



(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



1-0048088

(51)^{2021.01} C08F 2/01; B01J 8/00; C08F 2/34; B01J 19/24; C08F 10/00 (13) B

(21) 1-2022-03612

(22) 09/12/2020

(86) PCT/EP2020/085237 09/12/2020

(87) WO2021/155977 12/08/2021

(30) 19215247.8 11/12/2019 EP

(45) 25/06/2025 447

(43) 26/12/2022 417A

(73) Basell Polyolefine GmbH (DE)

Brühler Straße 60, Wesseling, 50389, Germany

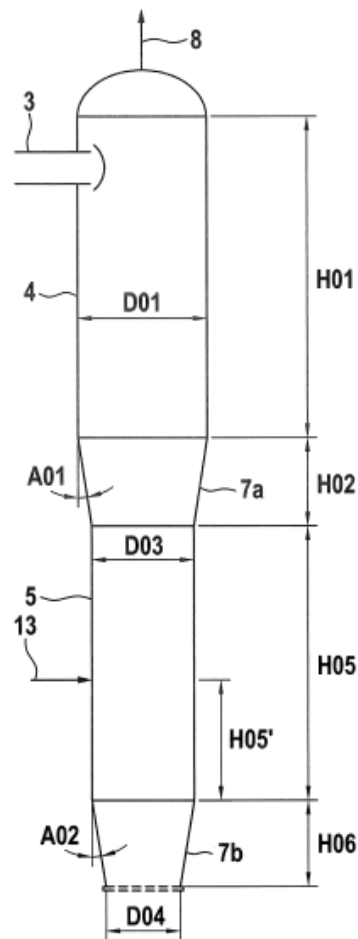
(72) Giuseppe PENZO (IT); Maurizio DORINI (IT); Riccardo RINALDI (IT); Silvia SOFFRITTI (IT); Giulia MEI (IT).

(74) Công ty Luật TNHH T&G (TGVN)

(54) THIẾT BỊ VÀ QUY TRÌNH POLYME HÓA OLEFIN PHA KHÍ

(21) 1-2022-03612

(57) Sáng chế đề cập đến thiết bị để thực hiện polyme hóa olefin pha khí có xúc tác bao gồm vùng polyme hóa thứ nhất để các hạt polyme đang phát triển chảy về phía trên trong các điều kiện tăng sôi nhanh hoặc vận chuyển nhanh, vùng polyme hóa thứ hai để các hạt polyme đang phát triển chảy về phía dưới và vùng tách khí/rắn; trong đó vùng polyme hóa thứ hai có phần trên được nối với vùng phân tách và phần dưới được nối với phần trên; trong đó tỷ lệ giữa chiều cao H01 của vùng phân tách với đường kính D01 của vùng phân tách là 2,5 đến 4,5; và quy trình để thực hiện polyme hóa olefin pha khí có xúc tác trong thiết bị này.



Hình 2

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề xuất thiết bị để thực hiện polyme hóa olefin pha khí có xúc tác có ít nhất hai vùng polyme hóa liên kết với nhau và còn đề xuất quy trình để thực hiện polyme hóa olefin pha khí có xúc tác trong thiết bị này.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Polyolefin là loại polyme tổng hợp lớn nhất được sản xuất và sử dụng ngày nay. Thành công của loại chất này chủ yếu là do chi phí sản xuất thấp, khối lượng nhẹ và độ bền hóa học cao. Có thể tồn tại một loạt các tính chất cơ học thông qua việc sử dụng copolyme hóa, pha trộn và các chất phụ gia để tạo ra các sản phẩm từ chất đàn hồi đến chất dẻo nhiệt đến sợi có độ bền cao. Mặc dù đã xuất hiện từ những năm 1930, nhưng việc cải thiện quy trình sản xuất và hiệu suất của những vật liệu này vẫn là chủ đề của các nghiên cứu liên tục.

Ngày nay, polyme hóa pha khí là một công nghệ được sử dụng rộng rãi để sản xuất polyolefin, cụ thể là các quá trình pha khí tầng sôi, trong đó polyme được giới hạn trong một vùng hình trụ thẳng đứng. Thông thường, các khí phản ứng bốc ra khỏi lò phản ứng được một máy nén đẩy lên, làm lạnh và gửi trở lại, cùng với các monome hợp thành và một lượng hydro thích hợp đến đáy của tầng thông qua bộ phân phối. Sự mắc kẹt của chất rắn trong chất khí được giới hạn bởi việc định kích thước thích hợp ở phần trên của lò phản ứng, nơi vận tốc khí bị giảm. Thiết lập tốc độ dòng chảy của khí tuần hoàn để đảm bảo vận tốc trong một phạm vi thích hợp cao hơn vận tốc tầng sôi tối thiểu và thấp hơn “vận tốc vận chuyển”. Loại bỏ nhiệt của phản ứng bằng cách làm lạnh khí tuần hoàn và các thành phần xúc tác có thể được đưa liên tục vào ống polyme hóa. Thành phần của polyme có thể được kiểm soát bởi thành phần của pha khí. Tuy nhiên, các giới hạn trong quá trình tầng sôi khó kiểm soát được sự phân bố khối lượng phân tử của các polyme thu được, đặc biệt là trong việc mở rộng phân bố khối lượng phân tử, hoặc việc thu được các copolyme có các thành phần comonome khác nhau. Vì độ rộng của việc phân bố khối lượng phân tử và sự phân bố comonome có ảnh hưởng đến cả tính chất

lưu biến của polyme, và do đó, khả năng xử lý sản phẩm nóng chảy, và trên các tính chất cơ học cuối cùng của sản phẩm, nên sẽ rất hấp dẫn nếu có thể điều chỉnh cấu trúc của các polyme đã điều chế theo nhu cầu. Do đó, một trọng tâm chính của nghiên cứu và lĩnh vực là các chiến lược để có thể tác động đến thành phần của polyolefin.

WO 97/04015 đề cập đến quá trình polyme hóa pha khí của các α -olefin $\text{CH}_2 = \text{CHR}$, trong đó R là hydro hoặc gốc hydrocacbon có 1-12 nguyên tử cacbon, được thực hiện trong vùng polyme hóa liên kết thứ nhất và thứ hai, mà một hoặc nhiều α -olefin nói trên được cung cấp với sự hiện diện của chất xúc tác trong các điều kiện phản ứng và từ đó sản phẩm polyme được xả ra, trong đó các hạt polyme đang phát triển chảy qua vùng polyme hóa đầu tiên trong số các vùng polyme hóa nói trên trong điều kiện tăng sôi nhanh, rời khỏi vùng polyme hóa thứ nhất nói trên và đi vào vùng polyme hóa thứ hai trong số các vùng polyme hóa nói trên, qua đó các hạt polyme chảy ở dạng đặc dưới tác động của trọng lực, rời khỏi vùng polyme hóa thứ hai và ít nhất một phần được đưa lại vào vùng polyme hóa thứ nhất, do đó thiết lập một vòng tuần hoàn của polyme giữa hai vùng polyme hóa.

Dựa trên công nghệ được mô tả trong WO 97/04015, WO 00/02929 đề xuất quy trình trong đó cung cấp các cách thức có khả năng ngăn chặn hoàn toàn hoặc một phần hỗn hợp khí có trong ống đứng, đó là vùng polyme hóa thứ nhất, đi vào ống xả, vùng polyme hóa thứ hai, và hỗn hợp khí và/hoặc chất lỏng có thành phần khác với hỗn hợp khí có trong ống đứng được đưa vào ống xả để thu được hỗn hợp polyme trong lò phản ứng có thành phần khác nhau.

WO 2012/031986 đề xuất lò phản ứng polyme hóa pha khí có các vùng polyme hóa liên kết với nhau bao gồm ống đứng mà qua đó các hạt polyme chảy lên trong các điều kiện tăng sôi nhanh hoặc vận chuyển nhanh; và ống xả mà qua đó các hạt polyme chảy xuống dưới dạng đặc qua tác động của trọng lực, phần đáy của ống xả nói trên được kết nối với vùng ở dưới của ống đứng này bằng một bộ phận vận chuyển, bộ phận vận chuyển nói trên được thiết kế dưới dạng đường cong dốc xuống từ ống xả đến ống đứng; lò phản ứng này được cung cấp thêm một đường để tiếp liệu khí mang tại đầu vào của bộ phận vận chuyển nói trên và với lưới phân phối khí kéo dài từ đầu vào của bộ

phần vận chuyển đó theo một góc ít nhất là 50° dọc theo đường cong của bộ phận vận chuyển đó.

Mặc dù đã có sự phát triển liên tục của quy trình polyme hóa pha khí, nhưng vẫn cần thêm sự cải tiến, đặc biệt là liên quan đến việc kiểm soát sự phân bố khối lượng phân tử của polyme.

Do đó, cần phải cung cấp một thiết bị cho quy trình polyme hóa pha khí mà cho phép sản xuất các cấu trúc polyme được tạo ra riêng biệt đáp ứng các yêu cầu về sản phẩm và xử lý khẩn khe ngày nay.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế đề xuất thiết bị để thực hiện polyme hóa olefin pha khí có xúc tác bao gồm

ít nhất một vùng polyme hóa thứ nhất được điều chỉnh và sắp xếp để các hạt polyme đang phát triển chảy về phía trên trong các điều kiện tầng sôi nhanh hoặc vận chuyển nhanh và ít nhất một vùng polyme hóa thứ hai được điều chỉnh và sắp xếp để các hạt polyme đang phát triển chảy về phía dưới; và một vùng phân tách khí/rắn có dạng hình trụ; trong đó vùng polyme hóa thứ hai có phần trên được nối với vùng phân tách, phần dưới được nối với phần trên và đường cấp chất khí và/hoặc chất lỏng vào vùng polyme hóa thứ hai; vùng polyme hóa thứ nhất được nối với vùng phân tách bằng phần nối; phần dưới của vùng polyme hóa thứ hai được nối với phần dưới của vùng polyme hóa thứ nhất bằng phần nối;

trong đó tỷ lệ giữa đường kính D01 của vùng phân tách (4) với đường kính D03 của phần trên (5) của vùng polyme hóa thứ hai (2) là 1,02 đến 1,5, ưu tiên là 1,05 đến 1,4, ưu tiên hơn là 1,08 đến 1,3;

trong đó tỷ lệ giữa chiều cao H01 của vùng phân tách với đường kính D01 của vùng phân tách là 2,5 đến 4,5, ưu tiên là 2,8 đến 4,2, ưu tiên hơn là 2,9 đến 4; và

trong đó tỷ lệ giữa đường kính D03 của phần trên (5) của vùng polyme hóa thứ hai (2) với đường kính D04 của phần dưới (6) của vùng polyme hóa thứ hai (2) là 1,2 đến 2, ưu tiên là 1,3 đến 1,8, ưu tiên hơn là 1,4 đến 1,7.

Trong một số phương án, chiều cao H05 của phần trên của vùng polyme hóa thứ hai (2) là 5000 đến 10000 mm, ưu tiên là 6000 đến 8000 mm, ưu tiên hơn là 6800 đến 7200 mm.

Trong một số phương án, tỷ lệ giữa chiều cao H05 của phần trên của vùng polyme hóa thứ hai với đường kính D03 của phần trên của vùng polyme hóa thứ hai là 2 đến 4, ưu tiên là 2 đến 3,8, ưu tiên hơn là 2 đến 3,6.

Trong một số phương án, vùng phân tách và phần trên của vùng polyme hóa thứ hai được nối với nhau bằng phần nối thứ nhất có chiều cao H02, trong đó đường kính của phần nối liên tục giảm từ đường kính D01 của vùng phân tách đến đường kính D03 của phần trên của vùng polyme hóa thứ hai.

Theo một số phương án, phần trên của vùng polyme hóa thứ hai và phần dưới của vùng polyme hóa thứ hai được nối với nhau bằng phần nối thứ hai có chiều cao H06, trong đó đường kính của phần nối liên tục giảm từ đường kính D03 của phần trên của vùng polyme hóa thứ hai đến đường kính D04 của phần dưới của vùng polyme hóa thứ hai.

Trong một số phương án, góc A01 của phần nối thứ nhất nối vùng phân tách với phần trên của vùng polyme hóa thứ hai là 5 đến 25°, ưu tiên là 8 đến 20° và ưu tiên hơn là 10 đến 15°.

Trong một số phương án, góc A02 của phần nối thứ hai nối phần trên của vùng polyme hóa thứ hai với phần dưới của vùng polyme hóa thứ hai là 5 đến 25°, ưu tiên là 8 đến 20° và ưu tiên hơn là 10 đến 15°.

Trong một số phương án, chiều cao H05' tính từ đường tiếp tuyến dưới của phần trên của vùng polyme hóa thứ hai đến đầu vào của đường tiếp liệu vào vùng polyme hóa thứ hai là 2000 đến 6000 mm, ưu tiên là 2500 đến 5000 mm, ưu tiên hơn là 3000 đến 4500 mm.

Trong một số phương án, thiết bị này còn bao gồm ít nhất một trong các bộ phận sau:

- i) đường tái chế nối vùng phân tách với một hoặc nhiều điểm tái nhập vào phần nối

hoặc vào vùng polyme hóa thứ nhất;

- ii) đường tiếp liệu chất xúc tác vào vùng polyme hóa thứ nhất;
- iii) đường tiếp liệu monome vào thiết bị;
- iv) hệ thống xả để xả polyme khỏi vùng polyme hóa thứ hai.

Sáng chế còn đề xuất quy trình để thực hiện việc polyme hóa olefin pha khí có xúc tác trong thiết bị theo điểm yêu cầu bảo hộ bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 11, bao gồm việc tiếp liệu một hoặc nhiều olefin vào thiết bị, cho các olefin tiếp xúc với chất xúc tác trong các điều kiện phản ứng ở ít nhất vùng polyme hóa thứ nhất và ít nhất vùng polyme hóa thứ hai và thu gom sản phẩm polyme từ ít nhất vùng polyme hóa thứ hai, trong đó các hạt polyme đang phát triển chảy lên trên qua vùng polyme hóa thứ nhất trong điều kiện tầng sôi nhanh hoặc vận chuyển nhanh, rời khỏi vùng polyme hóa thứ nhất, đi qua vùng phân tách khí/rắn và đi vào vùng polyme hóa thứ hai nơi các hạt polyme chảy xuống dưới tác động của trọng lực, rời khỏi vùng polyme hóa thứ hai và ít nhất một phần được đưa lại vào vùng polyme hóa thứ nhất, từ đó thiết lập một vòng tuần hoàn của polyme giữa vùng polyme hóa thứ nhất và vùng polyme hóa thứ hai, trong đó vùng polyme hóa thứ hai bao gồm lớp các hạt polyme đặc.

Trong một số phương án, hỗn hợp khí có trong vùng polyme hóa thứ nhất được ngăn chặn hoàn toàn hoặc một phần, khỏi chảy xuống phần trên của vùng polyme hóa thứ hai bằng cách đưa khí hoặc chất lỏng vào vùng polyme hóa thứ hai qua đường tiếp liệu; và trong đó hỗn hợp khí có trong vùng polyme hóa thứ hai khác với hỗn hợp khí có trong vùng polyme hóa thứ nhất.

Trong một số phương án, bề mặt của lớp các hạt polyme đặc nằm ở phần trên của vùng polyme hóa thứ hai.

Trong một số phương án, hỗn hợp khí có trong vùng polyme hóa thứ nhất được ngăn cản khỏi đi vào vùng polyme hóa thứ hai bằng cách đưa khí hoặc chất lỏng vào phần trên của vùng polyme hóa thứ hai trên hoặc dưới bề mặt của lớp các hạt polyme đặc.

Trong một số phương án, polyme hóa là sự homopolyme hóa của etylen hoặc

copolyme hóa của etylen và một hoặc nhiều olefin khác được chọn từ nhóm bao gồm 1-buten, 1-hexen và 1-octen hoặc polyme hóa là sự homopolyme hóa của propylen hoặc copolyme hóa của propylen và một hoặc nhiều olefin khác được chọn từ nhóm bao gồm etylen, 1-buten và 1-hexen.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Hình 1 minh họa dưới dạng sơ đồ cho một phương án của thiết bị theo sáng chế.

Hình 2 là phần trích phóng to của phần trên cùng của vùng polyme hóa thứ hai (2) thể hiện chi tiết:

- vùng phân tách (4) có chiều cao H01 và đường kính D01;
- phần trên (5) của vùng polyme hóa thứ hai (2) có chiều cao H05 và đường kính D03;
- phần nổi thứ nhất (7a) có chiều cao H02 và góc liên kết A01; và
- phần nổi thứ hai (7b) có chiều cao H06 và góc liên kết A02.

Mô tả chi tiết sáng chế

Trong quy trình của sáng chế, các tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng bằng cách điều chỉnh thiết kế của các thiết bị để thực hiện polyme hóa olefin pha khí có xúc tác gồm vùng polyme hóa thứ nhất trong đó các hạt polyme đang phát triển chảy về phía trên trong các điều kiện tầng sôi nhanh hoặc vận chuyển nhanh và gồm vùng polyme hóa thứ hai trong đó các hạt polyme đang phát triển chảy về phía dưới, tức là bằng cách điều chỉnh thiết kế của các lò phản ứng tuần hoàn đa vùng (multizone circulation reactor - MZCR) và đặc biệt chú ý đến các tỷ lệ hình học giữa các phần khác nhau của các thiết bị, thì có thể cải thiện hơn nữa hiệu quả sản xuất của quy trình polyme hóa và cụ thể là cải thiện hơn nữa việc kiểm soát phân bố khối lượng phân tử và phân bố comonome của các polyolefin thu được.

Theo đó sáng chế đề xuất thiết bị để thực hiện polyme hóa olefin pha khí có xúc tác gồm ít nhất vùng polyme hóa thứ nhất (1) có dạng hình trụ được điều chỉnh và sắp xếp để các hạt polyme đang phát triển chảy về phía trên trong các điều kiện tầng sôi nhanh hoặc vận chuyển nhanh và ít nhất một vùng polyme hóa thứ hai (2) được điều

chỉnh và sắp xếp để các hạt polyme đang phát triển chảy về phía dưới; và một vùng phân tách khí/rắn (4); trong đó vùng polyme hóa thứ hai (2) có phần trên (5) được nối với vùng phân tách (4), phần dưới (6) được nối với phần trên (5) và đường (13) để tiếp liệu chất khí và/hoặc chất lỏng vào vùng polyme hóa thứ hai (2); vùng polyme hóa thứ nhất (1) được nối với vùng phân tách (4) bằng một phần nối (3); phần dưới (6) của vùng polyme hóa thứ hai (2) được nối với phần dưới của vùng polyme hóa thứ nhất (1) bằng phần nối (9); trong đó tỷ lệ giữa chiều cao H01 của vùng phân tách (4) với đường kính D01 của vùng phân tách (4) là 2,5 đến 4,5, ưu tiên là 2,8 đến 4,2, ưu tiên hơn là 2,9 đến 4.

Các olefin được polyme hóa trong thiết bị của sáng chế đặc biệt là các 1-olefin, hay hydrocarbon có liên kết đôi cuối, nhưng không giới hạn ở đó. Ưu tiên các hợp chất olefin không cực. Các 1-olefin được ưu tiên cụ thể là các C₂-C₁₂-1-anken mạch thẳng hoặc mạch nhánh, cụ thể các C₂-C₁₀-1-anken mạch thẳng như etylen, propylen, 1-buten, 1-penten, 1-hexen, 1-hepten, 1-octen, 1-decen hoặc các C₂-C₁₀-1-anken mạch nhánh như 4-metyl-1-penten, các dien liên hợp hoặc không liên hợp như 1,3-butadien, 1,4-hexadien hoặc 1,7-octadien. Cũng có thể polyme hóa các hỗn hợp của các 1-olefin khác nhau. Các olefin thích hợp cũng bao gồm các olefin trong đó liên kết đôi là một phần của cấu trúc mạch vòng có một hoặc nhiều hệ vòng. Ví dụ như xyclopenten, norbornen, tetraoxyclododecen hoặc metylnorbornen hoặc các dien như 5-etyliden-2-norbornen, norbornadien hoặc etylnorbornadien. Cũng có thể polyme hóa các hỗn hợp của hai hay nhiều olefin.

Các thiết bị của sáng chế có thể được sử dụng cho quy trình homopolyme hóa hoặc copolyme hóa etylen hoặc propylen và cụ thể các thiết bị phù hợp với quy trình homopolyme hóa hoặc copolyme hóa etylen. Các comonome ưu tiên trong polyme hóa propylen lên đến 40% khối lượng của etylen, 1-buten và/hoặc 1-hexen, ưu tiên từ 0,5 % khối lượng đến 35 % khối lượng của etylen, 1-buten và/hoặc 1-hexen. Đối với các comonome trong polyme hóa etylen, ưu tiên là sử dụng đến 20 % khối lượng, ưu tiên hơn từ 0,01 % khối lượng đến 15 % khối lượng và đặc biệt từ 0,05 % khối lượng đến 12 % khối lượng của C₃-C₈-1-anken, cụ thể là 1-buten, 1-penten, 1-hexen và/hoặc 1-octen. Đặc biệt ưu tiên là quy trình polymer hóa mà trong đó etylen được copolyme

hóa với từ 0,1 % khối lượng đến 12 % khối lượng của 1-hexen và/hoặc 1-buten.

Việc giữ tỷ lệ giữa chiều cao H01 của vùng phân tách (4) và đường kính D01 của vùng phân tách (4) trong khoảng yêu cầu cho phép phân tách hiệu quả hỗn hợp khí/rắn được đưa vào vùng phân tách (4) từ vùng polyme hóa thứ nhất (1). Thêm nữa, đã phát hiện ra rằng bằng cách đảm bảo vùng phân tách (4) có đủ chiều cao và đường kính, được thể hiện qua tỷ lệ H01/D01, có thể tránh hoặc giảm thiểu một cách hợp lý polyme kết chuyển trong phần khí rời vùng phân tách (4), kể cả trong các trường hợp mức độ polyme trong vùng polyme hóa thứ hai (2) đặc biệt cao.

Khái niệm về lò phản ứng tuần hoàn đa vùng phụ thuộc vào việc cung cấp nhiều vùng phản ứng có các điều kiện phản ứng khác nhau. Vì việc polyme hóa được thực hiện theo quy trình tuần hoàn, nên việc phân tách các hỗn hợp khí xuất hiện trong vùng polyme hóa thứ nhất (1) và vùng polyme hóa thứ hai (2) đóng vai trò tối quan trọng để đảm bảo một quy trình hiệu quả và phân bố rộng khối lượng phân tử. Trong quy trình của sáng chế, đã phát hiện ra rằng có thể kết hợp cả nhu cầu hạn chế polyme kết chuyển trong phần khí rời vùng phân tách (4) và việc phân tách khí của vùng polyme hóa (1) khỏi khí của vùng polyme hóa (2) bằng cách điều chỉnh đường kính D01 của vùng phân tách (4) và đường kính D03 của phần trên (5) của vùng polyme hóa thứ hai (2). Theo một phương án được ưu tiên, tỷ lệ D01/D03 giữa đường kính D01 của vùng phân tách (4) và đường kính D03 của phần trên (5) của vùng polyme hóa thứ hai (2) do đó sẽ là 1,02 đến 1,5, ưu tiên là 1,05 đến 1,4, đặc biệt ưu tiên là 1,08 đến 1,3. Việc giữ tỷ lệ giữa đường kính D01 của vùng phân tách (4) và đường kính D03 của phần trên (5) của vùng polyme hóa thứ hai (2) trong giới hạn yêu cầu cũng cho phép phân tách khí/rắn hiệu quả trong vùng phân tách (4) như việc đảm bảo phân tách hỗn hợp khí xuất hiện trong vùng polyme hóa thứ nhất (1) khỏi khí trong vùng polyme hóa thứ hai (2).

Độc lập với khả năng polyme hóa của các thiết bị, chiều cao H05 của phần trên (5) của vùng polyme hóa thứ hai (2) ưu tiên là 5000 đến 10000 mm, ưu tiên hơn là 6000 đến 8000 mm, và cụ thể là 6800 đến 7200 mm. Đã phát hiện ra rằng việc chiều cao của phần trên (5) của vùng polyme hóa thứ hai (2) nằm trong khoảng yêu cầu đã đảm bảo đủ thời gian lưu của bột cho việc phân tách khí thích hợp và đủ không gian cho kiểm

soát và thay đổi mức độ đồng thời mà không ảnh hưởng đến hiệu quả của vùng phân tách khí/rắn (4).

Cũng đã phát hiện thêm rằng có thể tối thiểu hóa nguy cơ tràn của phần trên (5) của vùng polyme hóa thứ hai (2), mà điều này sẽ ảnh hưởng tiêu cực đến hiệu quả phân tách của vùng phân tách (4), bằng cách không những đảm bảo phần trên (5) của vùng polyme thứ hai (2) có đủ chiều cao mà còn đảm bảo cả phần trên (5) của vùng polyme thứ hai (2) có đường kính D03 đủ lớn. Trong một phương án ưu tiên, tỷ lệ H05/D03 giữa chiều cao H05 của phần trên (5) của vùng polyme hóa thứ hai (2) và đường kính D03 của phần trên (5) này là 2 đến 4, ưu tiên là 2 đến 3,8, ưu tiên hơn là 2 đến 3,6.

Một trong những đặc điểm của công nghệ MZCR là khả năng phân tách hiệu quả các hỗn hợp khí xuất hiện trong các vùng polyme hóa khác nhau. Vì thế, rất nhiều công sức đã được dồn vào việc tăng hiệu quả của việc phân tách này. Hiện đã phát hiện ra rằng thậm chí có thể tăng cường hơn nữa sự phân tách hỗn hợp khí xuất hiện trong vùng polyme hóa thứ nhất (1) và hỗn hợp khí xuất hiện trong vùng polyme hóa thứ hai (2) bằng cách điều chỉnh thiết kế của vùng polyme hóa thứ hai (2). Trong một phương án ưu tiên của sáng chế, tỷ lệ D03/D04 giữa đường kính D03 của phần trên (5) của vùng polyme hóa thứ hai (2) và đường kính D04 của phần dưới (6) của vùng polyme hóa thứ hai (2) là 1,2 đến 2, ưu tiên là 1,3 đến 1,8, ưu tiên hơn là 1,4 đến 1,7. Bằng cách này, có thể duy trì vận tốc của chất rắn trong phần trên (5) của vùng polyme hóa thứ hai (2), tại đây khí và/hoặc chất lỏng hàng rào được đưa vào, ở mức thấp hơn so với mức ở phần dưới (6) của vùng polyme hóa thứ hai (2), tránh xảy ra tầng sôi mà có thể ngăn cản hàng rào phát huy hiệu quả.

Trong các phương án ưu tiên của sáng chế, vùng phân tách (4) có dạng một hình trụ, nghĩa là đường kính D01 của vùng phân tách (4) bất biến theo toàn bộ chiều cao H01 của vùng phân tách (4) và/hoặc phần trên (5) của vùng polyme hóa thứ hai (2) có dạng một hình trụ, nghĩa là đường kính D03 của phần trên (5) của vùng polyme hóa thứ hai (2) bất biến theo toàn bộ chiều cao H05 của phần trên (5) của vùng polyme hóa thứ hai (2). Đường kính bất biến trong phạm vi ý nghĩa của sáng chế được hiểu rằng đường kính tương ứng lệch khỏi giá trị cho trước ít hơn là 5%, ưu tiên là ít hơn 2%, ưu tiên hơn

là ít hơn 0,5% và đặc biệt là ít hơn 0,1%.

Như mô tả trên đây, có thể tăng cường hơn nữa hiệu quả phân tách các hỗn hợp khí của những vùng polyme hóa khác nhau bằng cách điều chỉnh thiết kế của vùng polyme hóa thứ hai (2). Trong một phương án ưu tiên, vùng phân tách (4) và phần trên (5) của vùng polyme hóa thứ hai (2) theo đó được nối bằng phần nối thứ nhất (7a) có chiều cao H02 mà trong đó đường kính của phần nối (7a) liên tục giảm từ đường kính D01 của vùng phân tách (4) đến đường kính D03 của phần trên (5) của vùng polyme hóa thứ hai (2), ưu tiên trên toàn bộ chiều cao H02 của phần nối (7a). Phần trên (5) của vùng polyme hóa thứ hai (2) và phần dưới (6) của vùng polyme hóa thứ hai được ưu tiên nối với nhau bằng một phần nối thứ hai (7b) có chiều cao H06 mà trong đó đường kính của phần nối (7b) liên tục giảm từ đường kính D03 của phần trên (5) của vùng polyme hóa thứ hai (2) đến đường kính D04 của phần dưới (6) của vùng polyme hóa thứ hai (2), ưu tiên trên toàn bộ chiều cao H06 của phần nối thứ hai (7b).

Vì sự giảm đường kính, phần nối thứ nhất (7a) and phần nối thứ hai (7b) của vùng polyme hóa thứ hai (2) đều có hình nón và/hoặc hình nón cụt. Góc A01 của phần nối hình nón (cụt) thứ nhất (7a) ưu tiên là 5 đến 25°, ưu tiên hơn là 8 đến 20° và cụ thể là 10 đến 15°. Góc A02 của phần nối hình nón (cụt) thứ hai (7b) ưu tiên là 5 đến 25°, ưu tiên hơn là 8 đến 20° và cụ thể là 10 đến 15°. Đã phát hiện ra rằng có thể đảm bảo sự chảy xuống mượt mà của polyme qua vùng polyme hóa thứ hai (2) khi các góc A01 và A02 được giữ trong giới hạn đặt ra và có thể giảm đáng kể bột polyme ứ đọng, thường dẫn đến hình thành khối.

Trong công nghệ MZCR, sự phân tách của nhiều vùng phản ứng đạt được bằng cách đưa vào chất khí hoặc chất lỏng hàng rào để ngăn hỗn hợp khí của vùng phản ứng này đi sang vùng phản ứng khác. Trong quy trình của sáng chế, đã phát hiện ra rằng có thể cải thiện hiệu quả phân tách bằng cách đảm bảo khoảng cách nhất định giữa lõi vào của đường tiếp liệu để đưa khí và/hoặc chất lỏng hàng rào vào vùng polyme hóa thứ hai (2) và đường tiếp tuyến dưới của phần trên (5) của vùng polyme hóa thứ hai (2). Do đó, trong một phương án ưu tiên, khoảng cách H05' từ đường tiếp tuyến dưới của phần trên (5) của vùng polyme hóa thứ hai (2) của thiết bị theo sáng chế đến lõi vào của đường

tiếp liệu (13) để đưa khí và/hoặc chất lỏng vào vùng polyme hóa thứ hai (2) là 2.000 đến 6.000 mm, ưu tiên là 2.500 đến 5.000 mm, ưu tiên hơn là 3.000 đến 4.500 mm.

Để đảm bảo quy trình polyme hóa trơn tru và hiệu quả, thiết bị theo sáng chế tốt hơn là còn bao gồm ít nhất một trong các bộ phận sau:

- i) đường tái chế (8) kết nối vùng phân tách (4) với một hoặc nhiều điểm tái nhập vào phần nối (9) và/hoặc vào vùng polyme hóa thứ nhất (1), ưu tiên là được trang bị bộ trao đổi nhiệt (14) và một thiết bị nén (15);
- ii) đường (10) để tiếp liệu chất xúc tác vào vùng polyme hóa thứ nhất (1);
- iii) đường (11) để tiếp liệu monome vào thiết bị;
- iv) hệ thống xả (12) để xả polyme khỏi vùng polyme hóa thứ hai (2).

Người có trình độ trung bình trong lĩnh vực này phải biết rằng ít nhất vùng polyme hóa thứ nhất (1) và ít nhất vùng polyme hóa thứ hai (2) của thiết bị theo sáng chế có thể được kết nối theo những cách khác nhau và có thể có nhiều hơn hai vùng polyme hóa được sử dụng mà không đi chệch khỏi tinh thần của sáng chế. Ví dụ, các cấu trúc và sự kết hợp phù hợp được mô tả trong WO 00/02929 và WO 97/04015.

Sáng chế còn đề xuất quy trình để thực hiện việc polyme hóa olefin pha khí có xúc tác trong thiết bị theo sáng chế. Quy trình này bao gồm các bước tiếp liệu một hoặc nhiều olefin vào thiết bị, cho các olefin tiếp xúc với chất xúc tác trong các điều kiện phản ứng trong ít nhất vùng polyme hóa thứ nhất (1) và ít nhất vùng polyme hóa thứ hai (2) và thu gom sản phẩm polyme từ ít nhất vùng polyme hóa thứ hai (2), trong đó các hạt polyme đang phát triển chảy lên trên qua vùng polyme hóa thứ nhất (1) trong các điều kiện tầng sôi nhanh hoặc vận chuyển nhanh, rời khỏi vùng polyme hóa thứ nhất (1), đi qua vùng phân tách khí/rắn (4) và đi vào vùng polyme hóa thứ hai (2) nơi các hạt polyme chảy xuống dưới tác động của trọng lực, rời khỏi vùng polyme hóa thứ hai (2) và ít nhất một phần được đưa lại vào vùng polyme hóa thứ nhất (1), từ đó thiết lập vòng tuần hoàn của polyme giữa vùng polyme hóa thứ nhất (1) và vùng polyme hóa thứ hai (2), trong đó vùng polyme hóa thứ hai (2) bao gồm lớp các hạt polyme đặc.

Theo các phương án được ưu tiên của sáng chế, bề mặt của tầng hạt polyme đặc

nằm ở phần trên (5) của vùng polyme hóa thứ hai (2).

Để mở rộng sự phân bố khối lượng phân tử của các polyolefin thu được hoặc để thu được các copolyme có phân bố comonome khác nhau, các vùng polyme hóa khác nhau được thiết lập bằng cách ngăn không cho hỗn hợp khí có trong vùng polyme hóa thứ nhất (1) đi vào vùng polyme hóa thứ hai (2). Do đó, theo phương án được ưu tiên, hỗn hợp khí có trong vùng polyme hóa thứ nhất (1) được ngăn chặn hoàn toàn hoặc một phần, khỏi chảy xuống phần trên (5) của vùng polyme hóa thứ hai (2) bằng cách đưa khí và/hoặc chất lỏng hàng rào vào vùng polyme hóa thứ hai (2) qua đường tiếp liệu (13); và trong đó hỗn hợp khí có trong vùng polyme hóa thứ hai (2) khác với hỗn hợp khí có trong vùng polyme hóa thứ nhất (1).

Theo phương án được ưu tiên đặc biệt, hỗn hợp khí có trong vùng polyme hóa thứ nhất (1) được ngăn cản đi vào vùng polyme hóa thứ hai (2) bằng cách đưa khí hoặc chất lỏng vào phần trên (5) của vùng polyme hóa thứ hai (2) trên hoặc dưới bề mặt của lớp các hạt polyme đặc.

Sáng chế được giải thích chi tiết hơn bằng các hình vẽ sau đây mà không được hiểu là giới hạn phạm vi và tinh thần của sáng chế.

Danh sách các ký hiệu tham khảo:

- 1 vùng polyme hóa thứ nhất
- 2 vùng polyme hóa thứ hai
- 3 phần nối
- 4 vùng phân tách
- 5 phần trên của vùng polyme hóa thứ hai
- 6 phần dưới của vùng polyme hóa thứ hai
- 7a phần nối thứ nhất nối vùng phân tách và phần trên của vùng polyme hóa thứ hai
- 7b phần nối thứ hai nối phần trên và phần dưới của vùng polyme hóa thứ hai
- 8 đường tái chế

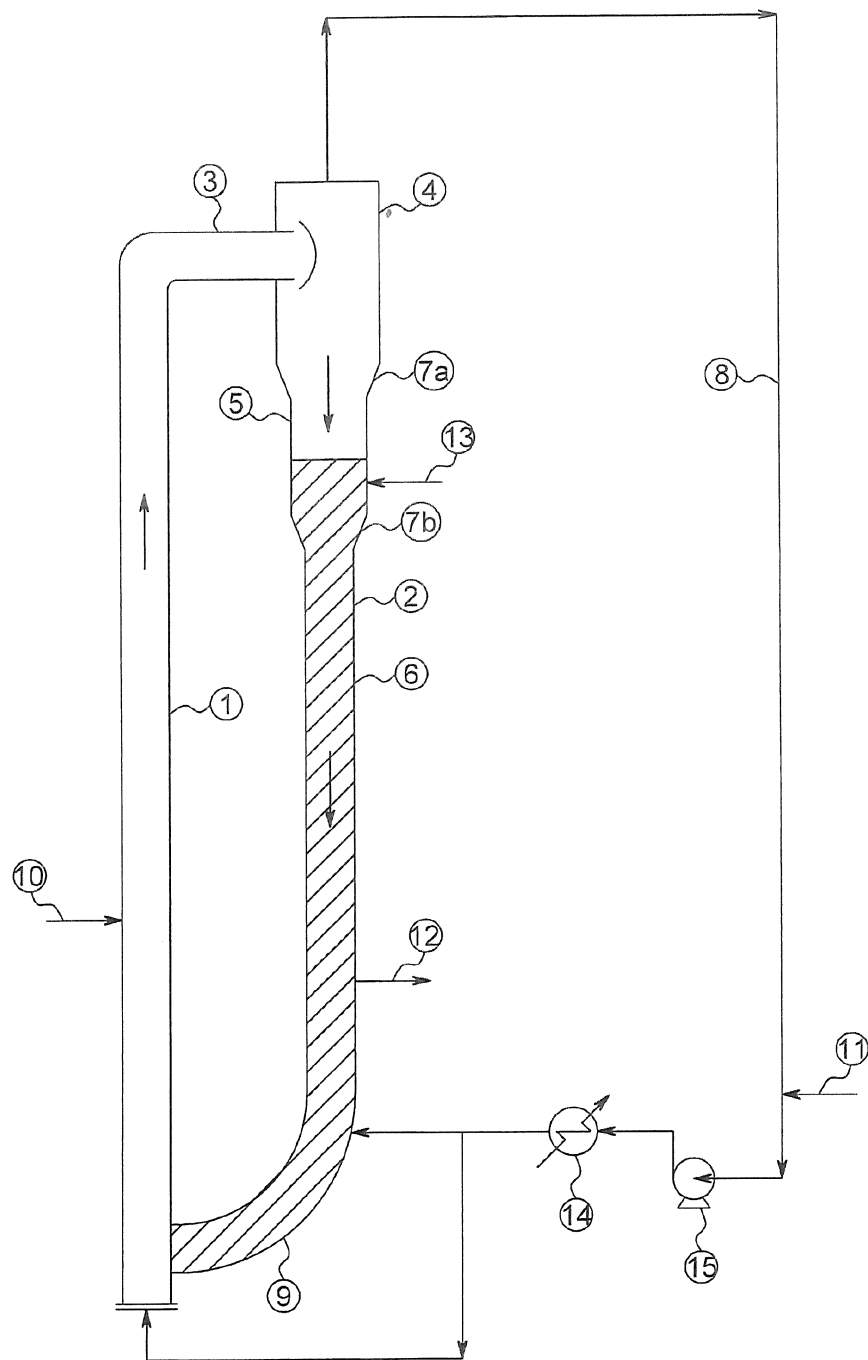
- 9 phần nối
- 10 đường tiếp liệu chất xúc tác
- 11 đường tiếp liệu monome
- 12 hệ thống xả polyme
- 13 đường tiếp liệu khí/chất lỏng hàng rào
- 14 bộ trao đổi nhiệt
- 15 thiết bị nén

YÊU CẦU BẢO HỘ

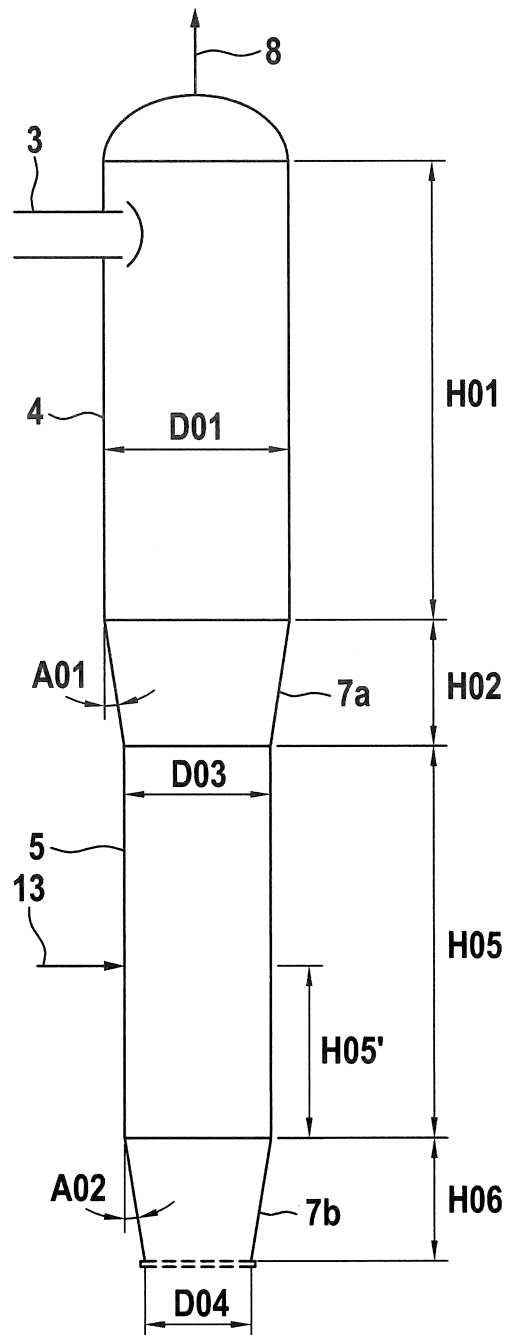
1. Thiết bị để thực hiện polyme hóa olefin pha khí có xúc tác bao gồm ít nhất một vùng polyme hóa thứ nhất (1) được điều chỉnh và sắp xếp để các hạt polyme đang phát triển chảy về phía trên trong các điều kiện tăng sôi nhanh hoặc vận chuyển nhanh và ít nhất một vùng polyme hóa thứ hai (2) được điều chỉnh và sắp xếp để các hạt polyme đang phát triển chảy về phía dưới; và vùng phân tách khí/rắn (4) có dạng hình trụ; trong đó vùng polyme hóa thứ hai (2) có phần trên (5) được nối với vùng phân tách (4), phần dưới (6) được nối với phần trên (5) và đường (13) để tiếp liệu khí và/hoặc chất lỏng vào vùng polyme hóa thứ hai (2); vùng polyme hóa thứ nhất (1) được nối với vùng phân tách (4) bằng phần nối (3); phần dưới (6) của vùng polyme hóa thứ hai (2) được nối với phần dưới của vùng polyme hóa thứ nhất (1) bằng phần nối (9);
trong đó tỷ lệ $D01/D03$ giữa đường kính $D01$ của vùng phân tách (4) với đường kính $D03$ của phần trên (5) của vùng polyme hóa thứ hai (2) là 1,02 đến 1,5;
trong đó tỷ lệ $H01/D01$ giữa chiều cao $H01$ của vùng phân tách (4) với đường kính $D01$ của vùng phân tách (4) là 2,5 đến 4,5; và
trong đó tỷ lệ $D03/D04$ giữa đường kính $D03$ của phần trên (5) của vùng polyme hóa thứ hai (2) với đường kính $D04$ của phần dưới (6) của vùng polyme hóa thứ hai (2) là 1,2 đến 2;
trong đó vùng phân tách (4) và phần trên (5) của vùng polyme hóa thứ hai (2) được nối với nhau bằng phần nối thứ nhất (7a) có chiều cao $H02$, trong đó đường kính của phần nối (7a) liên tục giảm từ đường kính $D01$ của vùng phân tách (4) đến đường kính $D03$ của phần trên (5) của vùng polyme hóa thứ hai (2); và
trong đó phần trên (5) của vùng polyme hóa thứ hai (2) và phần dưới (6) của vùng polyme hóa thứ hai được nối bằng phần nối thứ hai (7b) có chiều cao $H06$, trong đó đường kính của phần nối (7b) liên tục giảm từ đường kính $D03$ của phần trên (5) của vùng polyme hóa thứ hai (2) đến đường kính $D04$ của phần dưới (6) của vùng polyme hóa thứ hai (2).

2. Thiết bị theo điểm 1, trong đó tỷ lệ H05/D03 giữa chiều cao H05 của phần trên (5) của vùng polyme hóa thứ hai (2) với đường kính D03 của phần trên (5) của vùng polyme hóa thứ hai (2) là 2 đến 4.
3. Thiết bị theo điểm bất kỳ trong số các điểm trên, trong đó góc A01 của phần nổi thứ nhất (7a) nổi vùng phân tách (4) với phần trên (5) của vùng polyme hóa thứ hai (2) là 5° đến 25° .
4. Thiết bị theo điểm bất kỳ trong số các điểm trên, trong đó góc A02 của phần nổi thứ hai (7b) nổi phần trên (5) của vùng polyme hóa thứ hai (2) với phần dưới (6) của vùng polyme hóa thứ hai (2) là 5° đến 25° .
5. Quy trình để thực hiện polyme hóa olefin pha khí có xúc tác trong thiết bị theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, bao gồm việc tiếp liệu một hoặc nhiều olefin vào thiết bị, cho các olefin tiếp xúc với chất xúc tác trong các điều kiện phản ứng trong ít nhất vùng polyme hóa thứ nhất (1) và ít nhất vùng polyme hóa thứ hai (2) và thu gom sản phẩm polyme từ ít nhất vùng polyme hóa thứ hai (2), trong đó các hạt polyme đang phát triển chảy lên trên qua vùng polyme hóa thứ nhất (1) trong các điều kiện tăng sôi nhanh hoặc vận chuyển nhanh, rời khỏi vùng polyme hóa thứ nhất (1), đi qua vùng phân tách khí/rắn (4) và đi vào vùng polyme hóa thứ hai (2) tại đó các hạt polyme chảy xuống dưới tác động của trọng lực, rời khỏi vùng polyme hóa thứ hai (2) và ít nhất một phần được đưa lại vào vùng polyme hóa thứ nhất (1), từ đó thiết lập vòng tuần hoàn của polyme giữa vùng polyme hóa thứ nhất (1) và vùng polyme hóa thứ hai (2), trong đó vùng polyme hóa thứ hai (2) bao gồm lớp các hạt polyme đặc.
6. Quy trình theo điểm 5, trong đó polyme hóa là sự homopolyme hóa của etylen hoặc copolyme hóa của etylen và một hoặc nhiều olefin khác được chọn từ nhóm bao gồm 1-buten, 1-hexen và 1-octen hoặc polyme hóa là sự homopolyme hóa của propylen hoặc copolyme hóa của propylen và một hoặc nhiều olefin khác được chọn từ nhóm bao gồm etylen, 1-buten và 1-hexen.

1/2

**Hình 1**

2/2



Hình 2