



SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(B) (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLAGGNINGSSKRIFT

86867

C (11) Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen
(51) Kv.1k.5 - Int.c1.5

C 08F 10/02, 2/06, 2/34 // B 01J 8/24

(21) Patenttihakemus - Patentansökning	906428
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	28.12.90
(24) Alkupäivä - Löpdag	28.12.90
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	29.06.92
(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	15.07.92

(71) Hakija Sökande

1. Neste Oy, Keilaniemi, 02150 Espoo, (FI)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Ahvenainen, Antero, Jousitie 2B A2, 06150 Porvoo, (FI)
2. Sarantila, Kari, Paimenpojantie 1, 06400 Porvoo, (FI)
3. Andtsjö, Henrik, Jousitie 29, 06150 Porvoo, (FI)
4. Takakarhu, Jouni, Nummitie 20 C, 00760 Helsinki, (FI)
5. Palmroos, Ari, Haltiakuja 4 F 19, 04230 Kerava, (FI)

(74) Asiamies - Ombud: Forssén & Salomaa Oy

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Monivaiheprosessi polyeteenin valmistamiseksi
Flerstegsprocess för framställning av polyeten

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö koskee monivaiheprosessi bimodaalisen ja/tai leveän molekyylipainon omaavan polyeteenin valmistamiseksi eteeniä polymeroivan katalyyttijärjestelmän läsnäollessa monivaiheisessa reaktiosekvensissä, jossa ensimmäinen reaktiovaihe on nestefaasipolymerointivaihe ja toisen reaktiovaiheen muodostaa yksi tai useampi kaasufaasipolymerointivaihe. Keksinnön mukaisessa prosessissa ensimmäisessä reaktiovaiheessa eteeniä polymeroidaan loop-reaktorissa (10) inertissä alhaalla kiehuvaan hiilivetyväliaineeseen viipymäajan ollessa ainakin 10 minuuttia, reaktioseosta poistetaan loop-reaktorista (10) ja ainakin osa inertistä hiilivetyseoksesta erotetaan ja polymeeri siirretään yhteen tai useampaan kaasufaasireaktoriin (30), missä polymerointi suoritetaan loppuun eteenin ja valinnaisesti vedyn ja komonomeerin läsnäollessa.

Loop-reaktorissa (10) voidaan inerttinä hiilivetyväliaineena käyttää propania ja polymerointi voidaan suorittaa inertin hiilivedyn, monomeerin, vedyn ja mahdollisen komonomeerin seoksen ollessa ylikriittisessä tilassa.

Uppfinningen avser en flerstegsprocess för framställning av polyeten med bimodal och/eller bred molekylvikt i närvaro av ett katalysatorsystem som polymeriserar eten i en reaktionssekvens med flera steg, där det första reaktionsskedet är ett polymerisationsskede i vätskefas och det andra reaktionsskedet bildas av en eller flera gasfaspolymeringsskeden. I processen enligt uppfinningen polymeriserar eten i det första reaktionsskedet i en loop-reaktor (10) i ett inert lågt kokande kolvätemedium med en dröjtid på åtminstone 10 minuter, reaktionsblandning avlägsnas från loop-reaktor (10) och åtminstone en avsevärd del av den inerta kolväteblandningen separeras och polymeren överförs i en eller flera gasfasreaktorer (30), där polymerisationen slutförs i närvaro av eten och valbart väte och komonomer.

I loop-reaktor (10) kan man använda propan och polymeriseringen kan utföras då blandningen av inert kolväte, monomer väte och komonomer är i överkritiskt tillstånd.

Monivaiheprosessi polyeteenin valmistamiseksi
Flerstegsprocess för framställning av polyeten

5

Keksintö koskee prosessia bimodaalisen ja/tai leveän molekyylipainojakautuman omaavaan polyeteenin valmistamiseksi monivaiheprosessilla.

10

Tietyissä käyttötarkoituksissa, kuten valmistettaessa kalvoja, pulloja, kaapelinpäällysteitä ja putkia ekstruusio- tai puhallusmenetelmillä, kapean molekyylipainon omaava polyeteeni ei ole tyydyttävä sen huonoista virtaavuusominaisuuksista ja huonosta prosessoitavuudesta johtuen. Siksi on ehdotettu erilaisia tapoja leveän molekyylipainon omaavaan polyeteenin valmistamiseksi.

15

Eräs tapa molekyylipainojakautuman leventämiseksi on sekoittaa alhaisen molekyylipainon omaavaa polyeteeniä ja korkean molekyylipainon omaavaa polyeteeniä joko mekaanisesti tai liuoksessa. Mekaanisella sekoituksella on kuitenkin hyvin vaikeaa saada aikaan riittävän homogeenista tuotetta ja liuossekoituksessa tarvitaan kalliita laitteistoja, joten nämä menetelmät ovat joko

20

epätaloudellisia tai epäkäytännöllisiä.

Molekyylipainojakautuman leventämistä on yritetty saada aikaan myös sopivalta katalyytin valinnalla. Tällä tavalla aikaansaatava molekyylipainojakautuman leventyminen on kuitenkin melko vähäistä. Myös katalyyttien aktiivisuus pyrkii

25

laskemaan nopeasti ja sen takia tuotteesta joudutaan poistamaan katalyyttijäämiä pesemällä, mikä tekee prosessista epätaloudellisen.

30

Molekyylipainojakautuman leventämiseksi tunnetaan myös erilaisia monivaiheprosesseja käyttäen erilaisia vetykonsentraatioita eri vaiheissa. Tämä voidaan saada aikaan joko polymeroimalla korkeassa vetykonsentraatiossa ensimmäisessä vaiheessa ja alhaisessa vetypitoisuudessa toisessa vaiheessa, tai päinvastoin. Edellisessä tapauksessa on välttämätöntä poistaa reagoimattomat kaasut ja vety ensimmäisen vaiheen jälkeen. Jälkimmäisessä tapauksessa tavanomaiset Ziegler-katalyytit pyrkivät menettämään aktiivisuuttaan polymeroinnin ku-

35

luussa jo ensimmäisessä vaiheessa. Polymeroitumisnopeus, joka on alussa

korkea, alenee toisessa vaiheessa johtuen katalyytin alentuneesta aktiivisuudesta ja korkeasta vetykonsentraatiosta. Sen seurauksena viipymäaika toisessa reaktorissa tulee paljon suuremmaksi kuin ensimmäisessä reaktorissa. Tämä merkitsee suurempaa reaktorikokoa toisessa vaiheessa ja koko prosessin vaikeampaa hallittavuutta.

Monivaiheprosesseissa voidaan käyttää erilaisia polymerointimenetelmiä. Tunnettuja monivaiheprosesseja ovat esimerkiksi nestefaasi-nestefaasiprosessit, kaasufaasi-kaasufaasiprosessit sekä nestefaasi-kaasufaasiprosessit. Esimerkkeinä nestefaasi-nestefaasiprosesseja koskevista patenttijulkaisuista voidaan mainita US 3 592 880, EP 057 420, EP 237 294, GB 2 020 672, US 4 352 915 ja EP 057 352. Esimerkkeinä kaasufaasi-kaasufaasiprosesseja koskevista patenttijulkaisuista voidaan mainita GB 1 505 017, EP 040 992 ja US 4 420 592. Esimerkkeinä nestefaasi-kaasufaasiprosesseja koskevista patenttijulkaisuista voidaan mainita referensseinä GB 1 532 231, US 4 368 291, US 4 309 521, US 4 368 304 ja US 283 512.

Esilläoleva keksintö koskee monivaiheprosessia, jossa käytetään nestefaasi-kaasufaasiprosessia. siksi viimeksimainittua patenttijulkaisujen ryhmää tarkastellaan seuraavassa lähemmin tekniikan tason esittämiseksi tällä alueella.

GB 1 532 231 koskee kaksivaiheista nestefaasi-kaasufaasiprosessia, jossa ensimmäisessä vaiheessa olefiinia polymeroidaan nestemäisessä monomeerissä. Nestefaasi erotetaan polymeeristä ja tuloksena oleva konsentroitunut seos siirretään kaasufaasireaktoriin. Koska tämän julkaisun mukaan nestefaasipolymerointi suoritetaan nestemäisessä monomeerissä, on selvää että prosessia ei voida lainkaan soveltaa eteenin polymerointiin. Toinen tämän prosessin haitta on alhaisen molekyylipainon omaavan polymeerin liukeneminen nestemäiseen monomeeriin, mikä aiheuttaa haittoja tuotevirtojen käsittelyssä.

US-patentissa 4 368 291 esitetään kaksivaiheinen nestefaasi-kaasufaasipolymerointiprosessi, jossa olefiinia polymeroidaan nestemäisessä hiilivedyissä sekoi-tustankkityyppisessä reaktorissa. Ensimmäisen polymerointivaiheen jälkeen

polymeeripartikkeleita ja nestemäistä hiilivetyä sisältävä seos siirretään kokonaisuudessaan kaasufaasireaktoriin. Eräs haitta tässä prosessissa on se, että suuria määriä ensimmäisessä vaiheessa käytettyä hiilivetyväliainetta siirretään kaasufaasireaktoriin, missä se häiritsee polymerointiolosuhteita. Molekyyli-
5 painon kontrollointi on myös tavanomaisessa sekoitustankkityyppisessä reaktorissa vaikeaa. Raskaamman laimentimen erotus on myös vaikeampaa ja epäta-
loudellista.

US 4 309 521 ja US 4 368 304 koskevat erikoiskatalyyttejä, joita voidaan
10 käyttää nestefaasi-kaasufaasiprosesseissa. Nämä julkaisut eivät tarjoa mitään
hyödyllistä informaatiota itse prosesseista.

Lopuksi EP 283 512 koskee monivaiheprosessia, jossa käytetään tiettyä spesifi-
oitua katalyyttiä. Tämän julkaisun mukaan nestemäistä propeenaa tai muuta
15 nestemäistä olefiinia esipolymeroidaan ensin nestefaasireaktorissa, esimerkiksi
loop-reaktorissa viipymäajan ollessa 10 sekunnista 400 sekuntiin, jonka jälkeen
polymerointiseos kokonaisuudessaan siirretään kaasufaasireaktoriin, jossa
polymerointia jatketaan kaasufaasissa. Tämä prosessi on siten samanlainen
kuin edellä mainittu GB 1 532 231 eikä tätä prosessia voida käyttää eteenin
20 polymeroinnissa. Loop-reaktorivaihe on pelkkä esipolymerointivaihe. Tähän
julkaisuun viitataan tässä vain sen takia, että siinä mainitaan loop-reaktori
kaasufaasireaktorin yhteydessä.

Tämä keksintö perustuu siihen yllättävään havaintoon, että käyttämällä loop-
25 reaktoripolymerointia inertissä alhaalla kiehuvaan hiilivedyssä (nk. light
diluent-prosessi) yhdessä kaasufaasipolymeroinnin kanssa on mahdollista saa-
vuttaa erityisiä etuja, jotka eivät olisi mahdollisia käytettäessä edellämainittuja
tavanomaisia nestefaasi-polymerointeja yhdessä kaasufaasipolymeroinnin kans-
sa.

30 Siten esilläolevan keksinnön kohteena on aikaansaada prosessi, joka tekee
mahdolliseksi bimodaalisen ja/tai leveän molekyylipainojakautuman omaavan
polyeteenin valmistamisen, jolla on erinomaiset sulavirtausominaisuudet ja
ekstruusio- ja valuominaisuudet. Tämä johtuu siitä, että loop-reaktorin käyttö

mahdollistaa paremman lämmönsiirron reaktioseoksesta ja siksi tasaisemman lämpötilaprofiilin sekä suuremman suspensiotiheyden ja siten paremman sekoittumisen kuin konventionaalisten sekoitinreaktoreiden käyttö.

- 5 Edelleen loop-reaktorin käyttö mahdollistaa lyhyemmät viipymäajat ja korkeammat polymeerin sulaindeksit, koska siinä voidaan käyttää korkeampia vetykonsentraatioita ja siki on mahdollista saavuttaa kapeampi molekyylipainojakautuma slurryvaihetuotteessa. Lyhyt viipymäaika loop-reaktorissa yhdistyneenä kaasufaasireaktorin joustavuuteen sallii tiheydeltään alhaisemman
10 tuotteen valmistamisen ja helpommat laatumuutokset. Edelleen loop-reaktorin ja yhden tai useamman kaasufaasireaktorin yhdistelmän käyttö sallii erilaisten katalyyttien käyttämisen ja siten joustavuuden katalyyttien valinnassa.

- Nämä kohteet saavutetaan keksinnön mukaisessa monivaiheprosessissa bimo-
15 daalisen tai leveän molekyylipainon omaavan polyeteenin valmistamiseksi eteenä polymeroivan katalyyttisysteemin läsnäollessa monivaiheisessa reaktiosekvenssissä, jossa ensimmäinen reaktiovaihe on nestefaasipolymerointivaihe ja sen jälkeen tulevan reaktiovaiheen muodostaa yksi tai useampi kaasufaasipolymerointivaihe. Keksinnön mukaisesti ensimmäisessä reaktiovaiheessa
20 polymeroidaan eteenä loop-reaktorissa inertissä alhaalla kiehuvässä hiilivetyväliaineessa viipymäajan ollessa vähintään 10 minuuttia, reaktioseosta poistetaan loop-reaktorista ja ainakin huomattava osa inertistä hiilivetyväliaineesta erotetaan ja polymeeri siirretään yhteen tai useampaan kaasufaasireaktoriin, missä polymerointi suoritetaan loppuun eteenimonomeerin ja valinnaisesti
25 vedyn ja/tai komonomeerin läsnäollessa.

- Yleisesti keksinnön mukaisessa prosessissa voidaan käyttää mitä tahansa eteenipolymeerien valmistukseen sopivaa katalyyttiä. Sellaisia katalyyttejä ovat
30 mm. Ziegler-katalyytit, jotka sisältävät siirtymämetallia Periodisen alkuainetaulukon ryhmistä IV, V tai VI, yhdessä kokatalyytin, tavallisesti alkyylialumiiniyhdisteen kanssa. Suositeltava siirtymämetalli on titaani ja katalyytit voivat olla tuettuja eli epäorgaanisella kantajalla, kuten silika, alumina tai silika-alumina, tai ne voivat olla ilman erillistä kantajaa.

Suosittelavia katalyyttejä ovat esimerkiksi suomalaisissa patenttihakemuksissa 905430, 902123, 901895, 900842, 906323, 905703, 895526, 894266, 893621, 892153 ja 872459 esitetyt katalyytit. On kuitenkin huomattava, että keksinnön mukainen prosessi ei ole katalyyttispesifinen ja siksi siinä voidaan käyttää mitä tahansa sopivan aktiivisuuden ja säädettävän molekyylipainon antavaa katalyyttiä.

Ensimmäinen vaihe keksinnön mukaisessa prosessissa suoritetaan loop-reaktorissa, johon syötetään inerttiä hiilivetyväliainetta, eteeniä, vetyä, katalyyttiä ja valinnaisesti komonomeeriä. Loop-reaktori voi olla tavanomaista rakennetta, johon sisältyvät elimet eri syöttökomponenttien syöttämiseksi reaktoriin, elimet polymeeri-hiilivety suspension kierrättämiseksi reaktorin läpi, lämmönsiirtoelimet polymerointilämmön poistamiseksi ja elimet polymeerisuspension poistamiseksi reaktorista.

Polymerointiväliaineena käytetään inerttiä alhaalla kiehuvaa hiilivetyä. Esimerkkejä hiilivedyistä ovat alifaattiset hiilivedyt, kuten propaani, butaani, pentaani, heksaani, heptaani ja oktaani sekä alisykliset hiilivedyt kuten sykloheksaani ja sykloheptaani. On mahdollista käyttää myös yhden tai useamman edellä esitetyn hiilivedyn seosta.

Katalyyttiä, mieluummin hiilivetylietteenä ja yhdessä kokatalyytin kanssa, inerttiä hiilivetyväliainetta, eteeniä, vetyä ja valinnaisesti komonomeeriä syötetään jatkuvasti loop-reaktoriin. Reaktioseosta kierrätetään jatkuvasti reaktorin läpi, jolloin muodostuu partikkelimuodossa olevan polyeteenin suspensio inertissä hiilivetyväliaineessa. Loop-reaktorin reaktio-olosuhteet valitaan siten, että vähintään 20 %, mutta mieluummin 40-90 % kokonaistuotannosta polymeroituu loop-reaktorissa. Lämpötila voidaan valita väliltä 75-110 °C, edullisesti väliltä 85-100 °C. Reaktoripaine voidaan valita väliltä 40-90 bar, edullisesti väliltä 50-65 bar. Viipymäajan tulee olla vähintään 10 min, mutta edullisesti viipymäaika on kuitenkin välillä 1-2 tuntia. Vedyn moolisuhde eteeniin valitaan riippuen halutun tuotteen sulaindeksistä, mutta bimodaalisen polyeteenin valmistuksessa se tulee olemaan välillä 0-1,0.

Erityisiä etuja saavutetaan, jos inerttinä hiilivetyväliaineena käytetään ylikriittisessä tilassa olevaa hiilivetyä, edullisesti propaania. Tämä merkitsee sitä, että reaktio suoritetaan sellaisissa olosuhteissa, joissa lämpötila ja paine ovat yläpuolella sen reaktioseoksen vastaavien kriittisten pisteiden, jonka muodostavat eteeni, propaani, vety ja mahdollinen komonomeeri, mutta lämpötila on alempi kuin muodostuvan polymeerin sulamispiste. Siten lämpötila loop-reaktorissa tulee olemaan välillä 95-110 °C ja paine välillä 60-90 bar.

Käyttämällä ylikriittistä propaanifaasia on mahdollista käyttää korkeampia vetykonsentraatioita kuin alikriittisissä olosuhteissa olisi mahdollista tai jos käytettäisiin isobutaania tai muita hiilivetyjä. Tuotteen liukeneminen on vähäisempää ja hiilivedyn (propaanin) ja vedyn eriotaminen flash-tekniikalla on helpompaa. Ylikriittisissä olosuhteissa reaktorissa esiintyy käytännössä vain yksi reaktiofluidi, jossa ei ole erotettavissa neste- ja kaasufaaseja, ja tämä antaa hyvän lämmönsiirron, kaasujen vapaan sekoittumisen fluidiin ja reaktioväliaineen alhaisen viskositeetin.

Reaktioseosta poistetaan joko jatkuvasti tai jaksottain tavanomaisella tavalla loop-reaktorista. Inertti hiilivetyväliaineseos sekä mahdollinen komonomeeri ja vety, mikäli sitä on käytetty, poistetaan polymeeripartikkeleista tavanomaisella tavalla, esimerkiksi flash-tekniikalla. Hiilivetyväliaine, jäljellä olevat monomeerit ja vety voidaan kierrättää takaisin loop-reaktoriin.

Konsentroidu polymeeriseos syötetään sitten kaasufaasireaktoriin. Tämä reaktori voi olla tavanomainen fluidipetireaktori, vaikka muunkin tyyppisiä kaasufaasireaktoreita voidaan käyttää. Fluidipetireaktorissa peti käsittää muodostuneita ja kasvavia polymeeripartikkeleita samoin kuin katalyyttikomponentteja. Peti pidetään fluidisoidussa tilassa johtamalla kaasumaisia komponentteja, kuten eteenimonomeeria sellaisella virtausnopeudella, joka saa hiukkaset toimimaan fluidina. Fluidisointikaasu voi sisältää myös inerttejä kantokaasuja, kuten typpeä, sekä haluttaessa myös vetyä modifiointiaineena.

Toisessa vaiheessa käytettävä kaasufaasireaktori voi toimia lämpötila-alueella 60-115 °C, edullisesti 70-110 °C. Paine voi olla alueella 10-25 bar eteenin

osapaineen ollessa välillä 4-20 bar. Vedyn moolisuhde eteenin on edullisesti alhaisempi kuin loop-reaktorissa. Siten vedyn konsentraatio kaasufaasireaktorissa voi olla välillä 0-10 mol-%.

- 5 Kaasufaasireaktoriin voidaan haluttaessa syöttää myös erilaisia komonomeerejä. Näitä komonomeerejä ovat esimerkiksi propeeni-, 1-buteeni, penteeni, 1-hekseeni, 1-okteeni tai 4-metyyli-1-penteeni.

10 On myös edullista käyttää sellaista kaasufaasireaktoria, joka on varustettu sekoittajalla. Sekoittaja auttaa pitämään reaktoripinnat puhtaina ja parantaa kaasun jakautumista reaktoriin.

15 Keksintö ei ole rajoitettu kaksivaiheprosessiin. Yhden kaasufaasireaktorin sijasta on mahdollista käyttää kahta tai jopa kolmea kaasufaasireaktoria loop-reaktorin perässä.

20 Keksinnön mukaista prosessikonfiguraatiota kuvataan edelleen seuraavassa viittaamalla oheisen piirustuksen kuvioon, jossa loop-reaktoria on merkitty viitenumerolla 10. Katalyyttiä syötetään katalyyttisäiliöstä 11 katalyyttisyöttimen 12 avulla katalyytin siirtolinjan 13 kautta loop-reaktoriin 10. Eteeniä linjasta 14, alhaalla kiehuva hiilivetyä linjasta 15, vetyä linjasta 16 ja valin-
naista komonomeeriä linjasta 17 syötetään loop-reaktoriin 10 linjan 18 kautta. Loop-reaktorissa 10 reaktioseosta kierrätetään sopivilla kierrätyselimillä (ei esitetty) ja samalla polymeroitumislämpöä poistetaan jäähdyttämällä reaktoria
25 tai reaktioseosta jäähdytysjärjestelmän (ei esitetty) avulla.

30 Loop-reaktorista 10 polymeeri-hiilivetyseos syötetään flash-erottimeen 20 yhden tai useamman poistovenyttiin 19 ja tuotteen poistolinjan 21 kautta. Polymeeripartikkeleista poistetut hiilivetyväliaine, jäljellä oleva monomeeri ja komonomeeri ja vety poistetaan flash-erottimesta 20 linjan 23 kautta joko laimentimen talteenottoyksikköön (ei esitetty) linjan 24 kautta tai kierrätetään takaisin loop-reaktoriin linjan 25 kautta. Polymeeripartikkelit poistetaan flash-erottimesta linjan 22 kautta kaasufaasireaktoriin 30.

Kaasufaasireaktorin 30 alaosassa on polymeeripartikkelien muodostama peti, joka pidetään leijutilassa puhaltamalla kaasumaista monomeeriä, komonomeeriä ja vetyä linjan 37 kautta reaktorin 30 pohjaan ja kaasunjakolevyn 31 läpi. Kaasumaisia komponentteja poistetaan jatkuvasti reaktorin 30 huipusta linjan 5 34 kautta ja kierrätetään kompressorin 36, jäähdytyslaitteen 35 ja linjan 37 kautta takaisin reaktorin 30 pohjaan. Reaktoriin 30 voidaan syöttää myös eteeniä linjasta 33, komonomeeriä linjasta 40, typpeä linjasta 41 ja vetyä linjasta 42. Reaktori 30 voi olla varustettu mekaanisella sekoittimella 38 reaktori-
10 pintojen pitämiseksi puhtaina ja kaasun jakautumisen parantamiseksi. Tuotetta poistetaan jaksottain tai jatkuvasti kaasufaasireaktorista 30 linjan 39 kautta tuotteen talteenottosysteemiin (ei esitetty).

Vaikka kuviossa on esitetty vain yksi kaasufaasireaktori, on selvää, että on mahdollista käyttää kahta tai useampaa kaasufaasireaktoria keksinnön mukai-
15 sessa prosessissa oheisten patenttivaatimusten mukaisesti.

Keksintöä kuvataan oheisien suoritusesimerkkien avulla.

Esimerkit 1-8

20

Eteenin kaksivaihepolymeroinnissa käytettiin pilot-mittakaavaista loop-reaktoria, jonka kapasiteetti oli noin 50 kg/h ja kaasufaasireaktoria, jonka kapasiteetti oli n. 75 kg/h sisältäen myös loop-reaktorista tulevan tuotteen. Eteenin lisäksi käytettiin loop-reaktorissa komonomeerinä 1-buteenia ja kaasufaasi-
25 reaktorissa 1-buteenia ja 1-hekseeniä. Modifiointiaineena käytettiin vetyä. Loop-reaktoriin lisättävä katalyytti oli valmistettu PCT-hakemuksen FI90/00279 esimerkissä 1 esitetyllä tavalla. Loop-reaktorissa käytettiin reaktioliaineena propaania tai isobutaania.

30 Loop-reaktorista tulevasta tuotteesta poistettiin kaasumaiset ja kaasuuntuvat jakeet flash-säiliössä, jonka jälkeen tuote siirrettiin kaasufaasireaktoriin, jossa polymerointia jatkettiin, Esimerkeissä 2, 3, 7 ja 8 tutkittiin pelkästään loop-reaktoripolymerointia. Polymerointiolosuhteet ja tuotemoninaisuudet on esitetty oheisessa taulukossa.

TAULUKKO

Esimerkki	1	2	3	4	5	6	7	8	
5	Loop-reaktori								
	C ₃	iC ₄	C ₃	C ₃	C ₃	iC ₄	iC ₄	iC ₄	
	Tuotantonopeus (kg/h)	24	17	14	20	22	30	18	20
	Katalyyttisyöttö (g/h)	12	2	8	15	4	5	20	8
10	Katalyytin aktiivisuus (kg/g)	2,0	8,5	1,8	1,3	5,4	6,0	0,9	2,5
	Lämpötila (°C)	95	95	85	85	75	95	92	91
	Kriittinen lämpötila (°C)	85							
	Paine (bar)	65	47	65	65	65	50		
15	Kriittinen paine (bar)	50							
	Eteenipitoisuus (mol-%)	7,6	8,7	7,8	6,8	7,1	8,5		
	Vetytitoisuus (mol-%)	1,9	1,0	1,2	0,7	1,5	1,8		
	1-Buteenipitoisuus (mol-%)	0,0	0,0	7,6	7,5	11,7	0,0		
	Viipymäaika (h)	0,5	1,2	1,7	1,1	1,0	1,3		
20	Tuotteen tiheys (kg/m ³)	978	967	944	929	943	971	936	935
	Sulaindeksi MFR ₂	96	8	260	150	148	140	1,7	0,2
	D(Mw/Mn)		3,5		4,0				
25	Kaasufaasi-reaktori								
	Tuotantonopeus (kg/h)	25			10	29	27		
	Lämpötila (°C)	85			75	75	85		
	Paine (bar)	20			20	20	20		
30	Eteenipitoisuus (mol-%)	10			15	31	10		
	Vetytitoisuus (mol-%)	0,8			3,0	8,1	0,1		
	1-Buteenipitoisuus (mol-%)	0,8			3,8	7,8	0,0		
	1-Hekseenipitoisuus (mol-%)	0,0			0,0	0,0	0,9		
	Viipymäaika (h)	3,7			5,4	6,8	2,5		
35	Lopputuote								
	Tuotantonopeus	49			30	51	57		
	Katalyyttiaktiivisuus (kg/g)	4,0				12,5	11,4		
40	Tuotteen tiheys (kg/m ³)	948			929	928	955		
	Sulaindeksi MFR ₂				0,7	0,8			
	Sulaindeksi MFR ₅	0,6					0,8		
	D(Mw/Mn)	12			9		23		
45	Putken painetesti								
	5,3 MPa						> 3200→		
	4,6 MPa						> 3200→		
50	D = Molekyylipainojakautuma (Mw/Mn)								
	C ₃ = propaani								
	iC ₄ = isobutaani								

Keksinnön mukaisella prosessilla voidaan tuottaa bimodaalisia tuotteita, joissa on säädettävä molekyylipainojakautuma D(Mw/Mn). Esimerkeissä 1, 4 ja 6

5 tuotteiden molekyylipainojakautumat D olivat 12, 9 ja 23. Keksinnön mukaisella prosessilla kyetään vieläkin laajempaan vaihteluväliin. Normaaleissa unimodaaleissa tuotteissa vastaavat D -arvot Ziegler-tyyppisiä katalyyttejä käytettäessä ovat yleensä 3,5-6. Keksinnön mukaisessa prosessissa loop-reaktori tuottaa kapean molekyylipainojakautuman omaavia tuotteita. Esimerkissä 2 ja 4 mitatut arvot $D = 3,5$ ja $4,0$ ovat tyypillisiä arvoja.

10 Esimerkeissä 5 ja 6 valmistetuista tuotteista ekstrudoitiin putkia prosessoitavuuden ollessa hyvä. Esimerkin 6 putkille suoritettiin painetestit pitämällä putkia paineissa 5,3 ja 4,6 MPa yli 3200 H (testien yhä jatkuessa), mikä osoittaa putkien hyvää lujuutta. Unimodaalisesta lineaarisesta polyeteenistä ei voida valmistaa vastaavat ominaisuudet omaavia putkia.

15 Loop-reaktoriprosessi tekee mahdolliseksi korkean vetytitoisuuden käyttämisen, varsinkin käytettäessä superkriittistä propaania laimentimena. Kuten esimerkkejä 1, 5 ja 6 suoritettaessa havaittiin, ei mitään kaasukuplien muodostumista ollut havaittavissa. Sulaindeksi MFR_2 voi olla niinkin korkea kuin 260 ilman mitään ongelmia (esimerkki 3).

20 Loop-reaktorilla voidaan tuottaa alhaisen tiheyden omaavia tuotteita käytettäessä ylikriittistä propaania laimentimena. Pelkän propaanin kriittinen lämpötila on n. $92\text{ }^\circ\text{C}$ ja kriittinen paine n. 45 bar (g). Esimerkin 1 olosuhteissa kriittinen lämpötila oli n. $85\text{ }^\circ\text{C}$ ja kriittinen paine n. 50 bar (g), mikä tarkoittaa ylikriittisiä olosuhteita. Käytettäessä muita hiilivetyjä reaktioväliaineena liukoi-

25 suus estää pääsemästä tiheydessä arvon n. 945 alapuolelle (heksaanilaimennin) tai alle n. 935 (isobutaanilaimennin). Esimerkin 4 mukaisesti on mahdollista päästä tiheyteen 929 kg/m^3 sulaindeksin ollessa hyvin korkea ($MFR_2 = 150$) ilman reaktorin tukkeutumista. Esimerkkiä 7 suoritettaessa havaittiin, että käytettäessä isobutaania laimentimena reaktori tukkeutui tiheyden ollessa

30 936 kg/m^3 ja sulaindeksi MFR_2 ollessa 1,7. Käytettäessä isobutaania laimentimena onnistuttiin pääsemään tiheyteen 935 kg/m^3 sulaindeksin MFR_2 ollessa alhaisempi (0,2), kuten esimerkki 8 osoittaa.

Patenttivaatimukset

1. Monivaiheprosessi bimodaalisen ja/tai leveän molekyylipainon omaavan polyeteenin valmistamiseksi eteeniä polymeroivan katalyyttijärjestelmän läsnä-
5 ollessa monivaiheisessa reaktiosekvenssissä, jossa ensimmäinen reaktiovaihe on nestefaasipolymerointivaihe ja toisen reaktiovaiheen muodostaa yksi tai useampi kaasufaasipolymerointivaihe, t u n n e t t u siitä, että ensimmäisessä reaktiovaiheessa eteeniä polymeroidaan loop-reaktorissa (10) inertissä alhaalla kiehvassa hiilivetyväliaineessa viipymäajan ollessa ainakin 10 minuuttia,
10 reaktioseosta poistetaan loop-reaktorista (10) ja ainakin huomattava osa inertistä hiilivetyseoksesta erotetaan ja polymeeri siirretään yhteen tai useampaan kaasufaasireaktoriin (30), missä polymerointi suoritetaan loppuun eteenin ja valinnaisesti vedyn ja komonomeerin läsnäollessa.
- 15 2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen prosessi, t u n n e t t u siitä, että polymerointi ensimmäisessä vaiheessa suoritetaan korkeammassa vetykonsentraatiossa korkeamman sulaindeksin omaavan polymeerin valmistamiseksi, ja myöhemmissä vaiheissa eteeniä tai eteeniä ja komonomeerejä polymeroidaan alhaisemmassa vetykonsentraatiossa alhaisen sulaindeksin ja alhaisen tiheyden
20 omaavan eteenihomopolymeerin tai kopolymeerin valmistamiseksi.
3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen prosessi, t u n n e t t u siitä, että vedyn moolisuhde eteeniin nähden on alueella 0-1 mol/mol, edullisesti alueella 0-0,5 mol/mol.
25
4. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen prosessi, t u n n e t t u siitä, että inertti hiilivetyväliaine on valittu ryhmästä propaani, butaani, pentaani, heksaani, heptaani ja oktaani.
- 30 5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen prosessi, t u n n e t t u siitä, että inertti hiilivetyväliaine on propaani.
6. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen prosessi, t u n n e t t u siitä, että polymerointi loop-reaktorissa (10) suoritetaan ylikriittisissä olosuh-

teissa, jolloin polymerointilämpötila ja paine ovat kyseisen hiilivetyväliaineen, monomeerin, vedyn ja valinnaisen komonomeerin muodostaman seoksen vastaavien kriittisten pisteiden yläpuolella ja polymerointilämpötila on alhaisempi kuin syntyvän polymeerin sulamispiste.

5

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen prosessi, t u n n e t t u siitä, että polymerointi loop-reaktorissa (10) suoritetaan lämpötilassa 95-110 °C ja paineessa 60-90 bar.

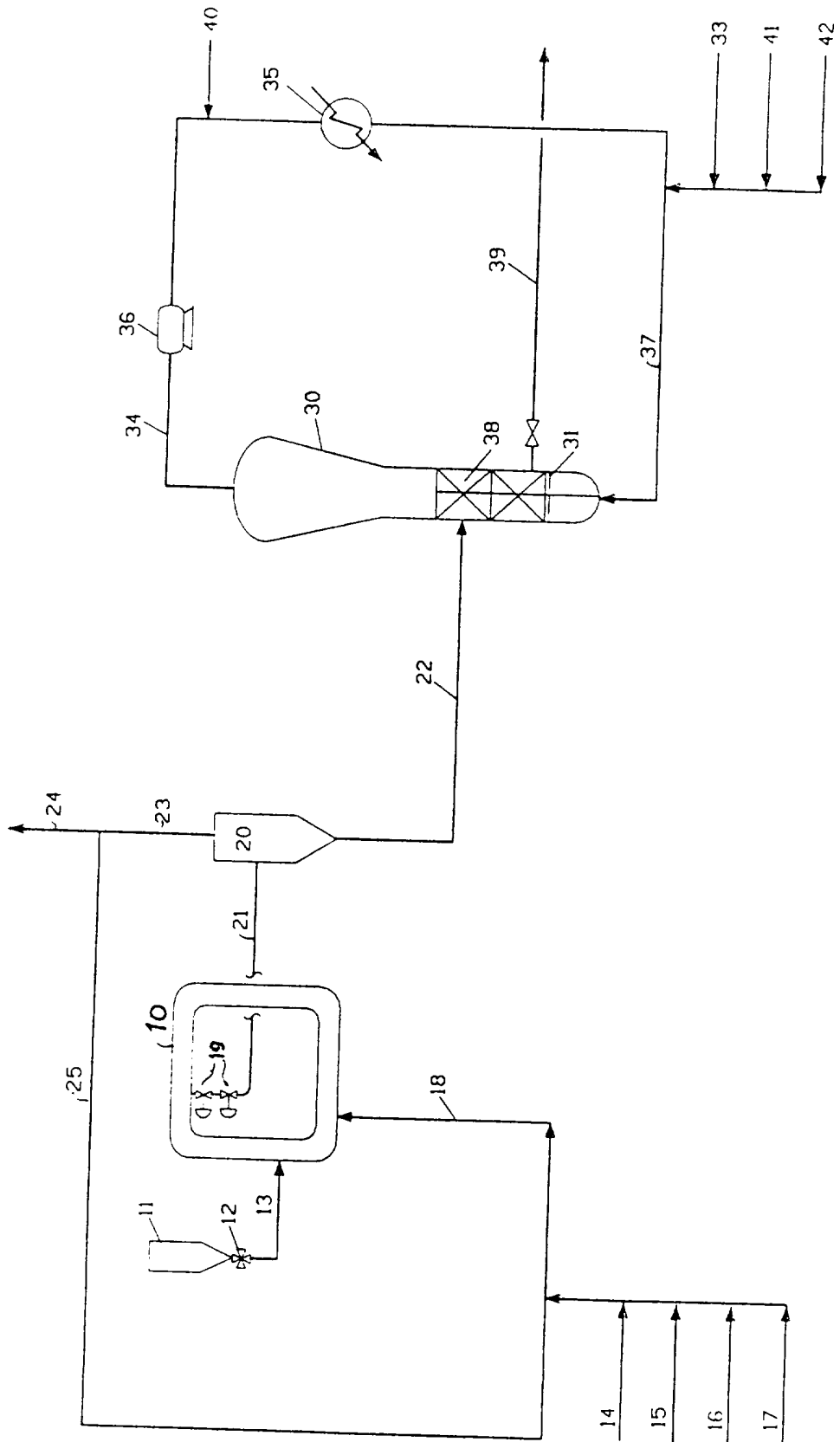
10

Patentkrav

1. Flerstegsprocess för framställning av polyeten med bimodal och/eller bred molekylvikt i närvaro av ett katalysatorsystem som polymeriserar eten i en reaktionssekvens med flera steg, där det första reaktionsskedet är ett polymerisationsskede i vätskefas och det andra reaktionsskedet bildas av en eller flera gasfaspolymeringsskeden, k ä n n e t e c k n a d därav, att i det första reaktionsskedet polymeriseras eten i en loop-reaktor (10) i ett inert, lågt kokande kolvätemedium med en dröjtid på åtminstone 10 minuter, reaktionsblandning avlägsnas från loop-reaktorn (10) och åtminstone en avsevärd del av den inerta kolväteblandningen separeras och polymeren överförs i en eller flera gasfasreaktorer (30), där polymerisationen slutförs i närvaro av eten och valbart väte och komonomer.
5
2. Process enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att i det första skedet utförs polymerisationen i en högre vätekoncentration för framställning av en polymer med högre smältindex och i de senare skedena polymeriseras eten eller eten och komonomerer i en lägre vätekoncentration för framställning av etenhomopolymer eller kopolymer med lågt smältindex och låg täthet.
10
3. Process enligt patentkrav 2, k ä n n e t e c k n a d därav, att molförhållandet mellan väte och eten är inom området 0-1 mol/mol, fördelaktigt inom området 0-0,5 mol/mol.
15
4. Process enligt något av föregående patentkrav, k ä n n e t e c k n a d därav, att det inerta kolvätemediet valts från gruppen propan, butan, pentan, hexan, heptan och oktan.
20
5. Process enligt patentkrav 4, k ä n n e t e c k n a d därav, att det inerta kolvätemediet är propan.
25
6. Process enligt något av föregående patentkrav, k ä n n e t e c k n a d därav, att polymerisationen i loop-reaktorn (10) utförs vid överkritiska förhållanden, varvid polymerisationstemperaturen och trycket är ovanför de
30

kritiska punkterna av blandningen som bildas av ifrågavarande kolvätemedium, monomer, väte och valbart komonomer och polymerisationstemperaturen är lägre än smältpunkten på polymeren som bildas.

- 5 7. Process enligt patentkrav 6, k ä n n e t e c k n a d därav, att polymerisationen i loop-reaktorn (10) utförs vid en temperatur av 95-110 °C och vid trycket 60-90 bar.



86867