



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

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN) (11)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ



1-0034404

(51)^{2016.01} **B01J 8/24**; C08F 2/44; C08F 2/01; B01J 8/18 (13) **B**

(21) 1-2018-00277

(22) 19/01/2018

(30) 17152464.8 20/01/2017 EP

(45) 26/12/2022 417

(43) 25/07/2018 364A

(73) BASELL POLIOLEFINE ITALIA S.R.L. (IT)

Via Soperga n. 14/A, Milano, 20127, Italy

(72) BALESTRA, Enrico (IT); CAPUTO, Tiziana (IT); COVEZZI, Massimo (IT);
Maurizio DORINI (IT); MAZZUCCO, Antonio (IT); MEI, Gabriele (IT); RINALDI,
Riccardo (IT).

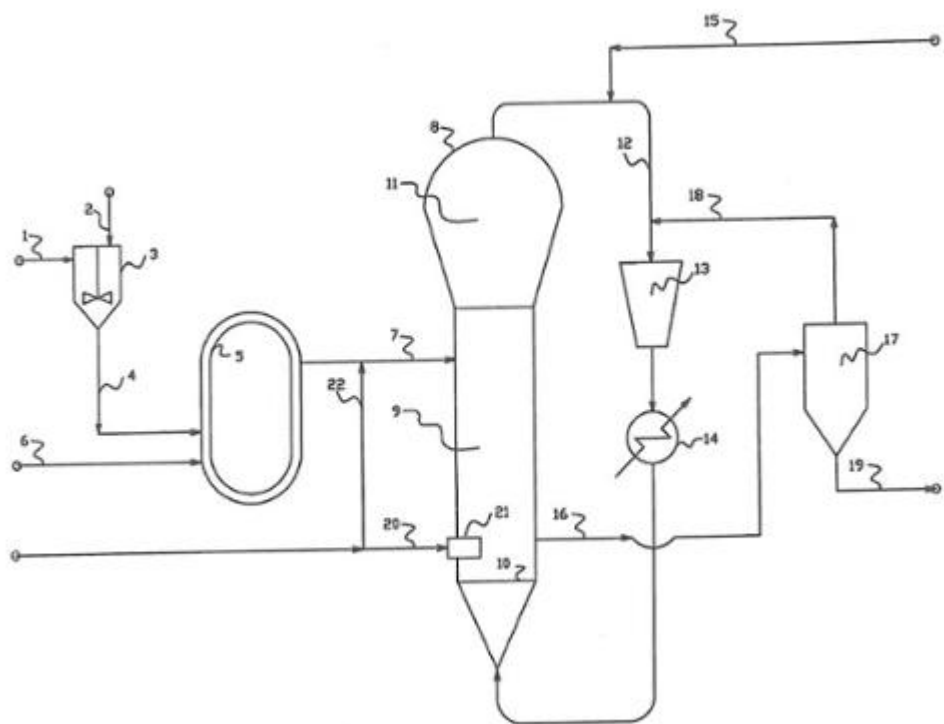
(74) Văn phòng Luật sư Ân Nam (ANNAM IP & LAW)

(54) PHƯƠNG PHÁP NẠP CHẤT LƯU VÀO LÒ PHẢN ỨNG POLYME HÓA PHA
KHÍ TẦNG SÔI, LÒ PHẢN ỨNG POLYME HÓA PHA KHÍ TẦNG SÔI VÀ QUY
TRÌNH ĐIỀU CHẾ POLYOLEFIN

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp nạp chất lưu, lò phản ứng polyme hoá pha khí tầng sôi và quy trình điều chế polyolefin. Chất lưu được nạp vào tầng polyme của lò phản ứng polyme hoá pha khí tầng sôi bằng cách đưa nó vào tầng polyme thông qua bộ phân phối nhô vào vùng tầng sôi của lò phản ứng và kết thúc bằng đầu xả được đặt ở vị trí sao cho thỏa mãn biểu thức sau:

$$d/D > 0,002$$

trong đó d là khoảng cách từ đầu xả của bộ phân phối đến thành của lò phản ứng, và D là đường kính của lò phản ứng trong vùng tầng sôi.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến quy trình polyme hóa pha khí olefin. Cụ thể hơn, sáng chế đề cập đến phương pháp nạp chất lưu vào lò phản ứng polyme hóa pha khí tầng sôi. Sáng chế còn đề cập đến quy trình polyme hóa olefin được tiến hành với sự có mặt của chế phẩm khử tĩnh điện được nạp vào lò phản ứng polyme hóa theo phương pháp theo sáng chế.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Bất cứ khi nào lưu lượng chất lưu có kiểm soát cần được nạp vào tầng polyme của lò phản ứng polyme hóa pha khí tầng sôi thì có mong muốn rằng chất lưu đó tiếp xúc với các hạt polyme càng đều càng tốt.

Ví dụ về các chất lưu cần được nạp vào lò phản ứng polyme hóa pha khí tầng sôi là các chất lưu có tác dụng chống bắn và/hoặc khử tĩnh điện.

Tính ổn định của các lò phản ứng polyme hóa pha khí tầng sôi có thể bị ảnh hưởng xấu bởi nhiều yếu tố. Trong số đó, sự có mặt của các điện tích tĩnh, điểm nóng, và độ chảy polyme thấp. Tất cả các yếu tố đó có thể làm nguy hại đến hoạt động của lò phản ứng như bị bắn, mảng bám và cuối cùng là làm tắc nghẽn (các) van xả, dẫn đến dừng hoạt động. Điều này đúng với tất cả các loại lò phản ứng polyme hóa pha khí, ở cả dạng hóa lỏng, hóa lỏng nhanh và không hóa lỏng (tức là, các tầng đã nạp di động).

Các chất khử tĩnh điện được sử dụng trong các quy trình polyme hóa olefin để tránh tình trạng nạp tĩnh điện nhằm giảm mảng bám cho thành và sự tạo thành các kết tụ polyme trong lò phản ứng polyme hóa hoặc trong thiết bị hạ nguồn như các bể loại khí và thu hồi. Trong bối cảnh polyme hóa olefin, chất khử tĩnh điện còn được gọi là chất chống bắn, chất hỗ trợ quá trình polyme hóa, chất kìm hãm hoạt động, chất kìm hãm hiệu suất hoặc chất điều chỉnh động học. Các chất khử tĩnh điện bao gồm các hợp chất tác động khử tĩnh điện mà có các nhóm chức phân cực như nhóm axit hoặc este, nhóm amin hoặc amit hoặc các nhóm hydroxyl hoặc ete. Ví dụ của các hợp chất tác động khử tĩnh điện là copolyme polysulfon, polyamin polyme, rượu đa chức, hydroxy

este của rượu đa chức, muối của axit alkylarylsulfonic, polysiloxan, alkoxy amin, polyglycol ete, v.v..

Một trường hợp khác cần sự phân phối tốt trong lò phản ứng pha khí đó là bất kỳ khi nào chất đồng xúc tác lỏng phải được nạp vào và sự phân tán tốt sẽ đảm bảo độ đồng nhất của sản phẩm yêu cầu.

Do đó, có mong muốn là đề xuất phương pháp nạp chất lưu vào tầng polyme của lò phản ứng polyme hóa pha khí tầng sôi theo cách sao cho chất lưu đó tiếp xúc với các hạt polyme càng đều càng tốt.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế đề xuất phương pháp nạp chất lưu vào tầng polyme của lò phản ứng polyme hoá pha khí tầng sôi bằng cách đưa chất lưu với lưu lượng liên tục và có kiểm soát vào tầng polyme thông qua bộ phân phối nhô vào vùng tầng sôi của lò phản ứng và kết thúc bằng đầu xả được đặt vào vị trí sao cho thỏa mãn biểu thức sau:

$$d/D > 0,002$$

trong đó:

- d là khoảng cách từ đầu xả của bộ phân phối đến thành của lò phản ứng, và
- D là đường kính của lò phản ứng trong vùng tầng sôi.

Sáng chế còn đề xuất lò phản ứng polyme hoá pha khí tầng sôi bao gồm bộ phân phối nhô vào vùng tầng sôi của lò phản ứng và kết thúc bằng đầu xả được đặt vào vị trí sao cho thỏa mãn biểu thức sau:

$$d/D > 0,002$$

trong đó

- d là khoảng cách từ đầu xả của bộ phân phối đến thành của lò phản ứng, và
- D là đường kính của lò phản ứng trong vùng tầng sôi.

Sáng chế còn đề xuất quy trình điều chế polyolefin, quy trình này bao gồm bước nạp chất lưu vào tầng polyme của lò phản ứng polyme hoá pha khí tầng sôi bằng cách đưa chất lưu với lưu lượng liên tục và có kiểm soát vào tầng polyme thông qua bộ phân phối nhô vào vùng tầng sôi của lò phản ứng và kết thúc bằng đầu xả được đặt vào vị trí

sao cho thỏa mãn biểu thức sau:

$$d/D > 0,002$$

trong đó:

- d là khoảng cách từ đầu xả của bộ phân phối đến thành của lò phản ứng, và
- D là đường kính của lò phản ứng trong vùng tầng sôi.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Hình 1 mô tả sơ đồ sự sắp đặt minh họa của lò phản ứng polyme hóa pha khí tầng sôi để tiến hành quy trình điều chế polyolefin theo sáng chế, tuy nhiên không giới hạn sáng chế ở các phương án được minh họa trong đó.

Hình 2 thể hiện bề mặt lò phản ứng bên trong sau quá trình polyme hóa của Ví dụ 1.

Hình 3 thể hiện bề mặt lò phản ứng bên trong sau quá trình polyme hóa của Ví dụ so sánh 2.

Mô tả chi tiết sáng chế

Lò phản ứng polyme hóa tầng sôi là các lò phản ứng trong đó quá trình polyme hóa diễn ra ở tầng có các hạt polyme, tầng này được duy trì ở trạng thái sôi bằng cách nạp khí ở đầu dưới của lò phản ứng, như bên dưới lưới phân phối khí có chức năng phân phối luồng khí, và thu lại lượng khí này ở đầu trên của nó. Khí lò phản ứng sau đó được đưa trở lại đầu dưới của lò phản ứng thông qua đường ống tái chế được trang bị máy nén và bộ trao đổi nhiệt. Ví dụ, khí lò phản ứng tuần hoàn là hỗn hợp các olefin cần được polyme hóa, các khí trơ như nitơ, và/hoặc các alkan bậc thấp như etan, propan, butan, pentan, hoặc hexan và tùy ý chất điều chỉnh trọng lượng phân tử như hydro. Theo một phương án, nitơ hoặc propan có thể được sử dụng làm khí trơ, nếu thích hợp kết hợp với các alkan bậc thấp hơn nữa. Vận tốc của khí lò phản ứng phải đủ cao trước hết để hóa lỏng tầng hỗn hợp chứa các polyme được chia nhỏ có trong ống đóng vai trò làm vùng polyme hóa, và thứ hai là để loại bỏ nhiệt của quá trình polyme hóa một cách hiệu quả. Quá trình polyme hóa cũng có thể được tiến hành ở chế độ ngưng tụ hoặc siêu ngưng tụ, trong đó một phần khí phản ứng tuần hoàn được làm mát đến mức thấp hơn điểm sương và quay trở lại lò phản ứng dưới dạng pha lỏng và pha khí riêng biệt hoặc cùng nhau dưới dạng hỗn hợp hai pha nhằm tận dụng thêm entanpy của quá trình hóa

làm mát khí phản ứng.

Theo một số phương án, các phương trình sau đây được thỏa mãn theo một cách khác: $d/D > 0,005$; $d/D > 0,010$; $d/D > 0,015$; $d/D > 0,020$; trong đó d là khoảng cách từ đầu xả của bộ phân phối đến thành của lò phản ứng, và D là đường kính của lò phản ứng trong vùng tầng sôi.

Theo một số phương án, tổn thất áp suất được tạo ra thông qua các lỗ thích hợp trong bộ phân phối sao cho đạt được số Reynolds (Re) nằm trong khoảng từ 10000 đến 700000, hoặc từ 20000 đến 500000, hoặc từ 30000 đến 300000.

Theo một số phương án, chất lưu là hợp chất hoặc chế phẩm khử tĩnh điện. Theo các phương án khác, chất lưu là chất xúc tác hoặc thành phần chất xúc tác, như chất đồng xúc tác.

Theo một phương án, chất lưu là chế phẩm khử tĩnh điện bao gồm (đối với tổng trọng lượng của chế phẩm khử tĩnh điện):

- (a) từ 0,5% đến 50% trọng lượng của hợp chất có công thức R-OH trong đó R là hydro hoặc nhóm alkyl bão hòa mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 1 đến 15 nguyên tử cacbon; và
- (b) từ 50% đến 99,5% trọng lượng của hợp chất hữu cơ oligome hoặc polyme có một hoặc nhiều nhóm hydroxyl đầu cuối và độ nhớt ở nhiệt độ 40°C ít nhất là 20 mm²/giây (DIN 51562).

Theo một phương án, hợp chất (a) có công thức R-OH là nước. Theo các phương án khác, hợp chất (a) có công thức R-OH là rượu được chọn từ metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol, 1-pentanol, 1-hexanol, 1-heptanol, 1-octanol, 1-nonanol, 1-decanol, undecan-1-ol, dodecan-1-ol, tridecan-1-ol, 1-tetradecanol, pentadecan-1-ol, isobutanol, rượu isoamyl, 2-metyl-1-propanol, rượu phenetyl, tryptophol, isopropanol, 2-butanol, 2-pentanol, 2-hexanol, 2-heptanol, xyclohexanol, rượu tert-butyl, rượu tert-amyl, 2-metyl-2-pentanol, 2-metylhexan-2-ol, 2-metylheptan-2-ol, 3-metyl-3-pentanol và 3-metyloctan-3-ol.

Theo một số phương án, hợp chất hữu cơ oligome hoặc polyme (b) có độ nhớt ở nhiệt độ 40°C (DIN 51562) nằm trong khoảng từ 30 đến 2.000 mm²/giây, hoặc nằm trong khoảng từ 50 đến 1.500 mm²/giây, hoặc nằm trong khoảng từ 100 đến 1.000

mm²/giây, hoặc nằm trong khoảng từ 150 đến 500 mm²/giây, hoặc nằm trong khoảng từ 200 đến 400 mm²/giây, hoặc nằm trong khoảng từ 250 đến 300 mm²/giây, hoặc nằm trong khoảng từ 260 đến 285 mm²/giây. Độ nhớt được ưu tiên ở nhiệt độ 40°C (DIN 51562) của hợp chất hữu cơ oligome hoặc polyme (b) nằm trong khoảng từ 260 đến 285 mm²/giây.

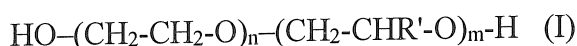
Theo một số phương án, hợp chất hữu cơ oligome hoặc polyme (b) được chọn từ rượu, polyete, rượu đa chức, hydroxy este của rượu đa chức, polyglycol ete, polyglycol este và các dẫn xuất của chúng.

Theo một số phương án, hợp chất hữu cơ oligome hoặc polyme (b) là polyete, và cụ thể hơn là polyme có nguồn gốc từ alkylen oxit trung bình có 10 đến 200 đơn vị lặp $-(CH_2-CHR-O)-$, trong đó R là hydro hoặc nhóm alkyl có 1 đến 6 nguyên tử cacbon.

Theo một số phương án, tất cả các nhóm đầu cuối của polyme có nguồn gốc từ alkylen oxit là các nhóm $-OH$.

Theo một số phương án, polyme có nguồn gốc từ alkylen oxit là copolyme ngẫu nhiên của etylen oxit và của các alkylen oxit khác, và các đơn vị lặp $-(CH_2-CH_2-O)_n-$ có nguồn gốc từ etylen oxit đến các đơn vị lặp $-(CH_2-CHR'-O)_m-$ có nguồn gốc từ các alkylen oxit khác, trong đó R' là nhóm alkyl có 1 đến 6 nguyên tử cacbon, có mặt theo tỷ lệ n : m nằm trong khoảng từ 6 : 1 đến 1 : 1, hoặc nằm trong khoảng từ 5 : 1 đến 1,5 : 1, hoặc hơn nữa nằm trong khoảng từ 4 : 1 đến 2 : 1.

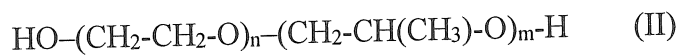
Theo một số phương án, polyme có nguồn gốc từ alkylen oxit là polyme mạch thẳng có công thức chung là (I)



trong đó R' là nhóm alkyl có 1 đến 6 nguyên tử cacbon, hoặc nhóm alkyl có 1 đến 3 nguyên tử cacbon, hoặc nhóm metyl; n nằm trong khoảng từ 10 đến 180, hoặc từ 20 đến 100, hoặc từ 30 đến 50; m nằm trong khoảng từ 2 đến 120, hoặc từ 10 đến 80, hoặc từ 10 đến 40; n và m biểu thị số đơn vị lặp trung bình.

Theo một số phương án, polyme có nguồn gốc từ alkylen oxit là copolyme ngẫu nhiên của etylen oxit và propylen oxit.

Theo một số phương án, copolyme etylen oxit/propylen oxit là copolyme etylen oxit/propylen oxit mạch thẳng có công thức chung (II)



trong đó n nằm trong khoảng từ 10 đến 180, hoặc từ 20 đến 100, hoặc từ 30 đến 50 và m nằm trong khoảng từ 2 đến 120, hoặc từ 10 đến 80, hoặc từ 10 đến 40.

Các polyme có nguồn gốc từ alkylen oxit để sử dụng trong quy trình theo sáng chế có thể được điều chế bằng cách cho etylen oxit và các alkylen oxit khác, như propylen oxit, phản ứng với các rượu polyhydric như diol, ví dụ etylen glycol, triol, ví dụ glyxerin, hoặc polyol, ví dụ pentaerythritol. Phản ứng với các diol dẫn đến các polyme mạch thẳng.

Theo một số phương án, hợp chất hữu cơ oligome hoặc polyme (b) tan được trong nước. Trong ngữ cảnh của bản mô tả này, “hòa tan trong nước” có nghĩa là tan được trong nước ở nhiệt độ trong phòng, tức là ở nhiệt độ khoảng 23°C.

Theo các phương án của sáng chế, lượng chế phẩm khử tĩnh điện được đưa vào lò phản ứng polyme hóa nằm trong khoảng từ 1 đến 5.000ppm theo trọng lượng, hoặc nằm trong khoảng từ 10 đến 3.000ppm theo trọng lượng, hoặc nằm trong khoảng từ 50 đến 1.000ppm theo trọng lượng đối với trọng lượng của polyolefin đã điều chế.

Theo các phương án của sáng chế, lượng thành phần (a) được đưa vào lò phản ứng polyme hóa nằm trong khoảng từ 1 đến 70ppm theo trọng lượng, hoặc nằm trong khoảng từ 1 đến 50ppm theo trọng lượng, hoặc nằm trong khoảng từ 2 đến 40ppm theo trọng lượng, hoặc từ 2 đến 30ppm theo trọng lượng, hoặc từ 3 đến 30ppm theo trọng lượng, hoặc từ 3 đến 20ppm theo trọng lượng đối với trọng lượng của polyolefin đã điều chế.

Theo các phương án của sáng chế, lượng thành phần (a) trong chế phẩm khử tĩnh điện được đưa vào lò phản ứng polyme hóa là nằm trong khoảng từ 0,5% đến 50% trọng lượng, hoặc nằm trong khoảng từ 3% đến 30% trọng lượng, hoặc nằm trong khoảng từ 5% đến 15% trọng lượng đối với tổng trọng lượng của chế phẩm khử tĩnh điện.

Theo các phương án của sáng chế, lượng thành phần (b) trong chế phẩm khử tĩnh điện được đưa vào lò phản ứng polyme hóa nằm trong khoảng từ 50% đến 99,5% trọng lượng, hoặc nằm trong khoảng từ 70% đến 97% trọng lượng, hoặc nằm trong khoảng từ 85% đến 95% trọng lượng đối với tổng trọng lượng của chế phẩm khử tĩnh điện.

Theo một phương pháp hoạt động, chế phẩm khử tĩnh điện theo sáng chế có thể

được cung cấp cho quy trình polyme hóa như hỗn hợp đã điều chế trước. Theo phương pháp hoạt động khác, các thành phần (a) và (b) của chế phẩm khử tĩnh điện có thể được cung cấp riêng biệt cho quy trình polyme hóa.

Theo một phương pháp hoạt động, chế phẩm khử tĩnh điện hoặc các thành phần riêng lẻ của nó có thể được nạp vào lò phản ứng polyme hóa trong dòng hydrocarbon bão hòa hoặc không bão hòa có 2 đến 6 nguyên tử cacbon, mà theo một phương án, có thể là monome như propylen, và theo một phương án khác, có thể là alkan, như propan. Monome và alkan này có thể ở thể lỏng hoặc khí.

Theo một phương án, chế phẩm khử tĩnh điện hoặc các thành phần và hydrocarbon được đồng nhất hóa ở khoảng cách ngắn từ bộ phân phối bằng các hệ thống trộn/đồng nhất/phân tán thông thường, như máy trộn tĩnh hoặc máy phun/máy khí dung, để tạo ra nhũ tương hoặc màng mờ các giọt nhỏ của pha phân tán tĩnh điện vào pha liên tục hydrocarbon.

Theo một phương án khác, chế phẩm khử tĩnh điện hoặc các thành phần và hydrocarbon được đồng nhất hóa ở bên trong bộ phân phối, tại đó bộ phân phối đóng vai trò như một hệ thống trộn/đồng nhất/phân tán, như máy trộn tĩnh hoặc máy phun/máy khí dung, để tạo ra nhũ tương hoặc màng mờ giọt nhỏ của pha phân tán tĩnh điện vào pha liên tục hydrocarbon.

Theo phương án trong đó các thành phần của chế phẩm khử tĩnh điện được nạp riêng biệt vào tầng polyme, một thành phần được nạp thông qua bộ phân phối theo sáng chế, trong khi thành phần còn lại có thể được nạp:

- phía đầu dòng hoặc vào bề xúc tác trước bằng chất xúc tác, tức là bề chứa trong đó các thành phần chất xúc tác được cho tiếp xúc với nhau;
- phía đầu dòng hoặc vào lò phản ứng polyme hóa trước;
- tại phía đầu dòng điểm khác bất kỳ của lò phản ứng polyme hóa;
- được phân phối thích hợp trong dòng tái tuần hoàn bất kỳ của lò phản ứng.

Sáng chế đề xuất quy trình polyme hóa olefin, như 1-olefin, tức là các hydrocarbon có các liên kết đôi đầu cuối, mà không bị giới hạn. Các 1-olefin thông thường là các 1-alken mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 2 đến 12 nguyên tử cacbon, cụ thể là các 1-alken mạch thẳng có 2 đến 10 nguyên tử cacbon như etylen, propylen,

1-buten, 1-penten, 1-hexen, 1-hepten, 1-octen, 1-dexen hoặc các 1-alken mạch nhánh có 2 đến 10 nguyên tử cacbon như 4-metyl-1-penten, các dien liên hợp và không liên hợp như 1,3-butadien, 1,4-hexadien hoặc 1,7-octadien hoặc các hợp chất thơm vinyl như styren hoặc styren được thế. Ngoài ra còn có thể polyme hóa các hỗn hợp gồm nhiều 1-olefin. Các olefin có thể được polyme hóa bằng quy trình theo sáng chế bao gồm các olefin trong đó liên kết đôi là một phần của cấu trúc vòng có thể có một hoặc nhiều hệ vòng. Các ví dụ bao gồm xyclopenten, norbornen, tetraoxocyclododecenen hoặc metylnorbornen hoặc các dien như 5-etyliden-2-norbornen, norbornadien hoặc etyl norbornadien. Ngoài ra còn có thể polyme hóa các hỗn hợp gồm hai hoặc nhiều olefin.

Theo một phương án, quy trình có thể được sử dụng để homopolyme hóa hoặc copolyme hóa etylen hoặc để homopolyme hóa hoặc copolyme hóa propylen. Theo một phương án, các comonome sử dụng trong quá trình polyme hóa etylen là các 1-alken có 3 đến 8 nguyên tử cacbon như 1-buten, 1-penten, 1-hexen và/hoặc 1-octen với lượng lên đến 20% trọng lượng, hoặc từ 0,01% trọng lượng đến 15% trọng lượng, hoặc từ 0,05% trọng lượng đến 12% trọng lượng. Theo phương án khác, các comonome sử dụng trong quá trình polyme hóa propylen là etylen và/hoặc 1 buten và/hoặc 1-hexen với lượng lên đến 40% trọng lượng, hoặc từ 0,5% trọng lượng đến 35% trọng lượng.

Quy trình theo sáng chế cho phép điều chế loại polyme olefin thông thường bất kỳ. Theo một phương án, các polyme olefin đã điều chế có thể là các polyme olefin có trọng lượng phân tử rộng và, cụ thể là các polyme olefin đa phương thức, theo đó thuật ngữ đa phương thức dùng để chỉ phương thức phân phối trọng lượng phân tử. Như được sử dụng trong lĩnh vực kỹ thuật này, và cũng được sử dụng trong bản mô tả này, đa phương thức sẽ bao gồm hai phương thức. Các polyme này có thể thu được từ việc polyme hóa các olefin trong một tầng của hai hay nhiều lò phản ứng polyme hóa hoặc trong các vùng khác nhau của lò phản ứng đa vùng trong các điều kiện phản ứng khác nhau. Vì vậy, “phương thức” cho thấy có bao nhiêu điều kiện polyme hóa khác nhau được sử dụng để điều chế polyolefin, một cách độc lập, cho dù phương thức phân phối trọng lượng phân tử này có được công nhận là điểm cao nhất được tách biệt trong đường cong sắc ký thẩm thấu gel (GPC - gel permeation chromatography) hay không. Ngoài phân phối trọng lượng phân tử, polyme olefin còn có thể có phân phối comonome. Theo một phương án, hàm lượng comonome trung bình của các mạch polyme có trọng lượng phân tử cao hơn sẽ cao hơn hàm lượng comonome trung bình của các mạch polyme có

trọng lượng phân tử thấp hơn. Tuy nhiên, cũng có thể sử dụng các điều kiện phản ứng giống hệt nhau hoặc rất giống nhau trong tất cả lò phản ứng polyme hóa của tầng phản ứng và vì vậy điều chế các polyme olefin có trọng lượng phân tử hẹp hoặc đơn phương thức.

Quá trình polyme hóa olefin có thể được tiến hành sử dụng các chất xúc tác polyme hóa olefin thông thường. Điều đó có nghĩa quá trình polyme hóa có thể được tiến hành sử dụng các chất xúc tác Ziegler-Natta trên cơ sở titan, các chất xúc tác Phillips trên cơ sở crom oxit, hoặc các chất xúc tác một vị trí (single-site catalyst). Đối với các mục đích của sáng chế, các chất xúc tác một vị trí là các chất xúc tác trên cơ sở các hỗn hợp kết hợp kim loại chuyển tiếp đồng nhất về mặt hóa học. Hơn nữa, cũng có thể sử dụng các hỗn hợp gồm hai hay nhiều chất xúc tác này để polyme hóa olefin. Các chất xúc tác hỗn hợp này có thể được gọi là các chất xúc tác lai tạp.

Theo một phương án, các chất xúc tác cho quy trình theo sáng chế là các chất xúc tác Ziegler-Natta bao gồm:

- (i) thành phần chất xúc tác rắn bao gồm Mg, Ti, halogen và hợp chất cho điện tử thứ nhất (chất cho bên trong),
- (ii) hợp chất nhôm alkyl, và
- (iii) tùy ý, hợp chất cho điện tử thứ hai (chất cho bên ngoài).

Thành phần (i) có thể được điều chế bằng cách cho tiếp xúc magiê halogenua, hợp chất titan có ít nhất một liên kết Ti-halogen, và tùy ý là hợp chất cho điện tử. Magiê halogenua có thể là $MgCl_2$ ở dạng hoạt tính, được biết đến nhiều trong tài liệu sáng chế làm chất hỗ trợ cho các chất xúc tác Ziegler-Natta. Các hợp chất titan có thể là $TiCl_4$ hoặc $TiCl_3$. Các Ti-haloalcoholat có công thức $Ti(OR)_{n-y}X_y$, trong đó n là hóa trị của titan, y là một số nằm trong khoảng từ 1 đến n-1, X là halogen và R là gốc hydrocarbon có 1 đến 10 nguyên tử cacbon, cũng có thể được sử dụng.

Các ví dụ của các hợp chất cho điện tử dùng để điều chế các chất xúc tác loại Ziegler là rượu, glycol, este, keton, amin, amit, nitril, alkoxysilan và ete béo. Các hợp chất cho điện tử này có thể được sử dụng đơn lẻ hoặc trong hỗn hợp với hợp chất cho điện tử khác.

Các thành phần chất xúc tác rắn khác mà có thể được sử dụng là các thành phần

trên cơ sở crom oxit được hỗ trợ trên oxit chịu lửa như đioxit silic, và được kích hoạt bằng xử lý nhiệt. Các chất xúc tác có thể thu được từ các thành phần đó bao gồm crom (VI) trioxit được cố định về mặt hóa học trên gel đioxit silic. Các chất xúc tác này được tạo ra trong các điều kiện oxy hóa bằng cách nung nóng các gel đioxit silic có pha tạp muối crom (III) (tiền chất hoặc chất tiền xúc tác). Trong quá trình xử lý nhiệt này, crom (III) oxy hóa thành crom (VI), crom (VI) được cố định và nhóm hydroxyl gel đioxit silic được loại bỏ dưới dạng nước.

Các thành phần chất xúc tác rắn khác nữa có thể được sử dụng là các chất xúc tác một vị trí được hỗ trợ trên chất mang, như các chất xúc tác metanloxe bao gồm:

- ít nhất một hợp chất kim loại chuyển tiếp chứa ít nhất một liên kết π ; và
- ít nhất một chất đồng xúc tác được chọn từ alumoxan hoặc hợp chất có thể tạo thành một ion dương alkylmetanloxe.

Theo các phương án của sáng chế, khi chất xúc tác chứa hợp chất nhôm alkyl như trong chất xúc tác Ziegler Natta, tỉ lệ mol của thành phần (a) với hợp chất nhôm alkyl được đưa vào lò phản ứng polyme hóa nằm trong khoảng từ 0,05 đến 3, hoặc từ 0,1 đến 2, hoặc từ 0,5 đến 1.

Các chất xúc tác tùy ý có thể được đưa vào quá trình tiền polyme hóa trước khi được nạp vào lò phản ứng polyme hóa. Theo một phương án, quá trình tiền polyme hóa xảy ra trong lò phản ứng vòng lặp. Quá trình tiền polyme hóa của hệ xúc tác có thể được thực hiện ở nhiệt độ thấp, như nhiệt độ nằm trong khoảng từ 0°C đến 60°C.

Theo một số phương án, chất xúc tác lỏng hoặc một hay nhiều thành phần chất xúc tác, như chất đồng xúc tác, được nạp theo phương pháp của sáng chế.

Quy trình theo sáng chế có thể được tiến hành trong hai hoặc nhiều lò phản ứng dạng tầng, dẫn đến quy trình polyme hóa đa giai đoạn theo tuần tự. Lò phản ứng pha khí tầng sôi có thể được đặt trước và/hoặc theo sau bởi một hoặc nhiều lò phản ứng polyme hóa pha lỏng và/hoặc pha khí. Ví dụ của các lò phản ứng pha lỏng là các lò phản ứng vòng lặp và các lò phản ứng thùng khuấy liên tục (CSTR - continuously stirred tank reactor). Các ví dụ về lò phản ứng pha khí bao gồm các lò phản ứng tầng sôi, lò phản ứng kiểu tầng khuấy và các lò phản ứng có hai vùng polyme hóa được nối thông nhau như được mô tả trong EP 0782587 và EP 1012195.

Ví dụ, lò phản ứng tầng sôi có thể được sử dụng để điều chế thành phần polyme thứ nhất, mà được nạp liên tục vào lò phản ứng pha khí có hai vùng polyme hóa được nối thông nhau để điều chế thành phần polyme thứ hai và thứ ba. Hoặc lò phản ứng tầng sôi thứ nhất có thể được sử dụng để điều chế thành phần polyme thứ nhất, mà được nạp liên tục vào lò phản ứng tầng sôi thứ hai để điều chế thành phần polyme thứ hai và sau đó vào lò phản ứng tầng sôi thứ ba để điều chế thành phần polyme thứ ba. Theo đó, có thể thu được polyme olefin có phân phối trọng lượng phân tử đa phương thức, cũng như copolyme olefin bao gồm hai hoặc nhiều thành phần có hàm lượng comonome khác nhau.

Ví dụ, các lò phản ứng polyme hóa pha khí khác với các lò phản ứng pha khí tầng sôi, có thể là lò phản ứng khuấy theo phương ngang hoặc theo phương thẳng đứng hoặc các lò phản ứng tuần hoàn đa vùng.

Các lò phản ứng tuần hoàn đa vùng là các lò phản ứng pha khí, trong đó hai vùng polyme hóa được liên kết với nhau và polyme được truyền xen kẽ nhiều lần qua hai vùng này. Ví dụ, các lò phản ứng này được mô tả trong WO 97/04015 A1 và WO 00/02929 A1 và có hai vùng polyme hóa được nối thông nhau, ống đứng, trong đó các hạt polyme đang tăng lên chảy theo hướng lên trong điều kiện hóa lỏng nhanh hoặc vận chuyển nhanh và khoang lưu hồi, trong đó các hạt polyme đang tăng lên chảy theo dạng nén chặt dưới tác động của lực hấp dẫn. Các hạt polyme khi rời khỏi ống đứng đi vào khoang lưu hồi và các hạt polyme khi rời khỏi khoang lưu hồi sẽ được đưa trở lại ống đứng, do đó thiết lập sự tuần hoàn polyme giữa hai vùng polyme hóa và polyme được truyền xen kẽ nhiều lần qua hai vùng này. Ngoài ra còn có thể vận hành hai vùng polyme hóa của một lò phản ứng tuần hoàn đa vùng với các điều kiện polyme hóa khác nhau bằng cách thiết lập các điều kiện polyme hóa khác nhau trong ống đứng và khoang lưu hồi. Đối với mục đích này, hỗn hợp khí rời khỏi ống đứng và cuốn theo các hạt polyme có thể được ngăn chặn một phần hoặc hoàn toàn để không đi vào khoang lưu hồi. Ví dụ, điều này có thể đạt được bằng cách nạp chất lưu chặn dưới dạng hỗn hợp khí và/hoặc lỏng vào khoang lưu hồi, ở phần trên của nó theo một phương án. Chất lưu chặn nên có thành phần thích hợp, khác với thành phần của hỗn hợp khí có trong ống đứng. Lượng chất lưu chặn được thêm vào có thể được điều chỉnh theo cách sao cho dòng khí hướng lên ngược dòng với dòng hạt polyme được tạo ra, cụ thể ở phần đỉnh của nó, đóng vai trò như làm rào chắn cho hỗn hợp khí được cuốn theo hạt đến từ ống đứng. Theo

cách này, có thể có được hai vùng thành phần khí khác nhau trong một lò phản ứng tuần hoàn đa vùng. Hơn nữa, cũng có thể đưa ra các monome, các comonome, chất điều chỉnh trọng lượng phân tử như hydro và/hoặc các chất lưu trơ bổ sung ở điểm bất kỳ của khoang lưu hồi, dưới điểm chặn theo một phương án. Do đó, cũng có thể dễ dàng tạo ra các nồng độ monome, comonome và hydro khác nhau dọc theo khoang lưu hồi, dẫn đến sự khác biệt thêm về các điều kiện polyme hóa.

Theo quy trình polyme hóa pha khí, các polyme rắn thu được từ pha khí của monome hoặc các monome. Các quá trình polyme hóa pha khí này được tiến hành dưới ở áp suất nằm trong khoảng từ 0,1 đến 20Mpa, hoặc từ 0,5 đến 10MPa, hoặc từ 1,0 đến 5MPa và nhiệt độ polyme hóa nằm trong khoảng từ 40 đến 150°C hoặc từ 65 đến 125°C.

Lò phản ứng polyme hóa pha khí tầng sôi, đại diện cho một phương án của sáng chế, bây giờ sẽ được mô tả chi tiết có tham chiếu đến Hình 1 kèm theo, là mô tả bằng sơ đồ và phải được coi là mang tính chất minh họa và không giới hạn phạm vi của sáng chế.

Theo phương án đó, theo sơ đồ, thành phần xúc tác rắn 1, dòng 2 chứa chất đồng xúc tác và hợp chất cho bên ngoài, tùy ý với sự có mặt của propylen, được nạp vào bề tiếp xúc trước 3 cùng với chất pha loãng, như propan.

Hệ xúc tác thu được được nạp liên tục qua đường ống 4 vào lò phản ứng polyme hóa trước vòng lặp 5, và đồng thời propylen lỏng được nạp vào lò phản ứng 5 qua đường ống 6, có thể tùy ý cùng với alkan như propan.

Hệ xúc tác đã polyme hóa trước được xả ra từ lò phản ứng vòng lặp 5 được nạp qua đường ống 7 vào lò phản ứng tầng sôi 8.

Lò phản ứng tầng sôi 8 của Hình 1 bao gồm tầng sôi 9 chứa các hạt polyme đang tăng lên, đĩa hóa lỏng 10 và vùng giảm tốc độ 11. Vùng giảm tốc độ 11 thường có đường kính tăng so với đường kính bộ phận tầng sôi của lò phản ứng. Dòng khí rời khỏi phần đỉnh của vùng giảm tốc độ 11 được truyền qua đường ống tái chế 12 đến máy nén 13 và sau đó đến bộ trao đổi nhiệt 14. Đường ống tái chế 12 được trang bị đường ống 15 để nạp propylen, hydro, khí trơ và tùy ý là comonome. Đi qua bộ trao đổi nhiệt 14, dòng khí được làm mát và sau đó nạp vào đáy lò phản ứng tầng sôi 8. Theo cách này, khí lưu thông hướng lên tiếp tục duy trì tầng hạt polyme trong các điều kiện hoá lỏng.

Polyme thu được từ lò phản ứng 8 được xả ra từ phần dưới của tầng sôi 9 và được nạp qua đường ống 16 vào thiết bị tách chất rắn/khí 17. Hỗn hợp khí này được nạp trở lại vào đường ống tái chế 12 qua đường ống 18, trong khi đó polyme đã tách được nạp qua đường ống 19 vào các phần tiếp theo của nhà máy.

Chế phẩm khử tĩnh điện có thể được thêm vào lò phản ứng tầng sôi 8 qua đường ống 20 thông qua bộ phân phối 21 nhô vào vùng tầng sôi 9 của lò phản ứng. Ngoài ra, nó có thể được thêm vào qua điểm phun 22 trên đường ống 7 thoát ra từ lò phản ứng polyme hóa 5 và đi vào lò phản ứng tầng sôi 8.

Theo một phương án, các quy trình polyme hóa pha khí theo sáng chế này được thực hiện với sự có mặt của alkan có 3 đến 5 nguyên tử cacbon, làm chất pha loãng polyme hóa, ví dụ như với sự có mặt của propan.

Quy trình theo sáng chế cung cấp khả năng điều chế polyme olefin bằng cách polyme hóa pha khí trong lò phản ứng polyme hóa, trong đó ngăn ngừa hoặc giảm đáng kể sự tạo thành các chất kết tụ polyme trong các lò phản ứng polyme hóa và các dao động trong động lực học chất lưu của lò phản ứng. Do tĩnh điện giảm, nên khuynh hướng các hạt polyme olefin dính vào thành lò phản ứng sẽ giảm. Điều này không chỉ làm giảm nguy cơ tạo thành các cục hoặc mảng bám trên thành, mà chủ yếu dẫn đến sự ngừng hoạt động của lò phản ứng không thể tránh khỏi do bị bịt đường ống xả, mà còn cải thiện động lực học chất lưu của lò phản ứng và tránh các dao động của chúng.

Việc sử dụng chế phẩm khử tĩnh điện không chỉ dẫn đến quy trình polyme hóa các olefin dễ thực hiện, mà quy trình polyme hóa còn có khả năng hoạt động tốt. Điều đó có nghĩa là sẽ làm giảm khuynh hướng tạo thành các chất lắng polyme trên thành lò phản ứng, tức là làm bẩn lò phản ứng, tạo thành các cục và tạo thành các hạt mịn, tức là tạo thành các hạt polyolefin rất nhỏ. Hơn nữa, hoạt tính của chất xúc tác được cải thiện hoặc ít nhất là không bị suy giảm và các đặc tính sản phẩm của các polyolefin đã điều chế không bị kém đi.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Các ví dụ sau đây được đưa ra để minh họa sáng chế mà không có mục đích giới hạn bất kỳ.

Các phương pháp thử nghiệm

Lưu lượng nóng chảy (MFR “L”)

Được xác định theo ISO 1133 (230°C, 2,16Kg)

Hàm lượng etylen trong copolyme

Hàm lượng của comonome etylen được xác định bằng phổ hồng ngoại bằng cách thu thập phổ hồng ngoại của mẫu so với nền không khí có máy quang phổ biến đổi Fourier (FTIR - Fourier Transform Infrared spectrometer). Các tham số thu thập dữ liệu thiết bị là:

- thời gian thanh lọc: tối thiểu 30 giây
- thời gian thu thập: tối thiểu 3 phút
- bộ lọc làm mịn: Happ-Genzel
- độ phân giải: 2 cm^{-1} .

Điều chế mẫu - dùng máy ép thủy lực, đã thu được tấm dày bằng cách ép khoảng g 1 mẫu vào giữa hai lá nhôm. Cắt một phần nhỏ từ tấm này để tạo khuôn màng. Độ dày màng khuyến nghị nằm trong khoảng từ 0,02 đến 0,05cm (8 – 20 mil). Nhiệt độ ép là $180\pm 10^{\circ}\text{C}$ (356°F) và áp suất khoảng 10 kg/cm² (142,2 PSI) trong khoảng thời gian một phút. Giải phóng áp suất, lấy mẫu ra khỏi máy ép và làm mát xuống nhiệt độ trong phòng.

Phổ của mẫu màng ép được ghi lại bằng độ hấp thụ so với số sóng (cm^{-1}). Các phép đo sau đây được sử dụng để tính hàm lượng etylen:

- Diện tích (At) của các dải hấp thụ kết hợp nằm trong khoảng từ 4.482 đến 3.950 cm^{-1} , được sử dụng để chuẩn hóa độ dày màng bằng quang phổ;
- Diện tích (AC2) của dải hấp thụ nằm trong khoảng từ 750 đến 700 cm^{-1} sau hai phép trừ quang phổ liên tiếp thích hợp của phổ polypropylen không chứa phụ gia đẳng cấu và sau đó của phổ tham chiếu của copolyme ngẫu nhiên etylen-propylen nằm trong khoảng từ 800 đến 690 cm^{-1} ;
- Chiều cao (DC4) của dải hấp thụ tại bước sóng 769 cm^{-1} (trị số lớn nhất), sau hai phép trừ quang phổ liên tiếp thích hợp của phổ polypropylen không chứa phụ gia đẳng cấu và sau đó của phổ tham chiếu của copolyme ngẫu nhiên etylen-propylen nằm trong khoảng từ 800 đến 690 cm^{-1} .

Để tính hàm lượng etylen, cần phải có đường thẳng hiệu chuẩn cho etylen, đạt được bằng cách sử dụng các mẫu với lượng etylen đã biết và đạt được bằng cách vẽ đồ thị AC2/At so với phần trăm mol etylen (%C2m). Độ dốc GC2 được tính toán từ phép quy hồi tuyến tính.

Phổ của các mẫu chưa biết được ghi lại và sau đó (At), (AC2) và (DC4) của mẫu chưa biết được tính toán. Hàm lượng etylen theo trọng lượng thu được từ hàm lượng etylen (% phân số mol C2m) của mẫu được tính toán như sau:

$$\%C2m = \frac{1}{GC2} \cdot \frac{Ac2}{At}$$

Hòa tan trong xylen (XS)

Được xác định như sau: 2,5g polyme và 250ml xylen được đưa vào bình thủy tinh có trang bị thiết bị làm lạnh và máy khuấy từ. Nhiệt độ được tăng lên trong 30 phút đến điểm sôi của dung môi. Dung môi trong suốt thu được sau đó được giữ trong điều kiện hồi lưu và khuấy thêm 30 phút nữa. Bình đã đóng kín sau đó được giữ trong bể ổn nhiệt ở nhiệt độ 25°C trong khoảng thời gian 30 phút. Chất rắn được tạo thành này được lọc trên giấy lọc nhanh. 100ml chất lưu đã lọc được đổ vào thùng chứa nhôm được cân trước, được làm nóng trên tấm gia nhiệt trong điều kiện dòng nitơ, để loại bỏ dung môi bằng phương pháp bay hơi. Thùng chứa sau đó được giữ trong lò ở nhiệt độ 80°C trong môi trường chân không cho đến khi đạt được trọng lượng không đổi. Sau đó tính toán tỉ lệ phần trăm trọng lượng của polyme hòa tan trong xylen ở nhiệt độ trong phòng.

Ví dụ 1

Điều chế thành phần xúc tác rắn Ziegler-Natta

Lượng sản phẩm cộng $MgCl_2 \cdot 2.8C_2H_5OH$ vi cầu ban đầu được điều chế theo phương pháp được mô tả trong Ví dụ 2 của WO98/44009, nhưng hoạt động trên quy mô lớn hơn. Sản phẩm cộng thu được đó sau đó được khử rượu hóa một phần trong dòng nitơ cho đến khi hàm lượng rượu đạt đến trị số 50% trọng lượng tính theo tổng trọng lượng của sản phẩm cộng.

300ml $TiCl_4$ được đưa vào bình đáy tròn 500ml ở nhiệt độ trong phòng trong môi trường khí nitơ, bình này được trang bị máy khuấy cơ học, thiết bị làm mát và nhiệt kế. Sau khi làm mát xuống nhiệt độ 0°C, trong khi khuấy, bổ sung tuần tự

diisobutylphthalat (chất cho bên trong) và 9,0g sản phẩm cộng được điều chế như mô tả ở trên vào bình. Lượng chất cho bên trong được bổ sung vào sao cho đạt tỉ lệ mol Mg/chất cho là 8. Nhiệt độ được tăng lên đến 100°C và duy trì trong khoảng thời gian 2 giờ. Sau đó, dùng khuấy, cho phép sản phẩm rắn lắng xuống và chất lưu nổi trên bề mặt được hút bằng ống xiphông ở nhiệt độ 100°C. Sau khi loại bỏ chất nổi trên bề mặt, bổ sung TiCl_4 mới để đạt lại thể tích lỏng ban đầu. Hỗn hợp sau đó được làm nóng ở nhiệt độ 120°C và giữ ở nhiệt độ này trong khoảng thời gian 1 giờ. Dùng khuấy một lần nữa, cho phép chất rắn lắng xuống và chất lưu nổi trên bề mặt được hút bằng ống xiphông. Chất rắn được rửa bằng hexan khan sáu lần trong gradien nhiệt độ xuống 60°C và một lần ở nhiệt độ trong phòng. Chất rắn thu được sau đó được làm khô trong môi trường chân không và được phân tích.

Kích hoạt chất xúc tác và quá trình tiền polyme hóa

Trước khi đưa vào các lò phản ứng polyme hóa, thành phần xúc tác rắn đã điều chế như mô tả ở trên được cho tiếp xúc với triethyl nhôm (TEAL) và với dixyclopentyl-dimetoxysilan (chất cho D) trong các điều kiện được báo cáo trong Bảng 1.

Chất xúc tác có hoạt tính được xả ra từ bể hoạt hóa được nạp liên tục, cùng với propylen lỏng, vào lò phản ứng vòng lặp tiền polyme hóa hoạt động ở nhiệt độ 20°C và thời gian có mặt là 7 phút.

Quá trình polyme hóa

Hoạt động polyme hóa được thực hiện ở chế độ liên tục trong lò phản ứng pha khí tầng sôi như minh họa trong Hình 1, có đường kính 40cm trong vùng tầng sôi. Chất xúc tác đã tiền polyme hóa được xả ra từ lò phản ứng tiền polyme hóa và được nạp liên tục vào lò phản ứng pha khí tầng sôi, tại đó copolyme etylen-propylen được điều chế. Propylen, etylen và hydro lỏng làm chất điều chỉnh trọng lượng phân tử được nạp vào lò phản ứng 8 qua đường ống 15 vào đường ống tái chế 12.

Chế phẩm khử tĩnh điện chứa 7% trọng lượng nước và 93% trọng lượng Polyglykol PE-K 270 được thương mại hóa bởi Clariant được nạp vào tầng polyme một phần thông qua điểm phun 22 trên đường ống 7 thoát ra từ lò phản ứng tiền polyme hóa 5 và đi vào lò phản ứng tầng sôi 8 và một phần thông qua bộ phân phối 21 nhô vào vùng tầng sôi 9 và kết thúc với đầu xả được đặt ở vị trí cách thành của lò phản ứng 10cm. Tốc độ dòng của chế phẩm khử tĩnh điện được nạp sao cho thu được trong polyme các lượng

khử tĩnh điện được chỉ ra trong Bảng 1 và được chia thành tỉ lệ 50/50 giữa hai điểm phun. Pha khí (propylen, etylen và hydro) được tiếp tục phân tích bằng sắc ký khí. Ở cuối quá trình, bột được xả và làm khô trong điều kiện dòng nito.

Các điều kiện polyme hóa chính và các dấu hiệu kỹ thuật polyme được trình bày trong Bảng 1 cùng với tác dụng của chế phẩm khử tĩnh điện.

Chế phẩm khử tĩnh điện được chứng minh là có hiệu quả. Ngoài ra, kiểm tra bằng mắt thường bề mặt lò phản ứng (Hình 2) cho thấy thành lò sạch, cụ thể là không tạo thành mảng bám hay sự kết dính của các hạt polyme. Việc bổ sung chế phẩm khử tĩnh điện đã đảm bảo tình trạng hoạt động rất ổn định của nhà máy trong suốt thời gian thử nghiệm, như được chứng minh bằng việc không xảy ra vấn đề gì khi xả lò phản ứng. Ngoài ra, sự có mặt của chất khử tĩnh điện không có tác dụng xấu đến hoạt tính chất xúc tác.

Ví dụ 2C (so sánh)

Điều chế thành phần xúc tác rắn Ziegler-Natta

Được điều chế theo ví dụ 1 của EP 728770 với sự khác biệt là đường kính của các hạt sản phẩm cộng hình cầu là 60 micron.

Hoạt tính xúc tác, quá trình tiền polyme hóa và quá trình polyme hóa

Ví dụ 1 được lặp lại với các khác biệt điều kiện nhỏ được chỉ ra trong Bảng 1 và với sự khác biệt bổ sung đó là chế phẩm khử tĩnh điện được nạp vào tầng polyme chỉ qua điểm phun 22 trên đường ống 7 thoát ra từ lò phản ứng tiền polyme hóa 5. Trong trường hợp này, tác dụng khử tĩnh điện thấp hơn, như được trình bày trong Bảng 1 dưới đây. Kiểm tra bằng mắt thường bề mặt phản ứng (Hình 3) cho thấy bề mặt lò phản ứng rất bẩn.

Bảng 1

Ví dụ	1	2C
Tiếp xúc trước		
Nhiệt độ (°C)	20	20
Thời gian có mặt (phút)	10	10
TEAL/chất xúc tác (g/g)	4	4

TEAL/tỉ lệ cho (g/g)	4	10
Quá trình tiền polyme hóa		
Nhiệt độ (°C)	20	20
Thời gian có mặt (phút)	35	35
Lò phản ứng pha khí		
Nhiệt độ (°C)	70	70
Áp suất (Bar)	17	18
Thời gian có mặt (phút)	50	58
$C_2^-/C_2^-+C_3^-$ (mol/mol)	0,027	0,026
H_2/C_3^- (mol/mol)	0,006	0,004
Mileage (kg/g)	4.600	2.500
Chế phẩm khử tĩnh điện (ppm theo trọng lượng)	135	140
Phân tích polyme		
MFR “L” (dg/phút)	1,8	6,8
Hàm lượng etylen (% trọng lượng)	3,4	3,2
Hòa tan trong xylen (% trọng lượng)	4,2	5,5
Tác dụng của chế phẩm khử tĩnh điện		
Bề mặt lò phản ứng	Sạch	Bẩn
Khả năng hoạt động	Ổn định	Không ổn định

Lưu ý: C_2^- = etylen; C_3^- = propylen; H_2 = hydro; Split = lượng polyme đã điều chế trong lò phản ứng liên quan tính theo tổng trọng lượng; Mileage = lượng polyme thu được trên lượng chất xúc tác nạp vào quá trình polyme hóa.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp nạp chất lưu vào tầng polyme của lò phản ứng polyme hoá pha khí tầng sôi, phương pháp này bao gồm bước:

đưa chất lưu với lưu lượng liên tục và có kiểm soát vào tầng polyme thông qua bộ phân phối nhô vào vùng tầng sôi của lò phản ứng, và kết thúc bằng đầu xả được đặt ở vị trí sao cho thỏa mãn biểu thức sau:

$$d/D > 0,002$$

trong đó d là khoảng cách từ đầu xả của bộ phân phối đến thành của lò phản ứng, và D là đường kính của lò phản ứng trong vùng tầng sôi, và

trong đó tổn thất áp suất được tạo ra thông qua các lỗ của bộ phân phối sao cho đạt được số Reynolds (Re) nằm trong khoảng từ 10000 đến 700000.

2. Phương pháp theo điểm 1, trong đó chất lưu là chế phẩm khử tĩnh điện bao gồm (theo tổng trọng lượng của chế phẩm khử tĩnh điện):

(a) từ 0,5% đến 50% trọng lượng hợp chất có công thức $R-OH$, trong đó R là hydro hoặc nhóm alkyl bão hòa mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 1 đến 15 nguyên tử cacbon; và

(b) từ 50% đến 99,5% trọng lượng hợp chất hữu cơ oligome hoặc polyme có một hoặc nhiều nhóm hydroxyl đầu cuối và độ nhớt tối thiểu ở $40^{\circ}C$ là $20 \text{ mm}^2/\text{giây}$ (theo tiêu chuẩn DIN 51562).

3. Phương pháp theo điểm 2, trong đó phương pháp này còn bao gồm bước nạp chế phẩm khử tĩnh điện hoặc các thành phần riêng lẻ của nó vào lò phản ứng polyme hoá vào trong dòng hydrocarbon bão hòa hoặc không bão hòa có 2 đến 6 nguyên tử cacbon.

4. Phương pháp theo điểm 2, trong đó hợp chất (a) có công thức $R-OH$ là nước.

5. Phương pháp theo điểm 2, trong đó hợp chất hữu cơ oligome hoặc polyme (b) là polyme được dẫn xuất từ alkylen oxit bao gồm có trung bình 10 đến 200 đơn vị lặp $-(CH_2-CHR-O)-$, trong đó R là hydro hoặc nhóm alkyl có 1 đến 6 nguyên tử cacbon.

6. Phương pháp theo điểm 2, trong đó lượng thành phần (a) trong chế phẩm khử tĩnh điện được đưa vào lò phản ứng polyme hoá nằm trong khoảng từ 0,5% đến 50% trọng lượng tính theo tổng trọng lượng của chế phẩm khử tĩnh điện, và lượng thành phần (b)

trong chế phẩm khử tĩnh điện được đưa vào lò phản ứng polyme hoá nằm trong khoảng từ 50% đến 99,5% trọng lượng tính theo tổng trọng lượng của chế phẩm khử tĩnh điện.

7. Phương pháp theo điểm 1, trong đó chất lưu là chất xúc tác hoặc thành phần của chất xúc tác.

8. Phương pháp theo điểm 1, trong đó phương pháp này còn bao gồm bước đồng nhất hoá chế phẩm khử tĩnh điện hoặc các thành phần của nó và hydrocarbon bên trong bộ phân phối.

9. Lò phản ứng polyme hoá pha khí tầng sôi bao gồm:

bộ phân phối nhô vào vùng tầng sôi của lò phản ứng và kết thúc bằng đầu xả được đặt ở vị trí sao cho thỏa mãn biểu thức sau:

$$d/D > 0,002$$

trong đó d là khoảng cách từ đầu xả của bộ phân phối đến thành của lò phản ứng, và D là đường kính của lò phản ứng trong vùng tầng sôi.

10. Quy trình điều chế polyolefin, quy trình này bao gồm bước:

nạp chất lưu vào tầng polyme của lò phản ứng polyme hoá pha khí tầng sôi bằng cách đưa chất lưu với lưu lượng liên tục và có kiểm soát vào tầng polyme thông qua bộ phân phối nhô vào vùng tầng sôi của lò phản ứng và kết thúc bằng đầu xả được đặt ở vị trí sao cho thỏa mãn biểu thức sau:

$$d/D > 0,002$$

trong đó d là khoảng cách từ đầu xả của bộ phân phối đến thành của lò phản ứng, và D là đường kính của lò phản ứng trong vùng tầng sôi, và

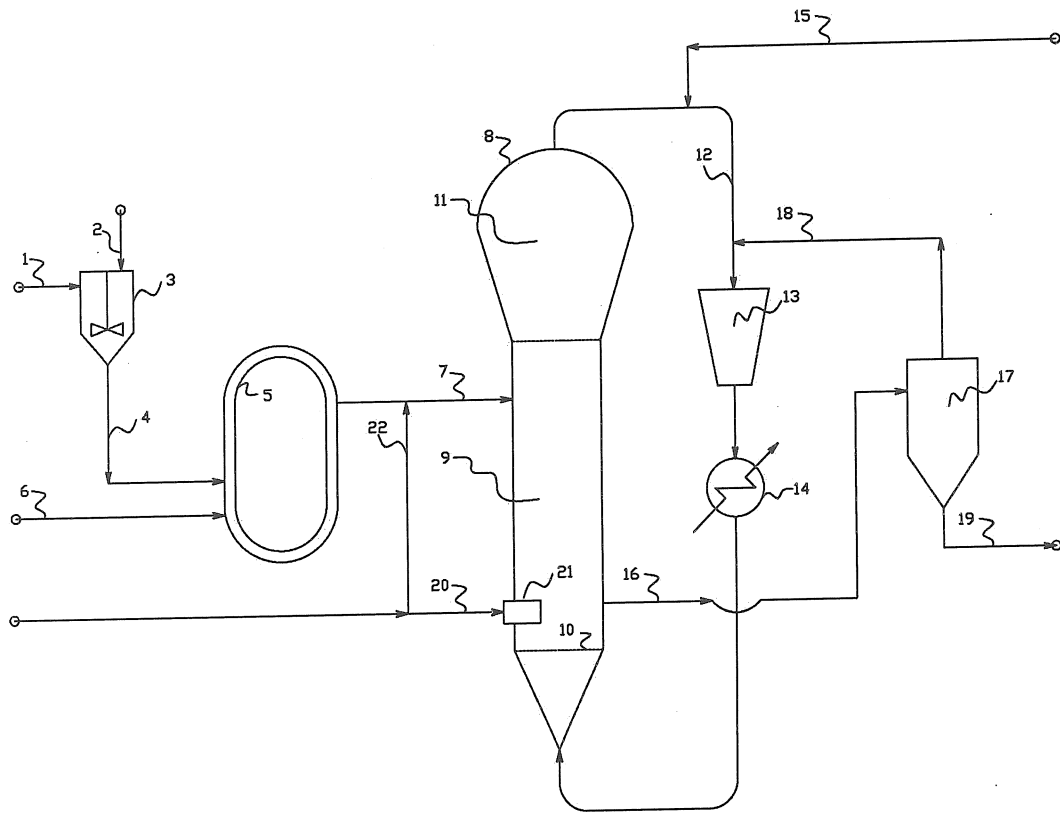
trong đó tổn thất áp suất được tạo ra thông qua các lỗ của bộ phân phối sao cho đạt được số Reynolds (Re) nằm trong khoảng từ 10000 đến 700000.

11. Quy trình theo điểm 10, trong đó quá trình polyme hóa được thực hiện bằng cách sử dụng chất xúc tác Ziegler-Natta bao gồm:

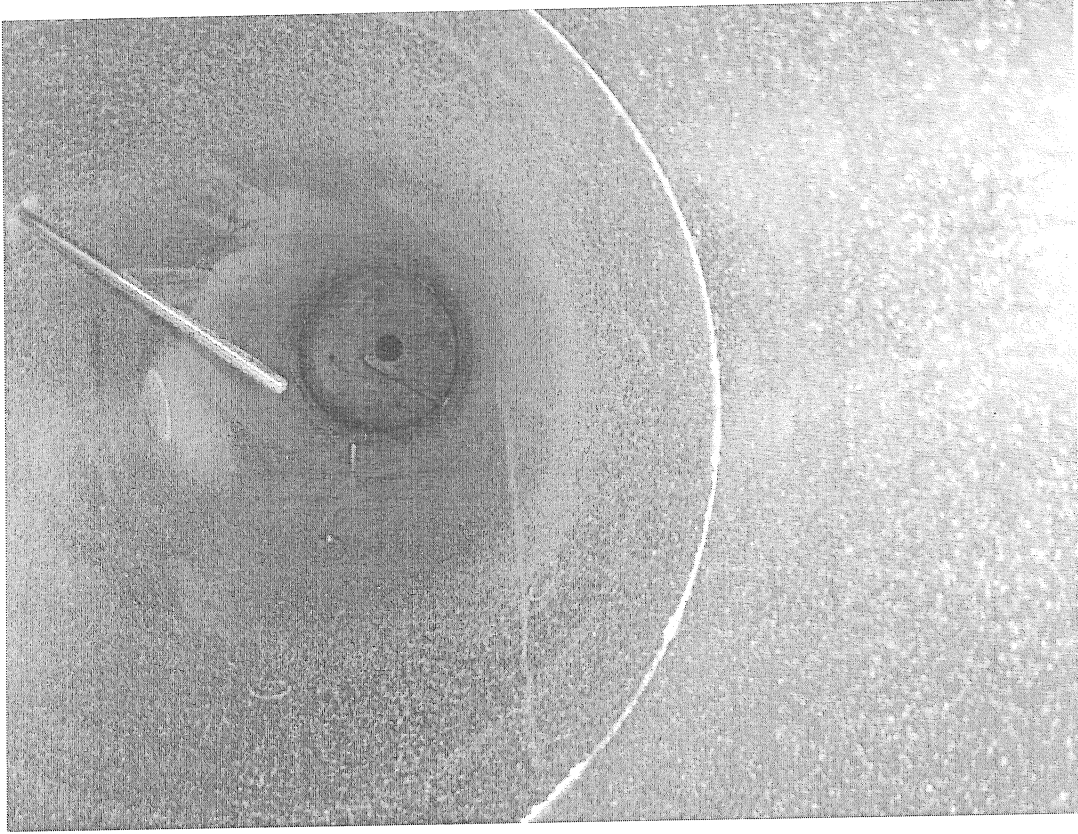
(i) thành phần xúc tác rắn bao gồm Mg, Ti, halogen và hợp chất cho điện tử thứ nhất (chất cho bên trong),

(ii) hợp chất nhôm alkyl, và

(iii) tùy ý, hợp chất cho điện tử thứ hai (chất cho bên ngoài).



HÌNH 1



HÌNH 2



HÌNH 3