ yếu" loại trừ khỏi phạm vi liệt kê tiếp theo bất kỳ các thành phần, bước hoặc quy trình bất kỳ khác, không kể các thành phần, bước hoặc quy trình không cần thiết cho khả năng vận hành. Thuật ngữ "gồm có" không bao gồm các thành phần, bước hoặc quy trình bất kỳ mà không được mô tả hoặc liệt kê cụ thể.

Thuật ngữ "năng suất định mức", như được sử dụng ở đây, được xác định là năng suất đã được thiết kế của thiết bị sản xuất. Năng suất này thường được tính theo năm (tức là, 400 KTA (400000 tấn một năm) trên cơ sở 8000 giờ/năm) hoặc tính theo giờ (tức là 5 tấn/giờ). Thiết bị, đường ống, v.v. tất cả đều được định cỡ để phù hợp với năng suất định mức đã định. Các thiết bị được thiết kế với năng suất định mức cụ thể thường có thể được vận hành trên hoặc dưới năng suất định mức này. Năng suất định mức đối với nhà máy polyme có thể là năng suất trung bình do các sản phẩm (hoặc nhóm sản phẩm) khác nhau có các giới hạn thiết kế khác nhau (tức là, các copolyme ngẫu nhiên tạo ra nhiều nhiệt hơn khi được sản xuất và do đó cần làm mát nhiều hơn các polyme đồng nhất). Để không lắp đặt quá công suất, thiết bị được thiết kế với năng suất trung bình được yêu cầu trong một loạt các sản phẩm với điều kiện là một số sản phẩm sẽ bị giới hạn về năng suất (như các copolyme ngẫu nhiên vừa đề cập). Phạm vi năng suất định mức thương mại là từ 40 KTA (40000 tấn một năm) và trên 650 KTA (650000 tấn một năm) trên cơ sở vận hành 8000 giờ/năm.

Lưu lượng dòng nóng chảy (MFR) được xác định theo phương pháp thử nghiệm ASTM D 1238 ở 230°C với khối lượng 2,16 kg đối với polyme dựa trên propylen.

Thuật ngữ "polyme" là hợp chất đại phân tử được điều chế bằng cách trùng hợp các monome cùng loại hoặc khác loại. "Polyme" bao gồm các polyme đồng nhất, copolyme, terpolyme, chất đồng trùng hợp, v.v.. Thuật ngữ "chất đồng trùng hợp" ("interpolymer") chỉ polyme được điều chế bằng cách trùng hợp ít nhất hai loại monome hoặc comonome. Chất này bao gồm, nhưng không giới hạn ở, copolyme (chỉ các polyme được điều chế từ hai loại monome hoặc comonome khác nhau), terpolyme (chỉ các polyme được điều chế từ ba loại monome hoặc comonome khác nhau), tetrapolyme (chỉ các polyme được điều chế từ bốn loại monome hoặc comonome khác nhau), và tương tự.

Thuật ngữ "polyme dựa trên propylen", như được sử dụng ở đây, chỉ polyme chứa monome propylen được trùng hợp với tỷ lệ phần trăm khối lượng chiếm đa số (tính trên tổng khối lượng các monome có thể trùng hợp), và tùy chọn có thể chứa ít nhất một comonome được trùng hợp.

Thuật ngữ "chất đồng trùng hợp propylen", như được sử dụng ở đây, là polyme dựa trên propylen và chứa propylen và một hoặc nhiều comonome được trùng hợp. Thuật ngữ "copolyme propylen", như được sử dụng ở đây, là polyme dựa trên propylen và chứa propylen và một comonome được trùng hợp. Thuật ngữ "terpolyme propylen", như được sử dụng ở đây, là polyme dựa trên propylen và chứa propylen và hai hoặc nhiều comonome được trùng hợp.

Các ví dụ sau đây được cung cấp để minh họa cụ thể cho các phương án của sáng chế. Tuy nhiên, cần phải hiểu rằng, sáng chế không bị giới hạn vào các chi tiết cụ thể được thể hiện trong các ví dụ này. Ngoài ra, khoảng số bất kỳ được đưa ra trong phần mô tả hoặc trong yêu cầu bảo hộ, như các khoảng số thể hiện một tập hợp cụ thể các đặc tính, đơn vị đo, điều kiện, trạng thái vật lý hoặc tỷ lệ phần trăm, được dự định bao gồm theo nghĩa đen, bằng cách viện dẫn hoặc theo cách khác, bất kỳ số nào nằm trong khoảng này, bao gồm các tập con của các số nằm trong khoảng bất kỳ được đưa ra. Ví dụ, khi một khoảng số có giới hạn dưới, R_L , và giới hạn trên R_U , được mô tả, số R bất kỳ nằm trong khoảng này được mô tả cụ thể. Cụ thể, các số R sau đây nằm trong khoảng được mô tả cụ thể: $R = R_L + k(R_U - R_L)$, trong đó k là một biến nằm trong khoảng từ 1% đến 100% với lượng gia là 1%, ví dụ, k là 1%, 2%, 3%, 4%, 5%.... 50%, 51%, 52%. ... 95%, 96%, 97%, 98%, 99%, hoặc 100%. Ngoài ra, khoảng số bất kỳ được thể hiện bằng hai giá trị R bất kỳ, như được tính ở trên cũng được mô tả cụ thể.

Ngoài ra, khoảng giá trị được thể hiện bằng hai điểm đầu mút sẽ được hiểu là bao gồm cả các giá trị điểm đầu mút trừ khi ngữ cảnh của bản mô tả chỉ ra khác đi một cách rõ ràng.

Một số phương án của sáng chế sẽ được mô tả chi tiết trong các ví dụ sau đây.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Polyme đồng nhất của propylen (PP hoặc Sản phẩm 1) được sản xuất trong lò phản ứng trùng hợp pha khí 300 KTA (300000 tấn một năm) (trên cơ sở 8000 giờ/năm, 37,5 tấn/giờ). Các điều kiện trùng hợp trạng thái ổn định để sản xuất Sản phẩm 1 được nêu trong Bảng 1, cột A bên dưới.

Quy trình này được thể hiện khi so sánh Cột A với Cột B và Cột C, năng suất định mức là 37,5 tấn/giờ. Quy trình sản xuất Sản phẩm 1 được chuyển dịch. "Chuyển dịch" được định nghĩa là việc thay đổi các điều kiện phản ứng trùng hợp đối với Sản phẩm 1 sang các điều kiện phản ứng khác để sản xuất sản phẩm khác, Sản phẩm 2, trong cùng một lò phản ứng trùng hợp. Trong ví dụ này, Sản phẩm 1 là polyme đồng nhất của propylen và Sản phẩm 2 là terpolyme của propylen/etylen/buten. Các điều kiện phản ứng bao gồm nhiệt độ, áp suất, và lượng của tất cả các nguyên liệu (chất phản ứng, chất xúc tác, chất đồng xúc tác, và các chất khác) trong hệ thống phản ứng. Hệ thống phản ứng có thể đang sản xuất hoặc có thể không đang sản xuất polyme trong quá trình dịch chuyển. Năng suất cũng có thể thay đổi trong quá trình dịch chuyển, nếu polyme đang được sản xuất trong quá trình dịch chuyển.

Một khía cạnh quan trọng của quá trình dịch chuyển là thời gian cần thiết để thay đổi thành phần của các nguyên liệu trong hệ thống phản ứng. Các lò phản ứng trùng hợp pha khí quy mô thương mại thông thường đã gặp phải tình trạng thiếu propan (hoặc nguyên liệu điều chỉnh điểm sương khác) trong quá trình chuyển dịch sang sản xuất Sản phẩm 2 theo năng suất định mức. Các tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng việc bổ sung propan - và cụ thể là một lượng ban đầu duy nhất của propan - trong khi chuyển dịch sẽ làm giảm đáng kể thời gian cần thiết để đạt được loại sản phẩm mong muốn và sản lượng định mức đối với Sản phẩm 2.

So sánh Cột B Bảng 1 (không bổ sung lượng propan trong quá trình chuyển dịch) với Cột C Bảng 1 (có bổ sung lượng propan trong quá trình dịch chuyển).

Cột B thể hiện sự chuyển dịch sang Sản phẩm 2 từ Sản phẩm 1 mà không bổ sung propan. Cột C thể hiện sự chuyển dịch sang Sản phẩm 2 từ Sản phẩm 1 có bổ

sung propan trong quá trình dịch chuyển. Propan được bổ sung vào trong quá trình chuyển dịch được thể hiện trong Cột C được thu gom trong quá trình sản xuất Sản phẩm 1 dưới Cột A.

Quá trình chuyển dịch được xác định trong cột C (có lượng propan) đạt sản lượng Sản phẩm 2 lớn hơn sản lượng định mức 60% trong 10 giờ. Quá trình chuyển dịch trong cột B (không có propan) cần tới 170 giờ (7 ngày) để đạt được sản lượng Sản phẩm 2 chỉ bằng 42% sản lượng định mức. Các tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng việc bổ sung propan vào lò phản ứng trong quá trình chuyển dịch sẽ giúp đạt sản lượng Sản phẩm 2 lớn hơn sản lượng định mức 60% trong một số giờ, chứ không phải thời gian tính bằng số ngày khi không bổ sung propan (Cột B).

Các tác giả sáng chế đã đạt được sự giảm mạnh thời gian chuyển dịch bằng cách thực hiện các quy trình sau (trùng hợp quy mô thương mại Sản phẩm 1 ở trạng thái ổn định):

1. làm giảm áp suất riêng phần của propylen trong sản xuất Sản phẩm 1;
2. bổ sung propan vào lò phản ứng trùng hợp pha khí;
3. đưa monome etylen và monome buten vào; và 4. Các bước 1-3 nói trên được thực hiện sao cho áp suất riêng phần kết hợp của propylen-và-propan trong lò phản ứng trùng hợp pha khí được duy trì trong khoảng từ 290 psia (1999550 Pa) đến 450 psia (3102750 Pa) trong quá trình chuyển dịch. Nói cách khác, các bước 1-3 nói trên được thực hiện trong khi áp suất riêng phần kết hợp của propylen-và-propan trong lò phản ứng trùng hợp pha khí được duy trì ở mức 290 psia (1999550 Pa) đến 450 psia (3102750 Pa).

Bảng 1

	A	B	C
	Sản phẩm 1 (các điều kiện phản ứng để đạt loại sản phẩm mong muốn)	Sản phẩm 2 (các điều kiện phản ứng để đạt loại sản phẩm mong muốn không bổ sung propan ban đầu)	Sản phẩm 2 (các điều kiện phản ứng để đạt loại sản phẩm mong muốn có bổ sung propan ban đầu)
Loại polyme	Polyme đồng nhất PP	Terpolyme P/E/B	Terpolyme P/E/B
THÀNH PHẦN NHỰA (% khối lượng)			

Etylen	-	2 %	2 %
Propylen	100 %	84 %	84 %
1-Buten	-	15 %	15 %
Hydro	0,002 %	0,003 %	0,001 %
Năng suất, tấn/giờ (Năng suất định mức = 37,5 tấn/giờ)	37,5	21,77	37,50
Tổng áp suất lò phản ứng, kg/cm ² a (psia) (MPa)	34,0(484) (3,34)	31,6(450) (3,1)	29,9(425) (2,93)
Áp suất riêng phần propylen, kg/cm ² a (psia) (MPa)	27,4(390) (2,69)	7,7(110) (0,76)	7,7(110) (0,76)
Áp suất riêng phần propan, kg/cm ² a (psia) (MPa)	3,8(54) (0,37)	3,4(49) (0,34)	10,5(190) (1,31)
Tổng áp suất riêng phần propylen & propan, kg/cm ² a (psia)(MPa)	31,2(444)(3,06)	11,1(159) (1,1)	18,2(300) (2,07)
Áp suất riêng phần etylen kg/cm ² a (psia) (MPa)	0,0(0)	0,1(2) (0,01)	0,1(2) (0,01)
Áp suất riêng phần buten kg/cm ² a (psia) (MPa)	0,0(0)	1,8(26) (0,18)	1,8(26) (0,18)
Áp suất riêng phần hydro kg/cm ² a (psia) (MPa)	0,1(2) (0,01)	0,5(7) (0,05)	0,5(7) (0,05)
Áp suất riêng phần nitơ & etan, kg/cm ² a (psia) (MPa)	2,7(38) (0,26)	17,6(250) (1,73)	6,1(87) (0,6)
Thời gian chuyển dịch cần để đạt được các điều kiện mong muốn cho Sản phẩm 2, giờ	--	10	10
Thời gian chuyển dịch cần để đạt được các điều kiện mong muốn VÀ năng suất định mức, giờ	--	170	10

1. Chất xúc tác chính: chất xúc tác SHAC
2. Chất xúc tác 1: chất đồng xúc tác (Teal)
3. Chất xúc tác 2: SCA toàn phần

4. Chất phụ gia: Được sử dụng trong bước hoàn thiện sau lò phản ứng, bao gồm peroxit nếu có.

Quy trình này khác với các quy trình chuyển dịch quy mô thương mại thông thường phụ thuộc vào việc cung cấp liên tục tác nhân ngưng tụ cảm ứng trong toàn bộ quá trình sản xuất Sản phẩm 2. Thuận lợi là, quy trình này chỉ yêu cầu một lượng ban

đầu propan duy nhất để "khởi động" việc sản xuất định mức Sản phẩm 2 và làm giảm thời gian chuyển dịch từ 10 lần tới 20 lần so với các hệ thống quy mô thương mại thông thường.

Quy trình này làm giảm một cách thuận lợi thời gian ngừng hoạt động của lò phản ứng, làm tăng hiệu suất sản xuất. Quy trình này mở rộng tính linh hoạt và khả năng thích ứng của các lò phản ứng trùng hợp pha khí quy mô thương mại thông thường bằng cách cho phép nhiều loại chất đồng trùng hợp olefin khác nhau được sản xuất theo quy mô công nghiệp và tiết kiệm chi phí.

Nhờ việc bổ sung propan, thời gian chuyển dịch để đạt được các điều kiện để sản xuất loại sản phẩm mong muốn, thuật ngữ "loại sản phẩm mong muốn" được định nghĩa là polyme đạt được các thông số kỹ thuật yêu cầu để được thị trường chấp nhận. Các điều kiện để sản xuất loại sản phẩm mong muốn là các điều kiện phản ứng (bao gồm nhiệt độ phản ứng, áp suất, các thành phần chất phản ứng trong hệ thống phản ứng và tương tự) cần thiết để sản xuất được polyme đạt các thông số kỹ thuật mong muốn và năng suất định mức là 10 giờ (Cột C). Ngược lại, khi không bổ sung propan thì thời gian chuyển dịch sang các điều kiện để sản xuất loại sản phẩm mong muốn và năng suất định mức là 170 giờ (cột B). Việc bổ sung propan trong quá trình chuyển dịch giúp làm giảm thời gian chuyển dịch giữa Sản phẩm 1 và Sản phẩm 2 tới hơn 10 lần, với năng suất lớn hơn 60% năng suất định mức (đối với Sản phẩm 1 và Sản phẩm 2). Đây là một kết quả đáng ngạc nhiên và bất ngờ.

Được dự định cụ thể là sáng chế không bị giới hạn vào các phương án và ví dụ minh họa nằm trong phần mô tả, sáng chế còn bao gồm các dạng được cải biến của các phương án này và sự kết hợp của các yếu tố của các phương án khác nhau nằm trong phạm vi các yêu cầu bảo hộ sau đây.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình sản xuất chất đồng trùng hợp propylen, trong đó quy trình này bao gồm các bước:

(A) sản xuất polyme dựa trên propylen chứa propylen và tùy chọn comonome α olefin trong lò phản ứng trùng hợp pha khí trong các điều kiện trùng hợp bao gồm áp suất riêng phần kết hợp của propylen-và-propan nằm trong khoảng từ 290 psia (1999550 Pa) đến 450 psia (3102750 Pa);

(B) duy trì áp suất riêng phần kết hợp của propylen-và-propan nằm trong khoảng từ 290 psia (1999550 Pa) đến 450 psia (3102750 Pa), trong khi đồng thời:

(i) làm giảm áp suất riêng phần của propylen trong lò phản ứng trùng hợp pha khí;

(ii) bổ sung propan vào lò phản ứng trùng hợp pha khí bằng propan lấy từ nguồn bên ngoài hoặc propan thu được trong bước sản xuất (A);

(iii) đưa ít nhất một comonome C_4-C_{10} vào lò phản ứng trùng hợp pha khí; và

(C) tạo ra chất đồng trùng hợp propylen/ C_4-C_{10} trong lò phản ứng trùng hợp pha khí mà khác với polyme dựa trên propylen trong (A).

2. Quy trình theo điểm 1, trong đó quy trình này bao gồm duy trì áp suất riêng phần kết hợp của propylen-và-propan trong khoảng từ 290 psia (1999550 Pa) đến 450 psia (3102750 Pa) trong quá trình tạo thành chất đồng trùng hợp propylen/ C_4-C_{10} .

3. Quy trình theo điểm 1, trong đó quy trình này bao gồm thu gom propan trong bước sản xuất (A) và bổ sung propan thu được vào lò phản ứng trùng hợp pha khí trong bước bổ sung (ii).

4. Quy trình theo điểm 1, trong đó quy trình này bao gồm thực hiện bước tạo ra (C) trong vòng 30 giây đến 48 giờ sau khi làm giảm áp suất riêng phần của propylen.

5. Quy trình theo điểm 1, trong đó quy trình này bao gồm sản xuất polyme dựa trên propylen với năng suất ít nhất là 60% năng suất định mức, trong đó năng suất định mức là năng suất đã được thiết kế cho thiết bị sản xuất.

6. Quy trình theo điểm 1, trong đó quy trình này bao gồm sản xuất chất đồng trùng hợp

propylen/ C_4 - C_{10} với năng suất lớn hơn 60% năng suất định mức, trong đó năng suất định mức là năng suất đã được thiết kế cho thiết bị sản xuất.

7. Quy trình theo điểm 1, trong đó bước đưa vào (iii) bao gồm việc đưa comonome buten vào lò phản ứng trùng hợp pha khí và tạo ra copolyme propylen/buten.

8. Quy trình theo điểm 1, trong đó bước đưa vào (iii) bao gồm việc đưa comonome etylen và comonome buten vào lò phản ứng trùng hợp pha khí và tạo ra terpolyme của propylen/etylen/buten.

9. Quy trình theo điểm 8, trong đó quy trình này bao gồm tạo ra terpolyme của propylen/etylen/buten với năng suất ít nhất là 60% năng suất định mức trong vòng 1 giờ đến 20 giờ từ khi thực hiện bước đưa vào, trong đó năng suất định mức là năng suất đã được thiết kế cho thiết bị sản xuất.

HÌNH 1

