



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

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

(11)



1-0024569

(51)⁷ C08F 10/06

(13) B

(21) 1-2013-04048

(22) 14/06/2012

(86) PCT/US2012/042459 14/06/2012

(87) WO2013/003062 03/01/2013

(30) 13-172,969 30/06/2011 US

(45) 27/07/2020 388

(43) 26/05/2014 314A

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

7500 Grace Drive, Columbia, Maryland 21044 U.S.A.

(72) CAI Ping (US); VAN EGMOND Jan W. (US); FEDEC Matthew J. (US); GOAD Jeffrey D (US); BRADY Robert C. (US); CHEN Linfeng (US).

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

(54) QUY TRÌNH TRÙNG HỢP ĐỂ TẠO RA POLYPROPYLEN HOẶC COPOLYME PROPYLEN

(57) Sáng chế đề cập đến quy trình trùng hợp olefin trong pha khí có mật độ thể tích của tầng polyme tương đối cao, cụ thể là quy trình trùng hợp để tạo ra polypropylen hoặc copolyme propylen (có 2 đến 8 nguyên tử cacbon). Việc cải tiến này bao gồm việc dùng hỗn hợp chất cho điện tử bên ngoài khi trùng hợp propylen trong thiết bị phản ứng pha khí có tầng polyme có mật độ thể tích lớn hơn 128kg/m³, tùy ý cùng với một hoặc nhiều comonome, trong đó hệ hỗn hợp chất cho điện tử bên ngoài bao gồm ít nhất một chất cho điện tử bên ngoài thứ nhất và một chất cho điện tử bên ngoài thứ hai, và trong đó chất cho điện tử bên ngoài thứ nhất là hợp chất carboxylat.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến việc cải tiến quy trình trùng hợp olefin trong pha khí có mật độ thể tích của tầng polyme tương đối cao. Việc cải tiến này bao gồm việc sử dụng hệ hỗn hợp chất cho điện tử bên ngoài.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Nhu cầu về sản phẩm homopolyme và copolyme polypropylen đã dẫn đến việc đẩy mạnh các quy trình sản xuất tiên tiến có các tính năng độc đáo. Quy trình trùng hợp trong pha khí đã được ghi nhận là có hiệu quả kinh tế nhất trong việc sản xuất homopolyme polypropylen, copolyme ngẫu nhiên và copolyme bền va đập. Trong các quy trình này, thiết bị phản ứng trùng hợp chứa hỗn hợp của tầng rắn gồm các hạt polyme và pha khí bao gồm monome, comonome propylen và hydro. Không giống như các quy trình trùng hợp pha huyền phù, các quy trình trùng hợp pha khí không đòi hỏi việc tách rắn-lỏng hoặc tách sản phẩm-chất xúc tác. Đặc điểm này cho phép các quy trình trùng hợp pha khí dễ vận hành hơn và kinh tế hơn.

Các vấn đề về vận hành có thể xảy ra trong các thiết bị phản ứng trùng hợp trong pha khí nếu quy trình này không được kiểm soát một cách thích hợp. Ví dụ, các kết tụ polyme hoặc thậm chí là các tầng polyme có thể tạo ra và/hoặc các bề mặt bình phản ứng có thể bị đóng cấu. Các vấn đề này thường là do sự loại bỏ nhiệt không thỏa đáng và/hoặc lực hút tĩnh điện mạnh. Khi nhiệt của phản ứng không được rút ra một cách nhanh chóng, các hạt polyme sẽ tích nhiệt tới nhiệt độ bề mặt cao hơn nhiệt độ chảy mềm hoặc thậm chí là cao hơn nhiệt độ nóng chảy của polyme. Các vấn đề về việc vận hành như vậy có thể dẫn đến buộc phải dừng thiết bị phản ứng để làm sạch, dẫn đến tổn thất về mặt tài chính.

Trong các thiết bị phản ứng có mật độ thể tích của tầng polyme tương đối cao, thường là có nhiều vị trí chất xúc tác hoạt động (các vị trí mà ở đó phản ứng trùng hợp xảy ra) trong khối tầng đơn vị và có nhiều nhiệt phản ứng hơn được tạo ra trong khối tầng đơn vị này. Hơn nữa, mật độ thể tích của tầng polyme tương đối cao thường là liên quan tới, hoặc là do, vận tốc khí tương đối thấp, và dẫn đến khả năng loại bỏ nhiệt bởi

pha khí tương đối thấp. Điều này làm tăng thêm khả năng kết tụ hạt. Thuật ngữ “mật độ thể tích của tầng” dùng để chỉ khối lượng của các chất rắn trong thể tích đơn vị của tầng khí-rắn trong thiết bị phản ứng. Thuật ngữ này tương đương với thuật ngữ “mật độ thể tích của tầng sôi (còn được gọi là “FBD”)” khi thiết bị phản ứng pha khí là thiết bị phản ứng loại tầng sôi. Cho mục đích sáng chế, khi mở rộng khái niệm này cho các thiết bị phản ứng pha khí không thuộc loại tầng sôi theo sáng chế, như các thiết bị phản ứng pha khí tầng polyme được khuấy bằng khuấy cơ học có tốc độ khí nhỏ hơn vận tốc tầng sôi tối thiểu, thì cả hai thuật ngữ này đều được sử dụng để chỉ khối lượng chất rắn trên thể tích đơn vị của hệ khí rắn.

Các giải pháp trước đây để giải quyết các vấn đề kết tụ nêu trên bao gồm, ví dụ, các thiết bị phản ứng pha khí tầng polyme được khuấy bằng các máy khuấy cơ học nằm theo phương thẳng đứng (ví dụ, US 3,639,377) hoặc theo phương nằm ngang (ví dụ, US 4,101,289). Tuy nhiên, các tầng polyme được khuấy bằng khuấy cơ học không phải lúc nào cũng giải quyết được vấn đề kết tụ, và chính máy khuấy cơ học có thể tạo ra bề mặt khác để đóng cáu. Sự hình thành “vón cục” trong các thiết bị phản ứng pha khí tầng polyme được khuấy bằng khuấy cơ học đã được công bố, như CN 101241023, và ấn phẩm: CISEC Journal, Vol. 60, No.3, pp. 585-592. Trong ấn phẩm này, đã nêu rằng "trong thiết bị phản ứng polypropylen kiểu tầng được khuấy nằm ngang, vón cục là một trở ngại nghiêm trọng đến việc vận hành ổn định lâu dài và chất lượng sản phẩm của thiết bị phản ứng này". Các tác giả cũng đề cập tới thiết bị phản ứng pha khí tầng polyme có khuấy của Ineos' Innovene and Chisso/JPP's Horizone Polypropylene Processes. Các thiết bị này được xem là các thiết bị phản ứng có mật độ thể tích của tầng polyme tương đối cao, so với các thiết bị phản ứng kiểu tầng sôi, pha khí thường được vận hành sử dụng các tốc độ tương đối cao, như các thiết bị phản ứng của UNIPOL™ Polypropylene Process.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Do đó, sự kết tụ hạt trong các thiết bị phản ứng trùng hợp trong pha khí có mật độ thể tích của tầng polyme cao có thể là một vấn đề vận hành cụ thể, và có nhu cầu phát triển một giải pháp cho vấn đề này. Sáng chế đề xuất một giải pháp để áp dụng, chi phí tương đối thấp và vận hành không phức tạp cho vấn đề này mà không cần phải thay đổi đáng kể về thiết bị quy trình hoặc các điều kiện vận hành. Sáng chế đề xuất sự cải

tiến cho quy trình trùng hợp trong pha khí có mật độ thể tích của tầng polyme lớn hơn 128kg/m^3 . Sự cải tiến này bao gồm việc sử dụng hệ hỗn hợp chất cho điện tử bên ngoài chứa ít nhất một chất giới hạn hoạt tính và ít nhất một chất kiểm soát độ chọn lọc.

Mô tả chi tiết sáng chế

Tất cả các trích dẫn tới bảng hệ thống tuần hoàn của các nguyên tố được nêu ra trong bản mô tả là nhằm nói tới bảng hệ thống tuần hoàn của các nguyên tố, được công bố và giữ bản quyền bởi CRC Press, Inc., 2003. Ngoài ra, các trích dẫn bất kỳ tới nhóm hoặc các nhóm sẽ để chỉ cho một nhóm hoặc các nhóm nằm trong bảng hệ thống tuần hoàn của các nguyên tố này sử dụng hệ thống IUPAC để đánh số cho các nhóm. Trừ khi có chỉ dẫn khác được chỉ ra cụ thể, sự ngầm định từ bản mô tả, hoặc theo thông lệ trong lĩnh vực kỹ thuật này, tất cả các phần và phần trăm đều được đưa ra trên cơ sở khối lượng. Nhằm mục đích thực hiện các patent ở Hoa Kỳ, nội dung của các patent, các đơn yêu cầu cấp patent, hoặc các công bố được trích dẫn trong bản mô tả được kết hợp bằng cách trích dẫn tới toàn bộ nội dung của chúng (hoặc tài liệu tương đương của nó ở Hoa Kỳ cũng được kết hợp bằng cách viện dẫn), đặc biệt là đối với phần mô tả các kỹ thuật tổng hợp, các định nghĩa (tới mức độ không trái ngược với các định nghĩa bất kỳ được đưa ra trong bản mô tả) và hiểu biết chung trong lĩnh vực kỹ thuật này.

Thuật ngữ “bao gồm” và các thuật ngữ tương tự không được dùng để loại trừ sự có mặt của thành phần, bước hoặc quy trình bổ sung bất kỳ, giống hoặc không giống như được mô tả trong bản mô tả này. Để tránh bất kỳ sự nghi ngờ nào, tất cả các hỗn hợp chất được mô tả trong bản mô tả thông qua việc sử dụng thuật ngữ “bao gồm” có thể chứa chất phụ gia, chất hỗ trợ, hoặc hợp chất bất kỳ hoặc là polyme hoặc loại khác, trừ khi có chỉ dẫn khác được chỉ ra cụ thể. Trái lại, thuật ngữ, “về cơ bản chỉ bao gồm” loại trừ ra khỏi phạm vi của bản mô tả thành phần, bước hoặc quy trình bất kỳ khác được thêm vào, ngoại trừ các thành phần, bước hoặc quy trình không đóng vai trò chủ yếu tới khả năng vận hành. Thuật ngữ “chỉ bao gồm” loại trừ thành phần, bước hoặc quy trình bất kỳ không được nêu hoặc liệt kê cụ thể. Thuật ngữ “hoặc”, trừ khi có chỉ dẫn khác được chỉ ra cụ thể, dùng để chỉ các thành phần được liệt kê riêng biệt cũng như sự kết hợp bất kỳ của chúng.

Sáng chế mô tả việc sử dụng hỗn hợp chất xúc tác bao gồm hỗn hợp chất siêu xúc tác, chất đồng xúc tác và hệ hỗn hợp chất cho điện tử bên ngoài (M-EED) chứa ít

nhất một chất giới hạn hoạt tính (ALA) và ít nhất một chất kiểm soát độ chọn lọc (SCA). Hỗn hợp chất siêu xúc tác của hỗn hợp chất xúc tác theo sáng chế có thể là hỗn hợp chất siêu xúc tác Ziegler-Natta. Chất siêu xúc tác Ziegler-Natta bất kỳ có thể được sử dụng trong hỗn hợp chất xúc tác theo sáng chế như thường đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này. Theo một phương án, hỗn hợp chất xúc tác siêu Ziegler-Natta chứa titan clorua, magie clorua, và tùy ý chất cho điện tử bên trong.

Sáng chế mô tả việc sử dụng hệ chất cho điện tử bên ngoài mới có thể cải biến một cách thỏa đáng profin động học của quá trình trùng hợp và do vậy ngăn ngừa các đốm “nóng” trong thiết bị phản ứng có thể liên quan tới sự kết tụ hạt sự tạo cục vón. Với profin động học được cải biến của hệ chất xúc tác, hoạt tính của chất xúc tác giảm xuống mức rất thấp hoặc thậm chí bằng không trước nhiệt độ ở vị trí hoạt tính của chất xúc tác đạt nhiệt độ chảy mềm hoặc nhiệt độ nóng chảy của polyme. Bằng cách này, nhiệt độ bề mặt của các hạt không thể đạt được nhiệt độ chảy mềm polyme hoặc nhiệt độ nóng chảy polyme. Do vậy, sự kết tụ hạt và đóng cấu được ngăn chặn trong quy trình sản xuất (thiết bị phản ứng trùng hợp, hệ thống tháo sản phẩm, các hệ thống vận chuyển polyme của thiết bị phản ứng, hệ thống đường ống tuần hoàn khí, máy nén, bộ trao đổi nhiệt, v.v.).

Sáng chế này có lợi cho các hệ thống thiết bị phản ứng có mật độ thể tích của tầng polyme tương đối cao hoặc mật độ thể tích của tầng sôi polyme tương đối cao (còn được gọi là “FBD”). Mật độ thể tích của tầng sôi hoặc FBD, khi được sử dụng trong bản mô tả này chỉ khối lượng của các chất rắn trong thể tích đơn vị của hệ khí rắn. Cho mục đích của sáng chế, khi mở rộng khái niệm này cho các thiết bị phản ứng pha khí không thuộc loại tầng sôi theo sáng chế, như các thiết bị phản ứng pha khí tầng polyme được khuấy bằng khuấy cơ học có các vận tốc khí nhỏ hơn các vận tốc tầng sôi tối thiểu, thì cả hai thuật ngữ này đều có thể được sử dụng để chỉ khối lượng chất rắn trên một thể tích đơn vị của hệ khí rắn. Mật độ thể tích của tầng polyme và FBD có thể xác định được bằng các phương pháp khác nhau, như phép đo sụt áp, đo chiều cao tầng polyme và khối lượng tầng polyme trực tiếp (ví dụ, US 6,460,412). Sáng chế có thể áp dụng cụ thể cho các hệ thống thiết bị phản ứng có mật độ thể tích của tầng polyme bằng hoặc lớn hơn 128kg/m^3 , bằng hoặc lớn hơn 160kg/m^3 , hoặc thậm chí bằng hoặc lớn hơn 192kg/m^3 .

Sáng chế đặc biệt có lợi cho các hệ thống thiết bị phản ứng có các tầng polyme có mức nghẽn chất rắn tương đối lớn. Mức nghẽn chất rắn lớn thường tạo ra khả năng

cao về sự kết tụ hạt. Thuật ngữ “mức nghẽn chất rắn” chỉ phần thể tích của chất rắn trong hệ khí rắn. Mức nghẽn chất rắn có thể được xác định theo nhiều cách khác nhau. Trong trong số các phương pháp thường được sử dụng là đo khối lượng và chiều cao tầng polyme nhờ sự đo chênh áp (qua các vòi áp lực nằm trên thành của thiết bị phản ứng). Sau đó, thể tích và mức nghẽn chất rắn trong thiết bị phản ứng có thể được ước tính, cùng với thông tin mật độ hạt. Theo một số phương án, sáng chế này được sử dụng cùng với (nhưng không chỉ giới hạn ở) các hệ thống thiết bị phản ứng có mức nghẽn chất rắn lớn hơn 0,17 (hoặc 17%), tốt hơn là lớn hơn 0,21 (hoặc 21%) và tốt nhất là lớn hơn 0,25 (hoặc 25%). Như đã biết bởi người có hiểu biết trong lĩnh vực kỹ thuật, mức nghẽn chất rắn sẽ phụ thuộc một phần vào mật độ hạt, và vì vậy các trị số phổ biến này có thể là thấp hơn hoặc cao hơn đối với mật độ thể tích của tầng polyme nhất định nếu các hạt nằm ở trạng thái đầu cực của các mật độ có thể có.

Sáng chế có thể được áp dụng cho hệ thống thiết bị phản ứng trùng hợp trong pha khí bất kỳ bao gồm hệ thống được vận hành trong các điều kiện của tầng nhồi (tầng cố định), tầng sôi đồng nhất, tầng sôi sủi bọt, tầng sôi rối loạn, “tầng sôi tuần hoàn mật độ cao”, tầng chảy tia, tầng tia lỏng, băng chuyển thổi khí pha đặc, và tầng dịch chuyển được nhồi (hoặc cố định) (bao gồm dòng khối chất và dòng khối). Sáng chế đặc biệt thích hợp cho các thiết bị phản ứng trùng hợp trong pha khí kiểu tầng polyme được khuấy bằng khuấy cơ học và tầng polyme được hóa lỏng. Chất khí và chất rắn có thể tiếp xúc theo cách bất kỳ, bao gồm các kiểu dòng song song, dòng ngược, mẻ rắn, v.v.. Quy trình theo sáng chế có thể tùy ý bao gồm quá trình trùng hợp sơ bộ, nhưng nó không phải là bắt buộc.

Trong hệ thống thiết bị phản ứng, các trị số về mật độ thể tích của tầng polyme và mức nghẽn chất rắn có thể thay đổi trong các khoảng nhất định bằng cách thiết lập các điều kiện vận hành của thiết bị phản ứng.

Tương tự, sáng chế có thể đặc biệt có lợi cho các thiết bị phản ứng có vận tốc khí tương đối thấp, do vận tốc khí thấp thường dẫn tới khả năng kết tụ hạt cao hơn. Theo một số phương án, sáng chế được sử dụng cùng với (nhưng không chỉ giới hạn ở) hệ thống thiết bị phản ứng trong đó tốc độ khí bề mặt thấp hơn 10 lần so với vận tốc tầng sôi tối thiểu, và tốt hơn là thấp hơn 8 lần so với vận tốc tầng sôi tối thiểu và tốt nhất là thấp hơn 5 lần so với vận tốc tầng sôi tối thiểu. Điều được dự liệu là sáng chế cũng đặc biệt có thể áp dụng được khi vận tốc bề mặt gần như hoặc thậm chí là thấp hơn vận tốc

tăng sôi tối thiểu. Vận tốc tăng sôi tối thiểu có thể được đo theo cách được mô tả trong các ấn phẩm về tăng sôi bất kỳ. Tuy nhiên, trong thực tế vận tốc tăng sôi tối thiểu thường là không được đo trong các điều kiện phản ứng và nó được tính toán bằng cách sử dụng các công thức đã biết như Wen and Yu (AIChE J., Vol. 12, p. 610, 1966).

Theo một phương án khác của sáng chế, các quy trình được mô tả có thể được vận hành theo chế độ ngưng tụ, tương tự như các quy trình đã mô tả trong các patent Hoa Kỳ số 4,543,399, 4,588,790, 4,994,534, 5,352,749, 5,462,999, và 6,489,408, và công bố đơn yêu cầu cấp patent Hoa Kỳ số 20050137364. Các quy trình ngưng tụ có thể được sử dụng để đạt được các khả năng làm lạnh cao hơn và, do đó, có được năng suất cao hơn của thiết bị sản xuất. Ngoài các chất lưu có thể ngưng tụ được của bản thân quy trình trùng hợp, bao gồm (các) monome và (các) đồng monome, các chất lưu có thể ngưng tụ được khác khác với quá trình trùng hợp có thể được đưa vào để tạo ra chế độ ngưng tụ, như các quy trình được mô tả trong patent Hoa Kỳ số 5,436,304.

Cụ thể hơn, sáng chế mô tả việc sử dụng hỗn hợp chất xúc tác gồm: hỗn hợp chất siêu xúc tác; chất đồng xúc tác; và hệ hỗn hợp chất cho điện tử bên ngoài (M-EED). M-EED bao gồm ít nhất một chất giới hạn hoạt tính (ALA) và ít nhất một chất kiểm soát độ chọn lọc (SCA). Như được sử dụng trong bản mô tả này, thuật ngữ hệ hỗn hợp “chất cho điện tử bên ngoài” chỉ thành phần được bổ sung một cách độc lập của chế phẩm siêu xúc tác có khả năng cải biến tính năng của chất xúc tác. Khi được sử dụng trong bản mô tả, thuật ngữ “chất giới hạn hoạt tính” chỉ thành phần làm giảm hoạt tính của chất xúc tác khi nhiệt độ của chất xúc tác nằm trên một nhiệt độ ngưỡng (ví dụ, nhiệt độ lớn hơn khoảng 80°C, 85°C, hoặc 90°C). Thuật ngữ “chất kiểm soát độ chọn lọc” chỉ thành phần cải thiện tính đồng phân lập thể của polyme. Cần hiểu rằng các định nghĩa ở trên không nhằm mục đích loại trừ lẫn nhau và một hợp chất đơn có thể được phân loại, ví dụ, làm cả chất giới hạn hoạt tính lẫn chất kiểm soát độ chọn lọc.

Tốt hơn, nếu hệ hỗn hợp chất cho điện tử bên ngoài để dùng theo sáng chế chứa ít nhất một hợp chất carboxylat hợp chất. Hợp chất carboxylat có thể làm hợp phần ALA và/hoặc hợp phần SCA.

(Các) chất kiểm soát độ chọn lọc (SCA) có thể được chọn trong số một hoặc nhiều chất sau: alkoxysilan, amin, ete, carboxylat, keton, amit, carbamat, phosphin, phosphat, phosphit, sulfonat, sulfon, và/hoặc sulfoxit.

Theo một phương án, SCA bao gồm alkoxysilan. Alkoxysilan này có công thức chung: $\text{SiR}_m(\text{OR}')_{4-m}$ (I), trong đó R độc lập trong mỗi lần xuất hiện là hydro hoặc hydrocarbyl hoặc nhóm amino tùy ý được thế bằng một hoặc nhiều phần tử thay thế chứa một hoặc nhiều nguyên tử khác loại thuộc Nhóm 14, 15, 16, hoặc 17, R này chứa tới 20 nguyên tử không kể hydro và halogen; R' là nhóm C_{1-4} alkyl; và m bằng 0, 1, 2 hoặc 3. Theo một phương án, R là C_{6-12} arylalkyl hoặc aralkyl, C_{3-12} xycloalkyl, C_{3-12} alkyl mạch nhánh, hoặc nhóm C_{3-12} amino vòng hoặc không vòng, R' là C_{1-4} alkyl, và m bằng 1 hoặc 2. Các ví dụ không nhằm giới hạn về các thành phần silan thích hợp bao gồm đixyclopentylđimetoxyasilan, di-tert-butylđimetoxyasilan, metylxyclohexylđimetoxyasilan, metylxyclohexylđiethoxyasilan, etylxyclohexylđimetoxyasilan, diphenylđimetoxyasilan, diisopropylđimetoxyasilan, di-n-propylđimetoxyasilan, diisobutylđimetoxyasilan, diisobutylđiethoxyasilan, isobutylisopropylđimetoxyasilan, i-n-butylđimetoxyasilan, xyclopentyltrimetoxyasilan, isopropyltrimetoxyasilan, n-propyltrimetoxyasilan, n-propyltriethoxyasilan, etyltriethoxyasilan, tetrametoxyasilan, tetraethoxyasilan, diethylaminotriethoxyasilan, xyclopentylpyrolidinodimetoxyasilan, bis(pyrolidino)đimetoxyasilan, bis(perhydroisoquinolino)đimetoxyasilan, và dimethylđimetoxyasilan. Theo một phương án, thành phần silan là đixyclopentylđimetoxyasilan (DCPDMS), metylxyclohexylđimetoxyasilan (MChDMS), hoặc n-propyltrimetoxyasilan (NPTMS), và sự kết hợp bất kỳ của chúng.

Theo một phương án, thành phần kiểm soát độ chọn lọc có thể là hỗn hợp của hai hoặc nhiều alkoxysilan. Theo một phương án tiếp theo, hỗn hợp này có thể gồm đixyclopentylđimetoxyasilan và metylxyclohexylđimetoxyasilan, đixyclopentylđimetoxyasilan và tetraethoxyasilan, hoặc đixyclopentylđimetoxyasilan và n-propyltriethoxyasilan.

Theo một phương án, hệ hỗn hợp chất cho điện tử bên ngoài có thể bao gồm benzoat, suxinat, và/hoặc diol este. Theo một phương án, hệ hỗn hợp chất cho điện tử bên ngoài bao gồm 2,2,6,6-tetramethylpiperidin làm SCA. Theo một phương án khác, hệ hỗn hợp chất cho điện tử bên ngoài bao gồm diete làm cả SCA lẫn ALA.

Hệ hỗn hợp chất cho điện tử bên ngoài cũng bao gồm chất giới hạn hoạt tính (ALA). ALA ức chế hoặc nói cách khác là ngăn không cho thiết bị phản ứng bị rối loạn và đảm bảo tính liên tục của quy trình trùng hợp. Thông thường, hoạt tính của chất xúc

tác Ziegler-Natta tăng khi nhiệt độ của thiết bị phản ứng tăng. Các chất xúc tác Ziegler-Natta thường vẫn duy trì hoạt tính cao ở nhiệt độ sát với nhiệt độ điểm nóng chảy của polyme được tạo ra. Nhiệt sinh ra bởi phản ứng trùng hợp tỏa nhiệt có thể làm cho các hạt polyme kết tụ và có thể dẫn đến phá vỡ tính liên tục của quy trình sản xuất polyme. ALA làm giảm hoạt tính của chất xúc tác ở nhiệt độ cao, nhờ đó ngăn không cho thiết bị phản ứng bị rối loạn, làm giảm (hoặc ngăn ngừa) sự kết tụ hạt, và đảm bảo tính liên tục của quy trình trùng hợp.

Chất giới hạn hoạt tính có thể là este của axit carboxylic, diete, poly(alken glycol), diol este, và sự kết hợp của chúng. Este của axit carboxylic có thể là este của axit mono-hoặc poly-carboxylic béo hoặc thơm. Các ví dụ không nhằm giới hạn về các este của axit monocarboxylic thích hợp bao gồm etyl và metyl benzoat, etyl p-metoxibenzoat, metyl p-etoxibenzoat, etyl p-etoxibenzoat, etyl p-isopropoxybenzoat, etyl acrylat, metyl metacrylat, etyl axetat, etyl p-clorobenzoat, hexyl p-aminobenzoat, isopropyl naphtenat, n-amyl toluat, etyl xyclohexanoat và propyl pivalat.

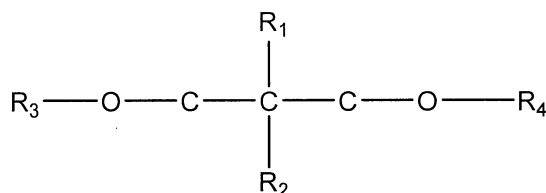
Các ví dụ không nhằm giới hạn về các este của axit polycarboxylic thích hợp bao gồm dimetyl phtalat, dietyl phtalat, di-n-propyl phtalat, diisopropyl phtalat, di-n-butyl phtalat, diisobutyl phtalat, di-tert-butyl phtalat, diisoamyl phtalat, di-tert-amyl phtalat, dineopentyl phtalat, di-2-etylhexyl phtalat, di-2-etyldexyl phtalat, dietyl terephtalat, dioctyl terephtalat, và bis[4-(vinylloxy)butyl]terephtalat.

Este của axit carboxylic béo có thể là este của axit béo có từ 4 tới 30 nguyên tử cacbon, có thể là mono- hoặc poly- (hai hoặc nhiều) este, có thể là mạch thẳng hoặc mạch nhánh, có thể là no hoặc không no, và sự kết hợp bất kỳ của chúng. Các este của axit béo có từ 4 tới 30 nguyên tử cacbon cũng có thể được thể bằng một hoặc nhiều phần tử thay thế chứnguyên tử khác loại thuộc Nhóm 14, 15 hoặc 16. Các ví dụ không nhằm giới hạn về các este của axit béo có 4 đến 30 nguyên tử cacbon bao gồm các C_{1-20} alkyl este của các axit C_{4-30} monocarboxylic béo, các C_{1-20} alkyl este của các axit C_{8-20} monocarboxylic béo, các C_{1-4} alyl mono- và diestecủa các axit C_{4-20} monocarboxylic béo và các axit đicarboxylic, các este C_{1-4} alkyl của các axit C_{8-20} monocarboxylic béo và các axit đicarboxylic, và các dẫn xuất C_{4-20} mono- hoặc polycarboxylat của C_{2-100} (poly)glycol hoặc các C_{2-100} (poly)glycol ete. Theo một phương án tiếp theo, các este của axit béo có 4 đến 30 nguyên tử cacbon có thể là laurat, myristat, palmitat, stearat, oleat, sebacat, (poly)(alkylen glycol) mono- hoặc

điaxetat, các (poly)(alkylen glycol) mono- hoặc đi-myristat, các (poly)(alkylen glycol) mono- hoặc đi-laurat, các (poly)(alkylen glycol) mono- hoặc đi-oleat, glyxeryl tri(axetat), glyxeryl tri-este của các axit C₂₋₄₀ carboxylic béo, và hỗn hợp của chúng. Theo một phương án tiếp theo, este béo có từ 4 đến 30 nguyên tử cacbon là isopropyl myristat hoặc đi-n-butyl sebacat.

Theo một phương án, chất giới hạn hoạt tính bao gồm diete. Diete này có thể là hợp chất 1,3-diete có cấu trúc (VI) sau:

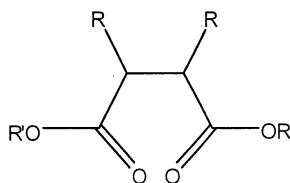
(VI)



trong đó từ R₁ tới R₄ độc lập với nhau, là nhóm alkyl, aryl hoặc aralkyl có tới 20 nguyên tử cacbon, tùy ý có thể chứa nguyên tử khác loại thuộc Nhóm 14, 15, 16, hoặc 17, và R₁ và R₂ có thể là nguyên tử hydro. Dialkylete này có thể mạch thẳng hoặc mạch nhánh, và có thể bao gồm một hoặc nhiều nhóm sau: alkyl, vòng béo, aryl, alkylaryl hoặc các gốc arylalkyl có 1-18 nguyên tử cacbon, và hydro. R₁ và R₂ có thể được liên kết để tạo ra cấu trúc vòng, như xyclopentadien hoặc floren.

Theo một phương án, chất giới hạn hoạt tính bao gồm thành phần suxinat có cấu trúc (VII) sau:

(VII)

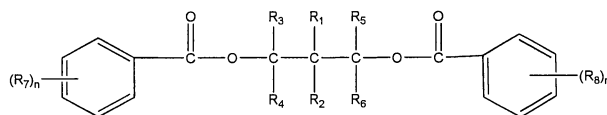


trong đó R và R' có thể là giống nhau hoặc khác nhau, R và/hoặc R' bao gồm một hoặc nhiều nhóm sau: hydro, nhóm alkyl, alkenyl, xycloalkyl, aryl, arylalkyl hoặc alkylaryl mạch thẳng hoặc mạch nhánh, tùy ý chứa các nguyên tử khác loại. Một hoặc

nhiều cấu trúc vòng có thể được tạo ra qua một hoặc cả hai nguyên tử cacbon ở vị trí 2- và 3-.

Theo một phương án, chất giới hạn hoạt tính bao gồm diol este có cấu trúc (VIII) sau:

(VIII)



trong đó n là một số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 5. R₁ và R₂, có thể là giống nhau hoặc khác nhau, và mỗi nhóm có thể được chọn trong số các nhóm hydro, metyl, etyl, n-propyl, i-propyl, n-butyl, i-butyl, t-butyl, alyl, phenyl, hoặc halophenyl. R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, và R₈ có thể là giống nhau hoặc khác nhau, và mỗi nhóm có thể được chọn trong số hydro, halogen, hydrocarbyl được thế, hoặc không được thế có từ 1 đến 20 nguyên tử cacbon. Các nhóm R₁-R₆ có thể tùy ý chứa một hoặc nhiều nguyên tử khác loại thay thế cho cacbon, hydro hoặc cả hai, nguyên tử khác loại được chọn trong số nitơ, oxy, lưu huỳnh, silic, phospho và halogen. R₇ và R₈, có thể là giống nhau hoặc khác nhau, và có thể được liên kết với nguyên tử cacbon bất kỳ ở vị trí 2-, 3-, 4-, 5-, và 6- của vòng phenyl.

Các thành phần đơn lẻ của hệ hỗn hợp chất cho điện tử bên ngoài có thể được bổ sung vào thiết bị phản ứng một cách tách biệt hoặc hai hoặc nhiều thành phần có thể được trộn trước với nhau và sau đó được bổ sung vào thiết bị phản ứng ở dạng hỗn hợp. Trong hệ hỗn hợp chất cho điện tử bên ngoài, nhiều chất kiểm soát độ chọn lọc hoặc nhiều chất giới hạn hoạt tính có thể được sử dụng. Các ví dụ về hệ hỗn hợp chất cho điện tử bên ngoài gồm đixyclopentylđimetoxyasilan và isopropyl myristat, diisopropylđimetoxyasilan và isopropyl myristat, đixyclopentylđimetoxyasilan và poly(etylene glycol) laurat, đixyclopentylđimetoxyasilan và isopropyl myristat và poly(etylene glycol) dioleat, metylxyclohexylđimetoxyasilan và isopropyl myristat, n-propyltrimetoxyasilan và isopropyl myristat, dimethylđimetoxyasilan và metylxyclohexylđimetoxyasilan và isopropyl myristat, đixyclopentylđimetoxyasilan và n-propyltriethoxyasilan và isopropyl myristat, diisopropylđimetoxyasilan và n-propyltriethoxyasilan và isopropyl myristat, và đixyclopentylđimetoxyasilan và

tetraetoxysilan và isopropyl myristat, đixyclopentylđimetoxyasilan và điiisopropylđimetoxyasilan và n-propyltriethoxyasilan và isopropyl myristat và hỗn hợp các chất này.

Hệ M-EED, khi được bổ sung một cách tách biệt hoặc đã được trộn trước, có thể được bổ sung vào điểm bất kỳ nằm trong thiết bị phản ứng, mặc dù ALA cần được có mặt ở các vùng có nguy cơ nhiều nhất xảy ra sự kết tụ, như các vùng có mức nghẽn chất rắn cao nhất, FBD cao nhất và/hoặc vận tốc thấp nhất.

Hỗn hợp chất xúc tác theo sáng chế bao gồm chất đồng xúc tác. Chất đồng xúc tác để dùng cùng với hỗn hợp chất siêu xúc tác Ziegler-Natta có thể là thành phần chứa nhôm. Các ví dụ không nhằm giới hạn về thành phần chứa nhôm thích hợp bao gồm các hợp chất nhôm hữu cơ, như các hợp chất trialkylalumin-, dialkylalumin hydrua-, alkylalumin dihydrua-, dialkylalumin halogenua-, alkylaluminđihalogenua-, dialkylalumin alkoxit-, và alkylalumin dialkoxit- chứa 1-10, hoặc 1-6 nguyên tử cacbon trong mỗi nhóm alkyl- hoặc alkoxit-. Theo một phương án, chất đồng xúc tác là hợp chất C₁₋₄ trialkylalumin, như triethylalumin (TEA). Hỗn hợp chất xúc tác có tỷ lệ mol giữa Al và (SCA + ALA) nằm trong khoảng 0,5-25:1, hoặc 1,0-20:1, hoặc 1,5-15:1, hoặc khoảng dưới 6,0, hoặc khoảng dưới 5, hoặc dưới 4,5. Theo một phương án, tỷ lệ mol Al: (SCA + ALA) nằm trong khoảng 0,5-4,0:1. Tỷ lệ mol giữa tổng SCA và ALA nằm trong khoảng 0,01-20:1, 0,10-5,00:1, 0,43-2,33:1, hoặc 0,54-1,85:1, hoặc 0,67-1,5:1.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Để chứng minh hiệu quả theo sáng chế, các phản ứng trùng hợp dưới đây có thể là được tiến hành:

Ví dụ	So sánh 1	So sánh 2	3	4
Chất xúc tác	Z-N (xem Ví dụ 1 của US 6,825,146)			
Chất cho điện tử bên ngoài	DCPDMS (đixyclopentylđimetoxyasilan) (còn được gọi là “chất cho D”)		95% DBS (đi-n-butyl sebacat) + 5% “Chất cho C” (metylxclohexylđimetoxyasilan)	

Sản phẩm	Homo Polypropylen	Copolymer Propylen-Etylen ngẫu nhiên	Homo Polypropylen	Copolymer Propylen-Etylen ngẫu nhiên
% khối lượng Etylen trong sản phẩm	0	3%	0	3%
Thiết bị phản ứng	Thiết bị phản ứng pha khí kiểu thẳng đứng có khuấy cơ học (tương tự như ở ví dụ 2 trong US 3,639,377)	Thiết bị phản ứng tầng sôi kiểu nằm ngang có khuấy cơ học (tương tự như ở ví dụ 2 trong US 6,350,054)	Thiết bị phản ứng pha khí kiểu thẳng đứng có khuấy cơ học (tương tự như ở ví dụ 2 trong US 3,639,377)	Thiết bị phản ứng tầng sôi kiểu nằm ngang có khuấy cơ học (tương tự như ở Ví dụ 2 trong US 6,350,054)
Tốc độ quay của máy khuấy (vòng/phút)	26	12	26	12
Kiểu hình dòng trong thiết bị phản ứng	Không hóa lỏng	Hóa lỏng pha đặc	Không hóa lỏng	Hóa lỏng pha đặc
% thể tích của tầng polyme khối trong thiết bị phản ứng	80%	50%	80%	50%
Cỡ hạt trung bình (mm)	1,7	1,0	1,7	1,0

Mật đối khối sa lắng hạt (kg/m ³)	415	432	415	430
Tổng áp suất trung bình trong thiết bị phản ứng (Pa- gauge)	3,20x10 ⁶	2,0x10 ⁶	3,20x10 ⁶	2,0x10 ⁶
Nhiệt độ trong trong thiết bị phản ứng được kiểm soát (°C)	72	65	72	65
Mật độ thể tích của tầng (FBD) (kg/m ³)	382	256	381	258

Ví dụ so sánh 1 & 2

Sau khi đã vận hành ổn định, nảy sinh vấn đề về mặt cơ học liên quan tới máy khuấy, và máy khuấy dừng quay. Mặc dù khí chống kẹt được đưa vào trong thiết bị phản ứng một cách nhanh chóng để kết thúc phản ứng trùng hợp, song vẫn xảy ra sự kết tụ polyme. Sau khi vấn đề máy khuấy được khắc phục, thiết bị phản ứng vẫn không thể vận hành một cách bình thường do máy khuấy bị gây nghẽn bởi các mẫu lớn của các kết tụ polyme (còn gọi là “cục vón”). Các dòng tháo sản phẩm cũng bị gây tắc bởi các “cục vón”. Thiết bị phản ứng phải được dừng cho việc làm sạch, trước khi trở lại trạng thái vận hành bình thường.

Ví dụ 3 & 4

Tương tự như ở các ví dụ so sánh, chỉ khác là chất cho điện tử bên ngoài được thay thế bằng hệ hỗn hợp chất cho điện tử bên ngoài theo sáng chế (xem bảng trên đối với thành phần chất cho chi tiết). Cũng gặp phải các vấn đề về máy khuấy giống như ở các ví dụ so sánh 1 & 2. Việc cấp chất xúc tác và chất đồng xúc tác được dừng một cách kịp thời, khí chống kẹt được đưa vào thiết bị phản ứng, và sau đó thiết bị phản ứng được

xem là “lý tưởng”. Sau khi vấn đề máy khuấy được khắc phục, thiết bị phản ứng được vận hành trở lại. Phản ứng này dường như không có các vấn đề bất kỳ về vận hành và sự quay của máy khuấy không bị chẹn bởi các kết tụ polyme.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình trùng hợp để tạo ra polypropylen hoặc copolyme propylen (có 2 đến 8 nguyên tử cacbon) bao gồm các bước:

trùng hợp propylen, tùy ý với một hoặc nhiều comonome, trong thiết bị phản ứng pha khí có tầng polyme có mật độ thể tích lớn hơn 128kg/m^3 , với sự có mặt của hệ hỗn hợp chất cho điện tử bên ngoài, trong đó:

(a) hệ hỗn hợp chất cho điện tử bên ngoài bao gồm ít nhất một chất cho điện tử bên ngoài thứ nhất và một chất cho điện tử bên ngoài thứ hai, và trong đó chất cho điện tử bên ngoài thứ nhất là hợp chất carboxylat; và

(b) thiết bị phản ứng pha khí có vận tốc khí bề mặt thấp hơn 10 lần so với vận tốc tầng sôi tối thiểu.

2. Quy trình theo điểm 1, trong đó thiết bị phản ứng pha khí là thiết bị phản ứng pha khí kiểu thẳng đứng có khuấy cơ học.

3. Quy trình theo điểm 2, trong đó thiết bị phản ứng pha khí xả sản phẩm qua ống nhúng hoặc ống xả.

4. Quy trình theo điểm 1, trong đó thiết bị phản ứng pha khí có thể tích tầng phản ứng lớn hơn hoặc bằng 35% thể tích của thiết bị phản ứng.

5. Quy trình theo điểm 1, trong đó thiết bị phản ứng pha khí là thiết bị phản ứng pha khí kiểu nằm ngang được khuấy cơ học.

6. Quy trình theo điểm 1, trong đó thiết bị phản ứng pha khí có các bộ cấp khí và lỏng tách biệt.

7. Quy trình theo điểm 1, trong đó tầng polyme được hóa lỏng.

8. Quy trình theo điểm 1, trong đó tầng polyme không được hóa lỏng.

9. Quy trình theo điểm 1, trong đó còn bao gồm một hoặc nhiều thiết bị phản ứng bổ sung.

10. Quy trình theo điểm 9, trong đó các thiết bị phản ứng được bố trí ở dạng kết hợp nằm song song và nối tiếp của các thiết bị phản ứng.

11. Quy trình theo điểm 1, trong đó hệ hỗn hợp chất cho điện tử bên ngoài chứa ít nhất một chất kiểm soát độ chọn lọc và ít nhất một chất giới hạn hoạt tính.
12. Quy trình theo điểm 11, trong đó chất giới hạn hoạt tính được chọn từ nhóm bao gồm este của axit carboxylic, diete, poly(alken glycol), diol este và hỗn hợp các chất này.
13. Quy trình theo điểm 11, trong đó chất giới hạn hoạt tính được chọn từ nhóm bao gồm benzoat, este của axit không thơm có 4 đến 30 nguyên tử cacbon, laurat, myristat, palmitat, stearat và oleat.
14. Quy trình theo điểm 11, trong đó chất kiểm soát độ chọn lọc của chất cho điện tử bên ngoài thứ hai được chọn từ nhóm bao gồm alkoxysilan, amin, ete, carboxylat, keton, amit, carbamat, phosphin, phosphat, phosphit, sulfonat, sulfon và sulfoxit, trong đó alkoxysilan có công thức chung $\text{SiR}_m(\text{OR}')_{4-m}$, trong đó R được chọn từ nhóm bao gồm $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ xycloalkyl, $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ alkyl mạch nhánh, hoặc nhóm $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ amino vòng hoặc không vòng, R' là C_{1-4} alkyl, và m bằng 0, 1 hoặc 2.
15. Quy trình theo điểm 1, trong đó thiết bị phản ứng pha khí có mức nghiền chất rắn lớn hơn 0,17.