



SUOMI—FINLAND

(FI)

**Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen**

**[B] (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLÄGGNINGSSKRIFT 68630**

- C (45) Patentti myönnetty 10 10 1985
Patent meddelat**
- (51) Kv.lk./Int.Cl.* C 08 F 4/16, B 01 J 31/38
// C 08 F 2/06, 2/18, 2/34
- (21) Patentihakemus — Patentansökning 834679
- (22) Hakemispäivä — Ansökningsdag 19.12.83
- (23) Alkupäivä — Giltighetsdag 19.12.83
- (41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig 20.06.85
- (44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. —
Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad 28.06.85
- (86) Kv. hakemus — Int. ansökan
- (32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet

(71) Neste Oy, Keilaniemi, 02150 Espoo 15, Suomi-Finland(FI)

(72) Jukka Seppälä, Helsinki, Suomi-Finland(FI)

(74) Forssén & Salomaa Oy

(54) Menetelmä ja laite jauhemaisen koordinaatiokatalysaattorin lisäämiseksi jatkuvatoimisesti paineelliseen reaktoriin - Förfarande och anordning för kontinuerlig tillsättning av en pulverformig koordinationskatalysator till en trycksatt reaktor

(57) Tiivistelmä

Keksintö kohdistuu menetelmään ja laitteeseen jauhemaisen koordinaatiokatalysaattorin lisäämiseksi paineelliseen polymerointireaktoriin. Jauhemainen koordinaatiokatalysaattori suspendoidaan juoksevaan vahaan. Katalysaattorin ja vahan seos pumpataan inertin väliaineen avulla polymerointireaktoriin (11), jossa vaha liukenee ja katalysaattori vapautuu. Vahaan suspendoidun koordinaatiokatalysaattorin (13) lisäysnopeutta reaktoriin (11) säädetään muuttamalla inertin väliaineen pumppausnopeutta. Inerttinä väliaineena käytetään kuivattua ja tyytettyä heptaania (18) ja vahana polyeteenivahaa. Laitteeseen (10) kuuluu polymerointireaktoriin (11) yhdistetty katalysaattorin lisäysputki (12), joka sisältää juoksevaan vahaan suspendoitua jauhemaista koordinaatiokatalysaattoria, ja välineet inertin väliaineen pumppaamiseksi lisäysputkeen (12) ja seoksen syöttämiseksi polymerointireaktoriin (11).

(57) Sammandrag

Uppfinningen avser ett förfarande och en anordning för tillsättning av en pulverformig koordinationskatalysator till en trycksatt polymerisationsreaktor. Den pulverformiga koordinationskatalysatorn suspenderas i ett flytande vax. Blandningen av katalysator och vax pumpas med hjälp av ett inert medium till polymerisationsreaktorn (11), där vaxet upplöses och katalysatorn frigörs. Hastigheten på tillsättningen av den i vax suspenderade koordinationskatalysatorn (13) till reaktorn (11) regleras genom ändring av pumphastigheten på det inerta mediet. Som inert medium används ett torkat och nitrerat heptan (18) och som vax ett polyetenwax. Till anordningen (10) hör ett med polymerisationsreaktorn (11) förenat katalysator-tillsättningsrör (12), som innehåller den i flytande vax suspenderade pulverformiga koordinationskatalysatorn, och medel för pumpning av det inerta mediet till tillsättningsröret (12) och matning av blandningen till polymerisationsreaktorn (11).

Menetelmä ja laite jauhemaisen koordinaatiokatalysaattorin lisäämiseksi jatkuvatoimisesti paineelliseen reaktoriin
Förfarande och anordning för kontinuerlig tillsättning av en pulverformig koordinationskatalysator till en trycksatt reaktor

Keksinnön kohteena on menetelmä jauhemaisen koordinaatiokatalysaattorin lisäämiseksi paineelliseen reaktoriin.

5 Keksinnön kohteena on myös laite jauhemaisen koordinaatiokatalysaattorin lisäämiseksi paineelliseen reaktoriin.

Olefiinien koordinaatiopolymerointi tapahtuu joko kaasufaasi-, liuos- tai suspensiopolymerointina. Suspensio- ja liuospolymeroinnissa väliaineena tai liuottimena on orgaaninen hiilivety, kuten esim. heptaani,
10 johon katalysaattori suspendoidaan (kiinteät katalysaattorit) tai liuotetaan, monomeerit liukenevat ja polymeeri joko suspendoituu (suspensiopolymerointi) tai liukenee (liuospolymerointi). Reaktorin paine on 5-150 bar, yleensä 10-30 bar ja lämpötila 0-250°C.

15 Koordinaatiokatalysaattorit, kuten esim. $TiCl_3 \cdot 1/3 AlCl_3$ ovat erittäin herkkiä menettämään aktiivisuutensa jo pienilläkin niiden kanssa tekemisiin tulevilla happi- tai kosteuspitoisuuksilla. Katalysaattorin käsittelyn on tapahduttava kaikissa vaiheissa inertissä ympäristössä esim. typpi-atmosfäärissä. Koordinaatiokatalysaattorit ovat joko nesteitä tai kiinteitä
20 jauheita. Kokatalysaattorit ovat aina nesteitä, kuten esim. Et_3Al , joiden syöttö jatkuvatoimisesti reaktoriin ei ole ongelma.

Kiinteä katalysaattori on muodoltaan hienoa jauhetta. Tällaisen jauheen syöttöä reaktoriin on käsitelty esim. US-patenteissa 3.849.334, 3.652.527,
25 3.726.845, 3.780.135 ja 3.846.394. US-patentissa 3.849.334 on Ziegler-katalysaattorisysteemi sijoitettu kiinteään vahaan, jonka sulamispiste on yli 30°C.

Jauhemainen katalysaattori suspendoidaan yleensä erillisessä sekoitusas-

tiassa hiilivetyväliaineeseen, esim. heptaanin. Tätä suspensiota syötetään sitten pumppaamalla reaktoriin. Ongelmana on, että kiintoaines saostuu helposti ja muodostaa tukoksia. Toisaalta kiintoainesta sisältävän suspension pumppaaminen annostelupumpulla ei käy päinsä. Tämänkaltaisiin
5 lisäysjärjestelmiin on jouduttu tekemään erilaisia linjojen puhdistus- ja huuhtelujärjestelmiä, kuten esim. US-patentissa 3.726.845 on esitetty.

Keksinnön päämääränä on aikaansaada parannus nykyisiin tunnettuihin menetelmiin. Keksinnön yksityiskohtaisempana päämääränä on aikaansaada menetelmä, joka mahdollistaa jauhemaisen koordinaatiokatalysaattorin lisäämi-
10 sen jatkuvatoimisesti paineelliseen reaktoriin siten, että kiintoaineen saostusongelmat on eliminoitu ettei tarvita erilaisia linjojen puhdistus- ja huuhtelujärjestelmiä.

Keksinnön päämäärät saavutetaan menetelmällä, jolle on pääasiallisesti tunnusomaista se, että jauhemainen koordinaatiokatalysaattori suspendoidaan juoksevaan vahaan, ja että katalysaattorin ja vahan seos pumpataan inertin väliaineen avulla polymerointireaktoriin, jossa vaha liukenee ja katalysaattori vapautuu.
15

Keksinnön päämääränä on myös aikaansaada laite jauhemaisen koordinaatiokatalysaattorin lisäämiseksi jatkuvatoimisesti paineelliseen reaktoriin, jossa laitteessa ei tarvita erilaisia linjojen puhdistus- ja huuhtelujärjestelmiä.
20

Keksinnön mukaiselle laitteelle on pääasiallisesti tunnusomaista se, että laitteeseen kuuluu polymerointireaktoriin yhdistetty katalysaattorin lisäysputki, joka sisältää juoksevaan vahaan suspendoitua jauhemaista koordinaatiokatalysaattoria, ja välineet inertin väliaineen pumppaamiseksi
25 lisäysputkeen ja seoksen syöttämiseksi polymerointireaktoriin.
30

Tehdyn keksinnön mukaan jauhemainen koordinaatiokatalysaattori voidaan suspendoida vahaan, joka on sopivalla liuottimella laimennettu juoksevaan, sakeaan muotoon. Liuottimena on edullista käyttää hiilivetyliuotinta, mie-
35 luimmin samaa liuotinta kuin polymerointireaktorissa, esimerkiksi heptania. Vahana on edullista käyttää polyeteenivahaa. Polyeteenivahan pitoi-

suus heptaanissa voi olla 5-20 %.

Polyeteenivahan ja heptaanin käyttö on edullista koska:

- 5 a) Polyeteenin tai sen kopolymerien polymeroinneissa lisätty pienenhkö
vahamäärä on "oikeaa ainetta", jota reaktorissa polymeroinnin aikana
muutenkin syntyy.
- 10 b) Polyeteenivaha ei sisällä katalysaattorin kannalta haitallisia ainei-
ta (esim. polaarisia yhdisteitä), joten se on inertti polymeroinnin
kannalta.
- 15 c) Vahan viskositeettia on helppo säädellä heptaanin liuossuhteen avul-
la, katalysaattorijauhe ei saostu tällaisessa seoksessa pitkässäkään
(2 viikkoa) ajassa, mutta seos on kuitenkin käsiteltävissä esim. injek-
tioruiskujen avulla.
- 20 d) Polyeteenivahan ja heptaanin seokseen sekoitettu katalysaattori ei ole
niin herkkä ympäristön hapelle ja kosteudelle kuin puhdas jauhemainen
katalysaattori, sillä vahaseos suojaa katalysaattoripartikkelien pin-
taa.
- 25 e) Juokseva vahaseos liukenee reaktorissa olevaan hyvin sekoitettuun
n. 0 - 250°C lämpöiseen heptaanin (tai muuhun hiilivetyyn) siten,
että kiinteät katalysaattoripartikkelit vapautuvat ja ovat valmiit
polymerointiin.
- f) Seosta on helppo annostella.
- 30 Vaha/heptaaniseokseen voidaan lisätä katalysaattorijauhetta yleensä
0,5-25 mmol eli n. 0,1 - 5 g 30 ml:n vahamäärää kohti, josta määrästä
saadaan polymeeria tyypillisesti enintään n. 1500 kg.

35 Polyeteenivahan ja heptaanin seoksen viskositeetti on sellainen, ettei
seos kulje moitteettomasti annostelupumpun imupuolella. Toisaalta myös
kiintoaines (= katalysaattori) aiheuttaa pumpun tukkeutumista ja kulu-
mista.

Keksinnön mukaisessa laitteessa käytettävässä katalyysaattoriputkessa ei ole liikkuvia osia, joita kiinteät partikkelit voisivat vahingoittaa. Katalyysaattoripanosta voidaan esivalmistella typpikaapissa ja kuljettaa suljetussa katalyysaattoriputkessa käyttöpaikalle. Katalyysaattorin lisäysnopeutta voidaan säädellä säätämällä heptaanin pumppausnopeutta annostelupumpussa. Kun kaksi katalyysaattorin lisäysputkea kytketään rinnakkain, voidaan esim. kolmitieventtiilien avulla käyttää toista lisäysputkea toisen lisäysputken ollessa täytettävänä, jonka johdosta keksinnön mukaisessa laitteessa saavutetaan täydellinen jatkuvatoimisuus. Jatkuvatoimisuus voidaan saavuttaa myös muilla tavoilla, jotka ilmenevät jäljempänä.

Keksintöä selitetään yksityiskohtaisesti viittaamalla oheisien piirustuksien kuvioissa esitettyyn keksinnön erääseen edulliseen suoritusmuotoon, johon keksintöä ei kuitenkaan ole tarkoitus yksinomaan rajoittaa.

Kuvio 1 esittää keksinnön mukaisessa menetelmässä käytetyn laiteratkaisun erästä edullista suoritusmuotoa kaaviomaisena sivukuvana.

Kuvio 2 esittää kuvion 1 mukaisessa laitteessa käytetyn katalyysaattorin lisäysputken erästä edullista suoritusmuotoa sivukuvana.

Kuvio 3 esittää keksinnön mukaisessa menetelmässä käytetyn laiteratkaisun erästä toista edullista suoritusmuotoa kaaviomaisena sivukuvana.

Kuvion 1 mukaisessa suoritusmuodossa keksinnön mukaisessa menetelmässä käytettävää laitetta on merkitty yleisesti viitenumerolla 10. Laitteella 10 lisätään jauhemaista koordinaatiokatalyysaattoria jatkuvatoimisesti paineelliseen reaktoriin 11. Tässä suoritusmuodossa laitteeseen 10 kuuluu katalyysaattorin lisäysputki 12, annostelupumppu 16, heptaanin syöttösäiliö 17 sekä syöttölinja 15 heptaanin pumppaamiseksi annostelupumpun 16 avulla katalyysaattorin lisäysputken 12 toiseen päähän. Katalyysaattorin lisäysputki 12 on toisesta päästään luonnollisesti yhdistetty linjaa 14 myöten reaktoriin 11. Katalyysaattorin lisäysputki 12 sisältää vahaan, kuten esim. polyeteenivahaan suspendoitua jauhemaista koordinaatiokatalyysaattoria 13. Katalyysaattorin lisäysputki 12 on varustettu molemmista päistään palloventtiileillä 24 ja 25. Palloventtiilin 25 sijasta voidaan luonnollisesti käyttää myös kolmitieventtiiliä. Katalyysaattorin lisäysput-

ki 12 on liitetty puristinliittimellä 26 syöttölinjaan 15 ja vastaavasti puristinliittimellä 27 reaktoriin 11 johtavaan linjaan 14. Heptaanin syötösäiliössä 17 olevaa kuivattua ja tyytettyä heptaania on merkitty viitenumerolla 18. Nuolella 19 on merkitty typen sisäänvirtausta ja vastaavasti nuolella 20 typen ulosvirtausta. Syöttölinjaan 15 on sijoitettu painemittari 21, varoventtiili 22 sekä venttiili 23, joka sijaitsee syöttölinjassa 15 ennen puristinliitintä 26.

10 Kuviossa 2 on esitetty katalysaattorin lisäysputken 12 yksityiskohtaisempi rakenne suuremmassa mittakaavassa. Lisäysputken 12 vaippa on edullisesti ruostumatonta terästä ja vaipan toisessa päässä on palloventtiili 24 ja toisessa päässä kolmitieventtiili 25. Typen sisäänvirtausta lisäysputkeen 12 on merkitty viitenumerolla 28.

15 Keksinnön mukaisessa menetelmässä vahaan sekoitettu kiinteä katalysaattorijauhe ladataan typpikaapissa kuvion 2 mukaiseen katalysaattoriputkeen 12, jonka jälkeen katalysaattoriputken 12 päissä olevat venttiilit 24 ja 25 suljetaan. Tämän jälkeen katalysaattori säilyy putken 12 sisällä ja katalysaattoriputki 12 on valmiina asennettavissa kiinni polymerointireaktoriin 11. Katalysaattorin sisältävä vaha 13 puristetaan katalysaattoriputkesta 12 reaktoriin 11 pumppaamalla katalysaattoriputken 12 toiseen 20 päähän syöttölinjaa 15 myöten annostelupumpulla 16 kuivattua ja tyytettyä heptaania 18 korkeassa paineessa. Reaktorissa 11 vaha liukenee ja katalysaattori vapautuu ja kiinteät katalysaattoripartikkelit ovat valmiina 25 polymerointiin. Katalysaattorin lisäysnopeutta reaktoriin 11 voidaan säädellä säätämällä heptaanin 18 pumppausnopeutta annostelupumpussa 16.

Keksinnön eräessä edullisessa suoritusmuodossa linjojen 15 ja 14 väliin 30 kytketään esim. kolmitieventtiileillä kaksi tai useampia katalysaattorin lisäysputkia 12, jolloin toista katalysaattorin lisäysputkea 12 käytettäessä toinen katalysaattorin lisäysputki 12 voi olla vietyä täytettäväksi, jonka johdosta saavutetaan täydellinen jatkuvatoimisuus.

35 Jatkuvatoimisuus saavutetaan myös kuvion 3 mukaisella rakenteella. Siinä toiminta katalysaattorin syöttövaiheessa on periaatteeltaan sama kuin edellä kuvatussa kahta katalysaattorin lisäysputkea käyttävässä rakenteessa. Erona on, että kun katalysaattoriputki on tyhjentynyt, voidaan

se täyttää muuttamalla kolmitieventtiileiden 24a,25 asentoa ja imemällä katalysaattorin ja vahan seos 13 varastosäiliöstä 29 tyhjän avulla putki-
linjaa 30 myöten katalysaattorin lisäysputkeen 12. Tässä rakenteessa ei
tarvitse katalysaattoriputkia irrottaa käytön ajaksi eikä täyttöä tar-
5 vitse tehdä typpikaapissa.

Kuvion 3 mukaisessa suoritusmuodossa alipainelinjaa on merkitty viitenu-
merolla 32 ja tyhjöpumppua viitenumeraalla 31. Alipainelinjaan 32 on si-
joitettu väliastia 33, näkölasia 34 sekä venttiililaite 35.

10

Täyttö voidaan aikaansaada myös paineen avulla, jolloin ei tarvita tyhjö-
pumppua 31 ja alipainelinjaa 32 laisinkaan.

Edellä on esitetty ainoastaan keksinnön eräitä edullisia suoritusmuotoja
15 ja alan ammattimiehelle on selvää, että niihin voidaan tehdä lukuisia
modifikaatioita oheisissa patenttivaatimuksissa esitetyn keksinnöllisen
ajatuksen puitteissa.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä jauhemaisen koordinaatiokatalysaattorin lisäämiseksi paineelliseen polymerointireaktoriin, jossa menetelmässä jauhemainen koordinaatiokatalysaattori on suspendoituna juoksevaan vahaan, t u n n e t t u siitä, että katalysaattorin ja vahan seos sijoitetaan erilliseen katalysaattorin lisäysputkeen (12), josta seos pumpataan inertin väliaineen avulla polymerointireaktoriin (11), jossa vaha liukenee ja katalysaattori vapautuu.
5
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vahaan suspendoidun koordinaatiokatalysaattorin (13) lisäysnopeutta reaktoriin (11) säädetään muuttamalla inertin väliaineen pumppausnopeutta.
10
3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että inerttinä väliaineena käytetään kuivattua ja tyytettyä heptaan-ia (18) ja vahana polyeteenivahaa.
15
4. Laite jauhemaisen koordinaatiokatalysaattorin lisäämiseksi paineelliseen polymerointireaktoriin, t u n n e t t u siitä, että laitteeseen (10) kuuluu polymerointireaktoriin (11) yhdistetty katalysaattorin lisäysputki (12), joka sisältää juoksevaan vahaan suspendoitua jauhemaista koordinaatiokatalysaattoria, ja välineet inertin väliaineen pumppaamiseksi lisäysputkeen (12) ja seoksen syöttämiseksi polymerointireaktoriin (11).
20
5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen laite, t u n n e t t u siitä, että katalysaattorin lisäysputki (12) on varustettu molemmista päistään venttiililaitteilla (24,25).
25
6. Patenttivaatimuksen 4 tai 5 mukainen laite, t u n n e t t u siitä, että laitteeseen (10) kuuluu välineet lisäysputken (12) täyttämiseksi imun tai paineen avulla.
30
7. Jonkin patenttivaatimuksien 4-6 mukainen laite, t u n n e t t u siitä, että hiiliväliaineen syöttölinjan (15) ja polymerointireaktoriin (11) johtavan syöttölinjan (14) väliin on kytketty rinnan ainakin kaksi katalysaattorin lisäysputkea (12).
35

Patentkrav

1. Förfarande för tillsättning av en pulverformig koordinationskatalysator till en trycksatt polymerisationsreaktor, vid vilket förfarande den pulverformiga koordinationskatalysatorn är suspenderad i ett flytande vax, k ä n n e t e c k n a t därav, att blandningen av katalysator och vax placeras i ett separat tillsättsrör (12) för katalysatorn, varifrån blandningen pumpas med hjälp av ett inert medium till polymerisationsreaktorn (11) där vaxet upplöses och katalysatorn frigörs.
2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att tillsättningshastigheten av den i vax suspenderade koordinationskatalysatorn (13) till reaktorn (11) regleras genom ändring av pumpningshastigheten av det inerta mediet.
3. Förfarande enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att som inert medium används ett torkat och nitrerat heptan (18) och som vax ett polyetenwax.
4. Anordning för tillsättning av en pulverformig koordinationskatalysator till en trycksatt polymerisationsreaktor, k ä n n e t e c k n a d därav, att till anordningen (10) hör ett med polymerisationsreaktorn (11) förenat katalysatortillsättningsrör (12), som innehåller den i flytande vax suspenderade pulverformiga koordinationskatalysatorn och medel för pumpning av det inerta mediet till tillsättningsröret (12) och för matning av blandningen till polymerisationsreaktorn (11).
5. Anordning enligt patentkravet 4, k ä n n e t e c k n a d därav, att katalysatortillsättningsröret (12) är försett med ventilanordningar (24,25) vid sina båda ändar.
6. Anordning enligt patentkravet 4 eller 5, k ä n n e t e c k n a d därav, att till anordningen (10) hör medel för fyllning av tillsättningsröret (12) med hjälp av sug eller tryck.

7. Anordning enligt något av patentkraven 4-6, k ä n n e t e c k n a d därav, att mellan kolmediets matningslinje (15) och polymerisationsreaktorns (11) ledande matningslinje (14) har kopplats parallellt åtminstone två katalysatortillsättningsrör (12).

5

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Kuulutusjulkaisuja:-Utläggningsskrifter: Saksan Liittotasavalta-Förbundsrepubliken Tyskland(DE) 1 295 813 (C 08 F 2/18).

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Ruotsi-Sverige(SE) 367 553 (B 01 j 11/84).

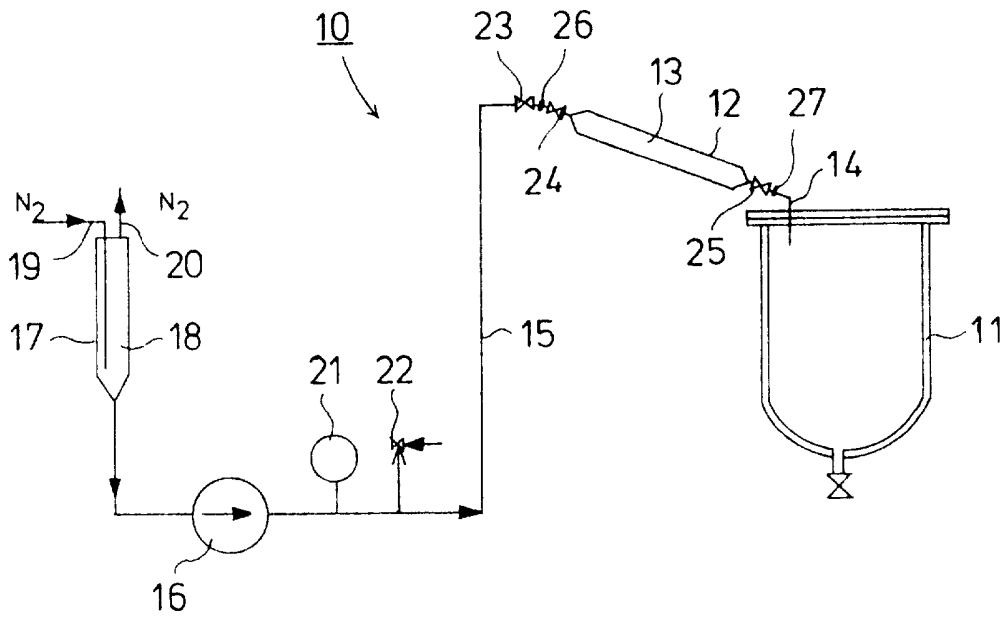


FIG. 1

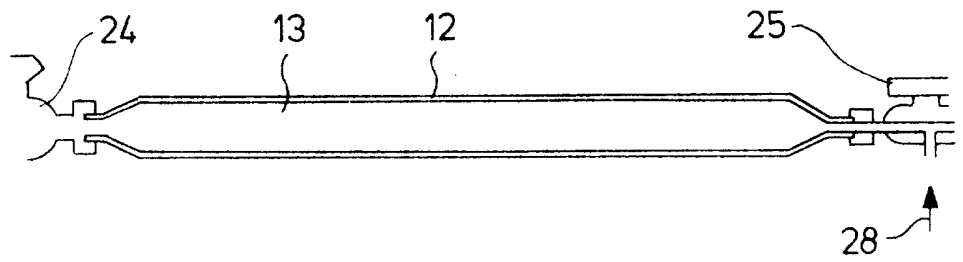


FIG. 2

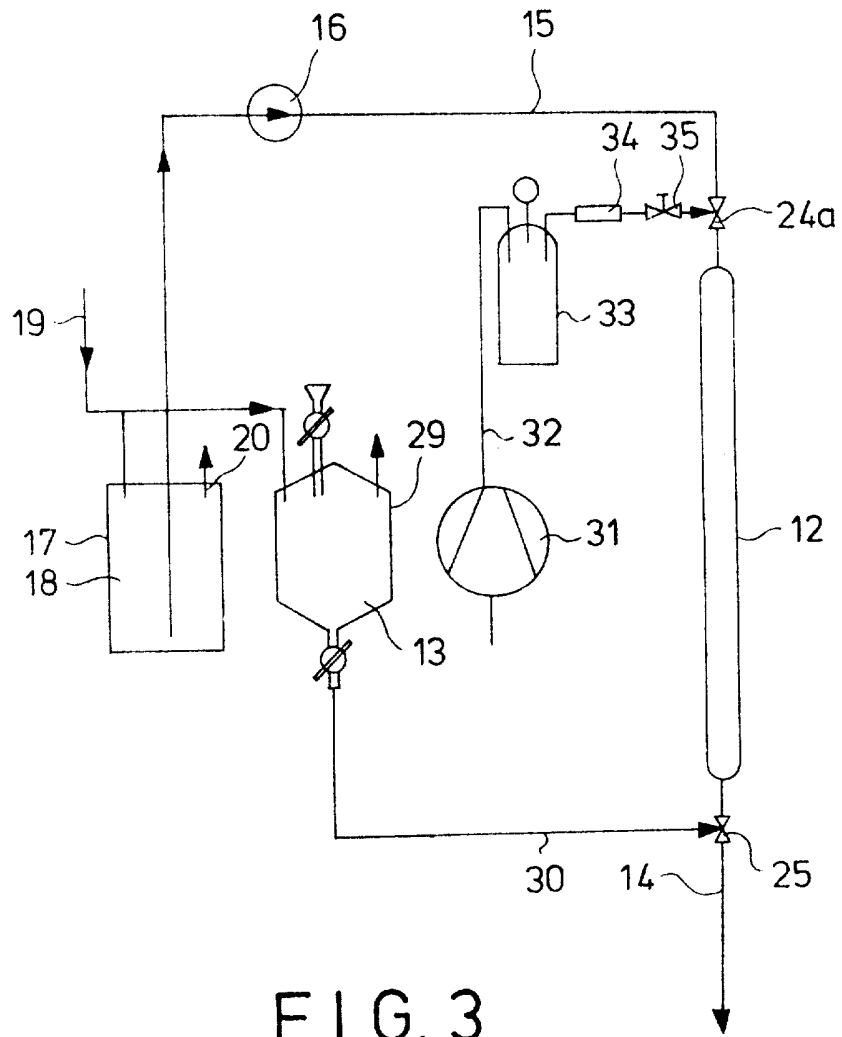


FIG. 3