

---

Octrooiraad



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8003748**

Nederland

⑲ NL

---

- ⑤4 **Werkwijze om vluchtige stoffen te verwijderen uit poeder.**
- ⑤1 Int.Cl<sup>3</sup>: B01D12/00, C08F6/00, C08F110/00, B01D1/00, B01D3/00, B01D53/00.
- ⑦1 Aanvrager: Montedison S.p.A. te Milaan, Italië.
- ⑦4 Gem.: Ir. H.M. Urbanus c.s.  
Vereenigde Octrooibureaux  
Nieuwe Parklaan 107  
2587 BP 's-Gravenhage.

- 
- ②1 Aanvraag Nr. 8003748.
- ②2 Ingediend 27 juni 1980.
- ③2 Voorrang vanaf 2 juli 1979.
- ③3 Land van voorrang: Italië (IT).
- ③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 2403379 .
- ②3 --
- ⑥1 --
- ⑥2 --

- 
- ④3 Ter inzage gelegd 6 januari 1981.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

---

Werkwijze om vluchtige stoffen te verwijderen uit poeder.

Werkwijzen om lagedrukpolypropeen of hogedrukpolyetheen te bereiden omvatten gewoonlijk als laatste stap een droogtrap, waarin het gevormde poedervormige polymeer wordt bevrijd van in het polymeer aanwezige vluchtige stoffen. De aanwezigheid van dergelijke vluchtige stoffen in de polymeren aan het einde van hun bereiding wordt veroorzaakt door één of meer van de volgende omstandigheden:

Toepassing van een koolwaterstofmedium als verdunningsmiddel tijdens de polymerisatie;

10 vorming van oligomeren tijdens de polymerisatie;  
toepassing van hulpmiddelen in de katalysator (b.v. om de stereospecificiteit te verbeteren);

toepassing van stopmiddelen en/of hulpmiddelen bij een eventuele trap, waarin het polymeer moet worden bevrijd van katalysatorresten.

15 Het drogen van de polyalkeenpoeders wordt uitgevoerd met bekende hulpmiddelen, waarvan de meest gebruikelijke zijn een droger met draaiende trommel en een droger met een vloeiend bed.

In beide gevallen verloopt de diffusie van de vluchtige stoffen vanuit het inwendige van de polymeerkorrels naar het oppervlak en het daarop volgende verdampen van de vluchtige stoffen in het omringende gasvormige milieu zeer snel en doelmatig dank zij de toepassing van een heet inert gas (gewoonlijk stikstof) en dank zij afgifte van warmte aan het te drogen poeder via de inwendige oppervlakken van de drogers.

25 De door het gas meegesleepte dampen worden dan daaruit verwijderd door het uit de droger tredende gas af te koelen, waarna het gas opnieuw wordt verhit en teruggevoerd naar de droger.

Het beschreven proces wordt nog verbeterd door eerst een extra trap toe te passen (plotseling verdampen), waarbij het grootste gedeelte van de vluchtige stoffen (welke bij polymerisatie in een koolwaterstof als verdunningsmiddel 25 - 35 gew.% van het polymeer kunnen uitmaken) snel en adiabatisch worden verdampt onder gebruik van de voelbare warmte van een inert heet gas.

De genoemde droogprocessen zijn geheel bevredigend

800 37 48

vanuit het standpunt van kosten en produktie, zolang men polymeren wil verkrijgen, waarin het resterende gehalte aan vluchtige stoffen niet minder behoeft te zijn dan 300 - 500 dpm.

5 Uit het Britse octrooischrift 1.272.778 is eveneens bekend polymere poeders te behandelen met stoom. Bij de daar beschreven werkwijze kan het gehalte aan onzuiverheden in het gedroogde poeder niet worden verminderd tot minder dan 0,8 gew.%.

10 De steeds toenemende toepassingen van polyalkenen op het gebied van levensmiddelen, medische toepassingen en sanitaire toepassingen, maken het echter nodig te beschikken over polymeren, welke minder dan 50 dpm aan verontreinigingen bevatten. Dergelijke gehalten kunnen met de bekende droogprocessen alleen worden verkregen bij grote kosten voor de bedrijfsvoering en de installaties, omdat in dit geval de transportgassen moeten worden afgekoeld tot zeer lage temperaturen  
15 (b.v.  $-40^{\circ}\text{C}$  tot  $-60^{\circ}\text{C}$ ).

Om deze resultaten te bereiken kan men ook een extra droogtrap inschakelen, waarin men werkt met een inert gas, dat vrij is (of praktisch vrij is) van de uit het polymeer te verwijderen vluchtige verontreinigingen.

20 Uiteraard brengt ook deze extra trap aanzienlijke extra kosten mee, zowel voor bedrijfsvoering als voor installaties.

Nu is een werkwijze gevonden om polymeerpoeders of andere soorten poeders te drogen en te bevrijden van vluchtige stoffen of van stoffen, welke onder de werkomstandigheden vluchtig worden, waarbij het gehalte aan vluchtige verontreinigingen in het gedroogde  
25 produkt nog lager kan worden dan 50 dpm en wel op efficiënte wijze en zonder de hierboven genoemde extra kosten. Een van de voordelen van de nieuwe werkwijze is juist, dat het werkt met hetzelfde nuttige effect en altijd onder dezelfde werkomstandigheden, onverschillig of het uiteindelijke gehalte aan verontreinigingen nu 100 - 500 dpm moet zijn dan  
30 wel 50 dpm of minder.

Bij de werkwijze volgens de uitvinding voert men een stroom stoom, die is oververhit op  $105 - 140^{\circ}\text{C}$  onder een overdruk van  $0,1 - 10 \text{ kg/cm}^2$  over het poeder in een gewichtsverhouding stoom/polymeer tussen 0,1 en 0,50, terwijl men het poeder op een zo hoge temperatuur houdt, dat geen stoom condenseert.  
35

8003748

Wanneer het te drogen poeder onder de genoemde omstandigheden veranderingen ondergaat, dan is het ook mogelijk, te werken bij lagere temperaturen (b.v. 40 - 100°C) mits de druk overeenkomstig wordt verminderd, zodat geen stoom condenseert.

5 Volgens een voorkeursuitvoering van de uitvinding wordt het polymere poeder behandeld met stoom bij 105 - 130°C, terwijl de afgevoerde stoom wordt gecondenseerd en de condensatiewarmte wordt gebruikt om nieuwe stoom te vormen of voor andere verwarmingsdoeleinden.

10 Onder open stoom wordt verstaan stoom, welke geen ongewenste vluchtige stoffen bevat of slechts zo weinig, dat dit het droogproces niet stoort.

Behalve om polymeren te drogen kan de werkwijze volgens de uitvinding ook worden toegepast voor drogen van niet samenhangende poeders van andere aard, mits die bestand zijn tegen stoom, zoals organische of anorganische pigmenten.

15 De werkwijze volgens de uitvinding en de daarvoor nodige inrichting zijn als niet beperkend voorbeeld afgebeeld in fig. 1. Het te drogen poeder wordt bij voorkeur in hete toestand, bij a gevoerd boven in een metalen cilinder 1, welke inwendig door fluïdisatieschotels A, B is verdeeld in twee of meer secties.

20 Het peil van het poeder in elke sector wordt constant gehouden met bekende transportmiddelen, welke poeder afvoeren van een hoger gelegen schotel naar de er onmiddellijk onder liggende schotel, terwijl op analoge manier het geheel gedroogde poeder b wordt afgevoerd van de laatste schotel in de cilinder naar buiten.

30 Onder in de droogcilinder wordt bij c een continue stroom oververhitte open stoom toegevoerd (bij voorkeur met een temperatuur van 105 - 130°C), welke door de verschillende fluïdisatieschotels stroomt en daarbij contact maakt met alle te drogen lagen poeders, zodat die lagen in geïnduseerde toestand blijven.

35 De warmte, die nodig is om de temperatuur van het polymeer op te voeren vanaf de toevoertemperatuur naar de temperatuur van het vloeiende bed en de latente verdampingswarmte van de vluchtige stoffen, worden in het systeem toegevoerd met geschikte warmteuitwisselaar 8, welke ondergedompeld zijn in de vloeiende bedden. Om te voorkomen, dat water condenseert, worden bovendien de cilinderwanden verhit

door de mantel 2.

De stroom stoom welke uit het poeder afgescheiden vluchtige stoffen bevat, wordt continu afgevoerd boven uit de cilinder. Nadat deze stoom eventueel door een poederafscheider 3 is gevoerd, kan  
5 die bij d worden afgevoerd naar de atmosfeer.

Een in figuur 2 getoonde variant van de werkwijze verschilt daarin van figuur 1, dat de stroom stoom na de afscheider 3 wordt gevoerd naar een warmteuitwisselaar 5, waarin gedemineraliseerd water wordt toegevoerd, desgewenst nadat deze stoom is opgewarmd in een  
10 warmtepomp 4. In dese warmteuitwisselaar condenseert de stoom vrijwel volledig onder vorming van water, dat in al dan niet opgeloste vorm de uit het te drogen poeder afgescheiden vluchtige stoffen (e) bevat, terwijl een restant gassen bij d wordt afgevoerd en een evenredige hoeveelheid verse stoom (b.v. met een temperatuur van 110 - 115°C) bij f  
15 wordt geregenereerd, zodat deze stoom weer onder in de droger kan worden gevoerd, eventueel na te zijn oververhit in 6.

De toepassing van zuivere stoom bij de werkwijze volgens de uitvinding maakt het mogelijk, de vluchtige stoffen te verwijderen op de meest doelmatige en minst dure manier omdat de concentra-  
20 tiegradiënt van deze stoffen tussen het poeder en het droogfluïdum (waarin bij de inlaat de concentratie gelijk is aan nul) steeds de grootst mogelijke is.

Natuurlijk kan uit de uitwisselaar 5 afgevoerde vloeistof de vluchtige stof worden teruggewonnen met gebruikelijke hulp-  
25 middelen.

Wanneer het te drogen poeder grote hoeveelheden vluchtige stoffen bevat, dan kan het raadzaam zijn (hoewel niet strikt noodzakelijk) dit poeder eerst bloot te stellen aan een voordroogbehandeling met bekende werkwijzen, b.v. door ontspanningsverdampen.

30 De omstandigheden, onder welke de inrichting volgens de uitvinding kan werken met goede of bevredigende resultaten, kunnen binnen een ruim gebied worden gevarieerd. Bij voorkeur werkt men echter met stoom van ongeveer 115°C en met een absolute druk van ongeveer 1,3 kg/cm<sup>2</sup> en met een zodanige snelheid, dat het poeder in de droger  
35 wordt gefluïdiseerd. In vele gevallen is een snelheid van 2 - 30 cm/seconden geschikt.

De nodige verblijftijd van het poeder in de droger

8003748

ligt gewoonlijk tussen 15 en 90 minuten.

Een variant van de boven beschreven werkwijze is verder geïllustreerd in figuur 3.

5 Bij deze variant is het mogelijk, zo nodig uit het gedroogde poeder, het rest vocht te verwijderen; hetgeen bij de genoemde werkwijze neerkomt op 500 - 2.000 dpm water.

Volgens deze variant uit figuur 3 wordt het poeder na het drogen en terwijl het nog warm is door een transporteur met roterende kamer h gevoerd naar het laatste bed 7, waarin bij g droge stikstof of een ander inert gas als fluïdisatiemedium stroomt om de waterdamp uit het poeder te verwijderen. De verblijfstijd in dit bed 7 is enkele minuten.

De geringe stroom bevochtigde stikstof wordt dan in de droger gevoegd bij de stroom stoom, wordt afgescheiden in uitwisselaar 15 5 en afgevoerd naar de atmosfeer.

Hoewel men om de bovengenoemde redenen bij voorkeur zuivere stoom gebruikt als droogmedium, is het ook mogelijk bij de werkwijze volgens de uitvinding een mengsel te gebruiken van stoom met een gas, zoals stikstof, lucht, kooldioxyde, waterstof, methaan, methanol, enz. B.v. kan men stikstof gebruiken met 1 - 10% waterdamp.

Zoals gezegd kan de werkwijze volgens de uitvinding doelmatig worden gebruikt om vluchtige stoffen te verwijderen ook al zijn die in geringe hoeveelheden aanwezig, uit polymere poeders of uit poeders van andere aard, welke door stoom niet worden veranderd.

25 In het bijzonder is de werkwijze geschikt om polyalkeenpoeders te behandelen, welke zijn bereid met behulp van katalysatoren, die een grote opbrengst leveren en die een titaanverbinding bevatten op magnesiumhalogeniden als drager.

Voorbeelden van dergelijke katalysatoren zijn beschreven in de Britse octrooischriften 1.387.890; 1.387.889; 1.387.888 en in het Belgische octrooischrift 848.527.

Deze polymeren kunnen worden verkregen door polymerisatie ofwel bij aanwezigheid van een inerte koolwaterstof of het monomeer zelf als oplosmiddel ofwel in gasfase.

35 De behandeling wordt bij voorkeur uitgevoerd op het polymeer, dat geen grote hoeveelheden (bij voorkeur minder dan 2 - 3 gew.%)

bevat van de inerte koolwaterstofoplosmiddelen, welke bij de polymerisatie zijn gebruikt. Ingeval men polyalkenen behandelt, die verkregen zijn met katalysatoren, die elektrondonorverbindingen bevatten, is gebleken (en dit is een ander kenmerk van de uitvinding), dat bij deze  
5 behandeling het gehalte aan deze elektron-donorverbindingen aanzienlijk wordt verminderd.

Verder maakt de werkwijze het mogelijk, de hoeveelheid gehalogeneerde verbindingen in het polymeer te verminderen, welke afkomstig zijn van katalysatorresten.

10 Er moet op worden gewezen, dat in sommige gevallen de verwijdering van vluchtige stoffen wordt vergemakkelijkt door vorming van azeotrope mengsels binnen het te drogen materiaal.

De met de nieuwe droogmethode te verkrijgen resultaten zijn gewoonlijk uitstekend, omdat het daardoor mogelijk wordt een zeer  
15 klein gehalte aan vluchtige stoffen (soms minder dan 1 dpm) te bereiken, onafhankelijk van de aanvankelijke concentratie aan deze stoffen.

Deze zeer lage concentraties kunnen worden bereikt zonder noemenswaardig extra energieverbruik en door eenvoudig het aantal fluïdisatieschotels, die in de droger in serie zijn geschakeld, te ver-  
20 groten.

Volgens een andere variant gebruikt men een droger van het type uit figuur 1 of 2, die is voorzien van een inwendig roersysteem. Door deze roerders is het mogelijk, het te drogen poeder in beweging te houden en dat maakt het weer mogelijk de hoeveelheid toegevoerde  
25 stoom sterk te verminderen tot aan die hoeveelheid, die minimaal nodig is om de vluchtige stoffen af te voeren; het is dan niet langer nodig genoeg stoom te gebruiken om de gefluïdiseerde toestand in stand te houden.

De uitvinding wordt toegelicht door het volgende voor-  
30 beeld, dat echter niet beperkend is.

#### Voorbeeld

Poedervormig polypropreen, afkomstig uit een ontspanningsdroger, dat nog ongeveer 3 gew.% hexaan bevat, wordt gevoerd in een droger van het type, dat schematisch is voorgesteld in figuur 3. De droger was vervaardigd uit roestvrij staal AISI 316-L en bevatte twee  
35 boven elkaar geplaatste bedden, die ieder waren voorzien van een fluïdi-

8003748

satieschotel. De droger was volledig omhuld door een mantel en in het bovenste bed was bovendien een extra verwarmingsoppervlak gemonteerd. In elk van de twee bedden werd het peil constant gehouden door een geschikte overloop voor het poeder. Een radiale klep welke beneden-  
 5 strooms van de overloop was geplaatst, maakte het mogelijk poeder af te voeren naar het er onder liggende bed. Uit de overloop van het onderste bed voerde een tweede radiale klep het poeder af naar een daaronder liggende tank, waarin de met het poeder afgevoerde stoom werd verwijderd door inspuiten van een matige hoeveelheid stikstof.

10 In elk van de bedden waren temperatuursensors aangebracht. De constante diameter van de droger was 500 mm. De overloophoogte van de bedden, gemeten vanaf de fluïdisatieschotels was 500 mm. Onder de proefomstandigheden werd de mantel van de droger en het binnen het bovenste bed geplaatste verwarmingsoppervlak verwarmd met droge  
 15 verzadigde stoom onder een overdruk van  $0,2 \text{ kg/cm}^2$ . Het condensaat werd afgevoerd door geschikte bekende apparaten.

Het polypropeenpoeder was afkomstig uit een voordroger (welke werkte met stikstof in een gesloten kringloop bij  $65 - 70^\circ\text{C}$ ) en het poeder werd toegevoerd met een gemiddelde stroomsnelheid van 100  
 20 kg/uur. Het gemiddelde gehalte aan hexaan lag tussen 3 en 4%. Dit poeder werd door een radiale klep bovenin het bovenste bed gevoerd. Stoom, afkomstig uit een bron van verzadigde stoom met een absolute druk van  $0,7 \text{ kg/cm}^2$  werd met een geschikte stoomregelaar onder het onderste bed toegevoerd. Een geschikte isolatie van de leiding maakte het mogelijk,  
 25 de stoom in het bed te voeren bij  $113 - 114^\circ\text{C}$ , d.w.z. in oververhitte toestand (overeenkomend met het drukverval in de verdere leidinggedeelten).

De geringe hoeveelheden poeder, welke uit de droger werden afgevoerd samen met het gas, werden afgescheiden door een cen-  
 30 trifugaalseparator en weer naar de droger gevoerd. De gassen, welke uit de centrifugaalafscheider stroomden werden gecondenseerd.

Het hexaan werd gewonnen door decanteren van het condensaat. De hoeveelheid stoom, die in het vloeiende bed werd toegevoerd, hing af van de noodzaak in de droger een gefluïdiseerde toestand te  
 35 handhaven. Bij de polypropeenpoeders van de normale produktie bleek het onder de genoemde omstandigheden voldoende per uur ongeveer 50 kg stoom



toe te voeren. Onder deze omstandigheden verliet het poeder het vloeiende bed bij een temperatuur van 108 - 110°C. Herhaalde analyses werden uitgevoerd op dit afgewerkte poeder en deze toonden een hexaangehalte kleiner dan 20 dpm en een watergehalte kleiner dan 500 dpm.

8003748

## C O N C L U S I E S

=====

1.                   Werkwijze om uit niet samenhangende poeders stoffen te verwijderen, die onder de werkomstandigheden vluchtig zijn, met het kenmerk, dat men een stroom oververhitte open stoom van 105 - 140°C over het poeder leidt en het poeder houdt op een temperatuur die hoog  
5                   genoeg is om condenseren van stoom te voorkomen en dit overleiden voortzet tot het gehalte aan vluchtige stof kleiner is dan 100 dpm.
2.                   Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat men het poeder voert in een cilinder, welke één of meer fluïdisatieschotels bevat en het daar in gefluïdiseerde toestand in tegenstroom  
10                   voert met oververhitte stoom, terwijl de uit de cilinder afgevoerde stoom wordt gecondenseerd onder regenereren van stoom.
3.                   Werkwijze volgens conclusies 1 of 2, met het kenmerk, dat men het poeder brengt in een cilinder, die is voorzien van een roerder en het in die cilinder in tegenstroom voert met oververhitte stoom,  
15                   terwijl de uit de cilinder afgevoerde stoom wordt gecondenseerd onder regenereren van stoom.
4.                   Werkwijze volgens conclusies 1 - 3, met het kenmerk, dat het te behandelen poeder een polyalkeenpoeder is, dat is verkregen met behulp van katalysatoren die een titaanverbinding omvatten op een  
20                   magnesiumdihalogenide als drager.
5.                   Werkwijze volgens conclusies 1 - 4, met het kenmerk, dat men als fluïdisatiemedium waterdamp gebruikt, gemengd met andere gassen.
6.                   Polyalkeenpoeders, behandeld met de werkwijze volgens  
25                   conclusies 1 - 5 en met een gehalte aan vluchtige stoffen, kleiner dan 5 dpm.

8003748

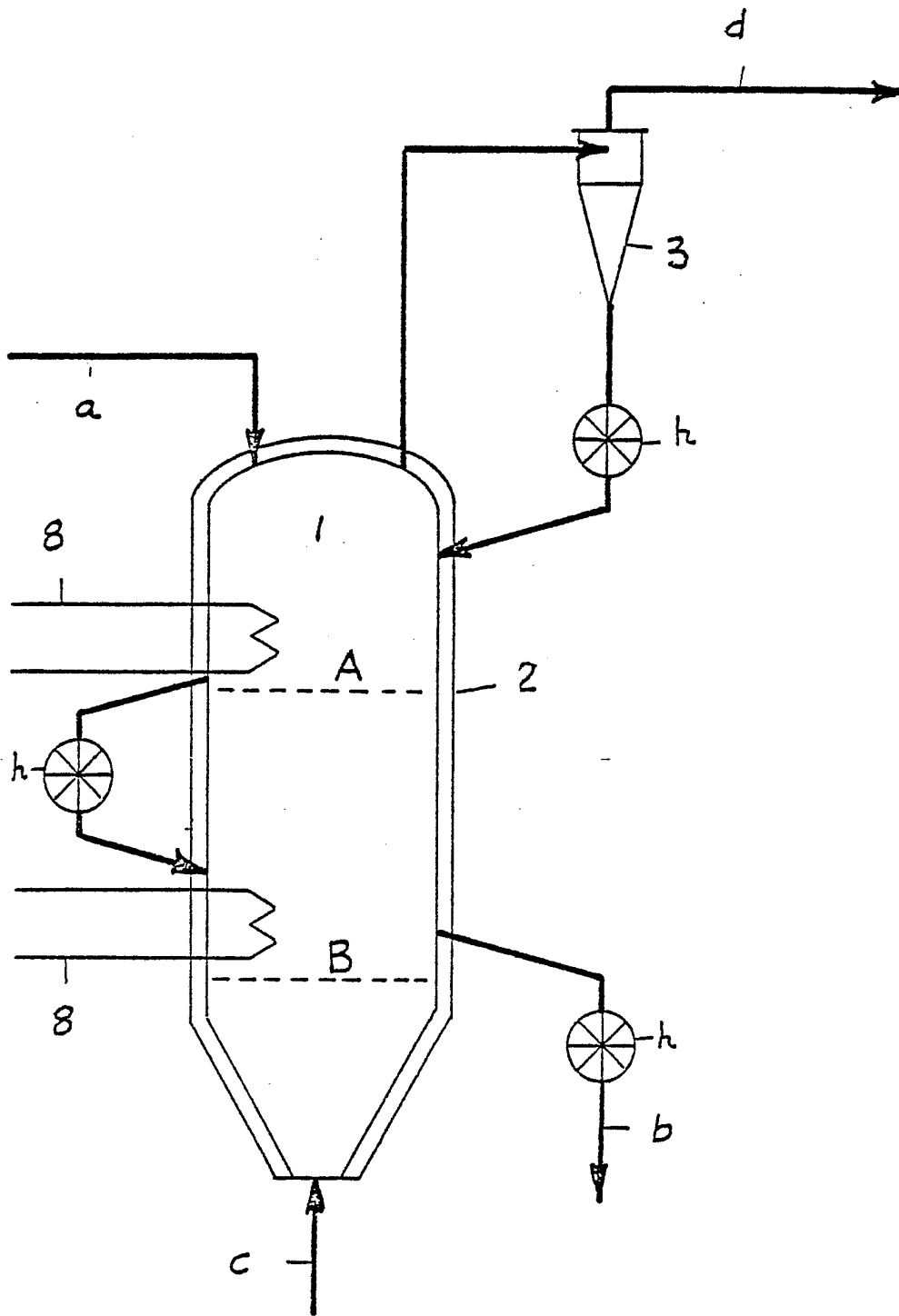
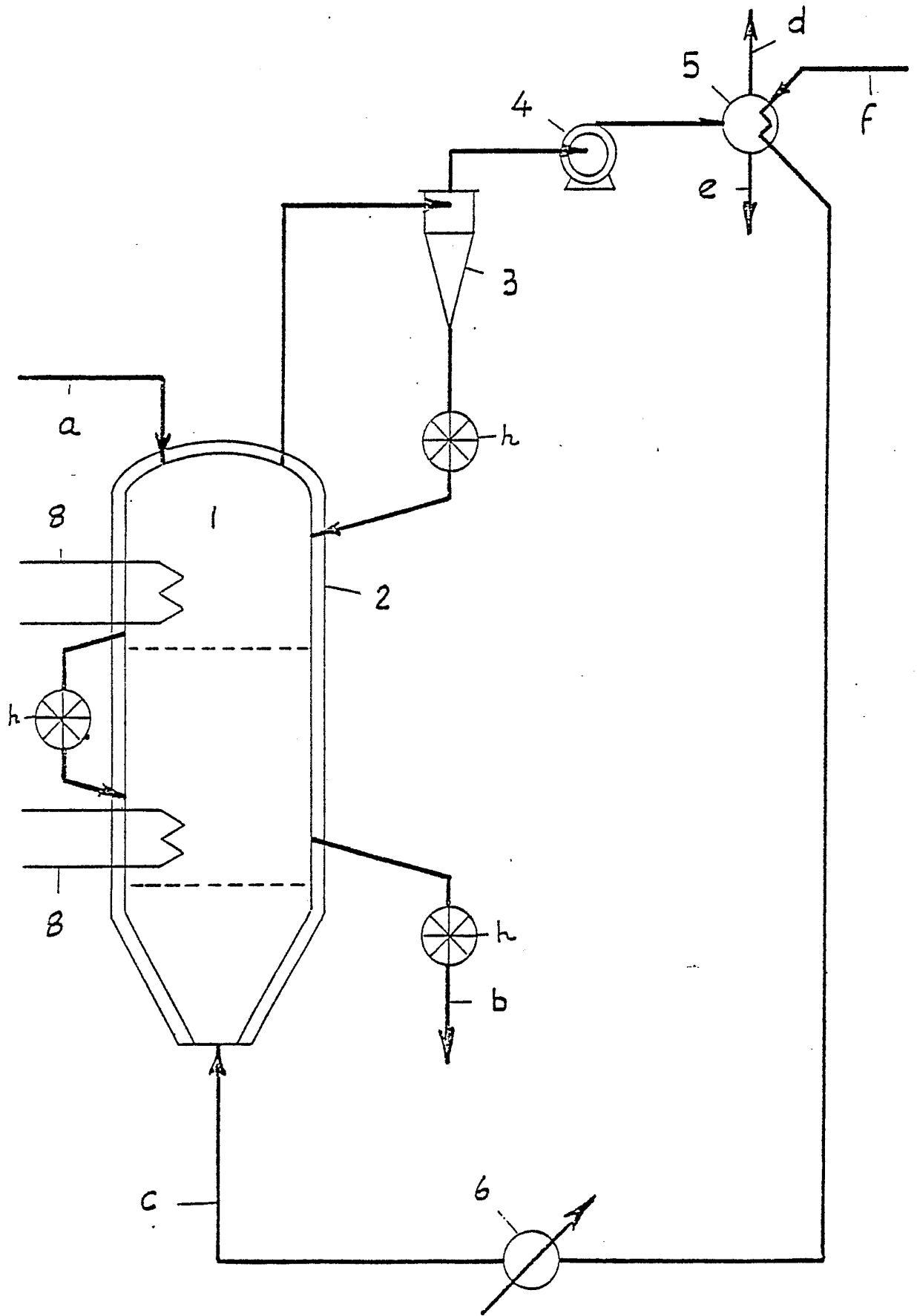


FIG. 1

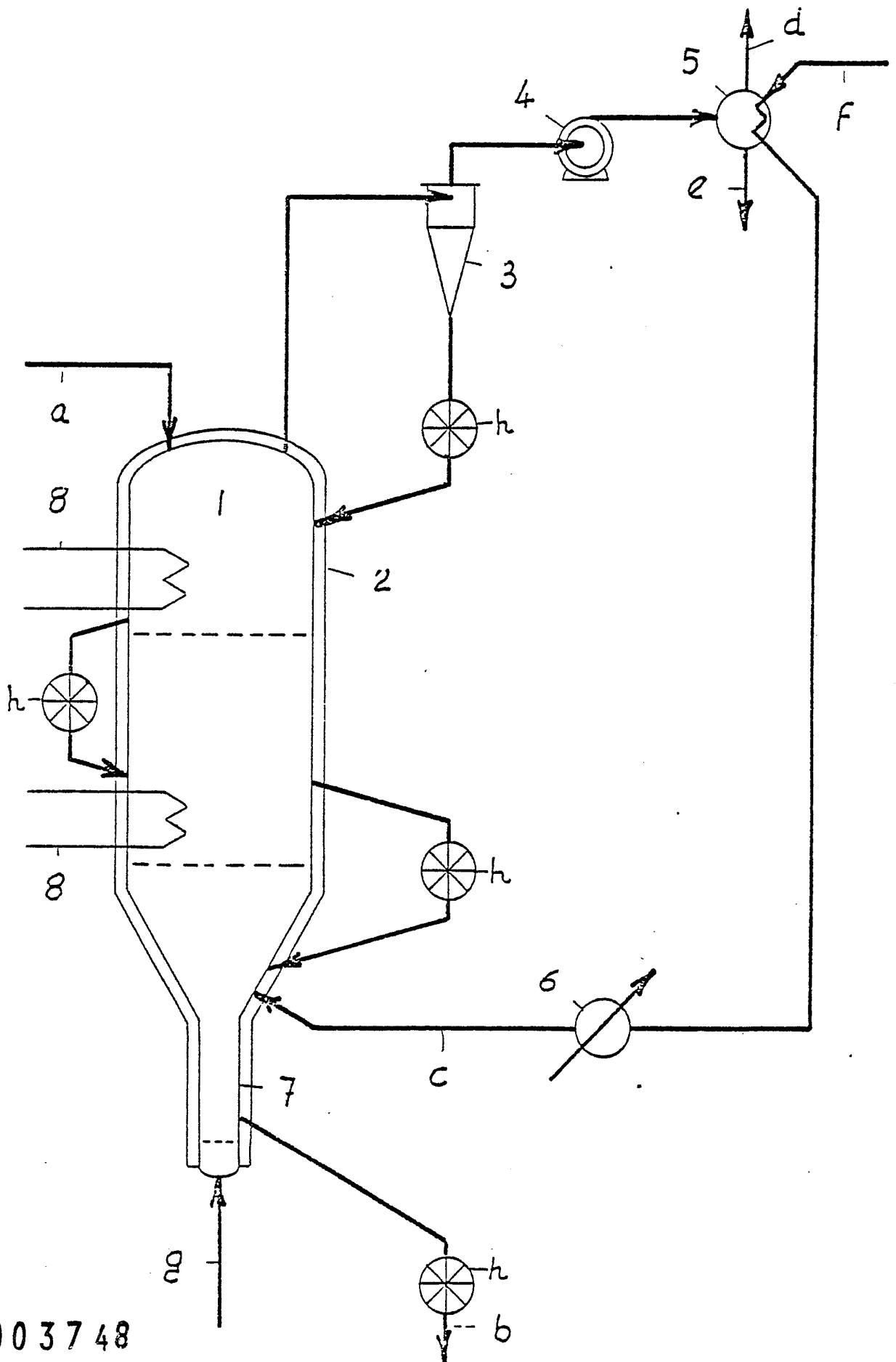
8003748



8003748

FIG. 2

Montedison S.p.A.



8003748

FIG. 3