



FI 0000899298

**(B) (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLAGGNINGSSKRIFT****89929****(40) Patentti myönnetty
Patent mottolat 10 12 1993****(51) Kv.1k.5 - Int.cl.5****C 08F 10/02, 2/06****SUOMI-FINLAND****(FI)****Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen**

(21) Patentihakemus - Patentansökning	906427
(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	31.08.93

(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)**

(74) Asiamies - Ombud: Forssén & Salomaa Oy**(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning****Menetelmä eteenin homo- tai kopolymeroimiseksi
Förfarande för homo- eller sampolymerisering av eten****(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer****DE B 1520461 (C 08F 10/00), EP A 5215 (C 08F 10/00), US A 4582816 (C 08F 4/64)****(57) Tiivistelmä - Sammandrag**

Keksintö koskee menetelmää eteenin homo- tai kopolymeroimiseksi Ziegler-Natta-katalyytin ja mahdollisen komonomeerin ja vedyn läsnäollessa propaanissa partikkelimuodossa olevan eteenin homo- tai kopolymerin valmistamiseksi, Keksinnön mukaisesti polymerointi suoritetaan loop-reaktorissa sellaisissa olosuhteissa, joissa lämpötila on suurempi kuin eteenin, propaanin ja mahdollisen vedyn ja komonomeerin muodostaman seoksen kriittinen lämpötila, mutta alempi kuin polymeroinnissa muodotuvan eteenipolymeerin sulamislämpötila, ja paine on korkeampi kuin ko. seoksen kriittinen paine.

Uppfinningen avser ett förfarande för homo- eller sampolymerisering av eten i närvaro av en Ziegler-Natta-katalysator och en eventuell komonomer för framställning av en homo- eller sampolymer av eten i partikelform. Enligt uppfinningen utförs polymeriseringen i en loop-reaktor i sådana förhållanden vid vilka temperaturen är högre än den kritiska temperaturen på blandningen som bildas av eten, propan och eventuellt väte och komonomer, men lägre än smälttemperaturen av etenpolymeren som bildas vid polymerisationen och trycket är högre än det kritiska trycket på ifrågavarande blandning.

Menetelmä eteenin homo- tai kopolymeroimiseksi

Förfarande för homo- eller sampolymerisering av eten

5

Keksintö koskee menetelmää eteenin homo- tai kopolymeroimiseksi kiinteiden polymeeripartikkeleiden muodossa.

- Eteenin polymerointi kiinteiden partikkelien muodossa nestefaasissa on tunnettua.
- 10 Tällaisissa prosesseissa polymerointi suoritetaan tyypillisesti reaktioväliaineessa tai laimentimessa, jonka muodostaa isobutaani, pentaani, heksaani tai muu tyydytetty alifaattinen hiilivety. Polymerointi suoritetaan usein Ziegler-Natta-katalyytin läsnäollessa korotetussa lämpötilassa. Monomeerien lisäksi polymeroinnissa käytetään usein modifiointiaineena vetyä, jolla voidaan vaikuttaa syntyvän polymeerin molekyylipainoon
- 15 ja muihin ominaisuuksiin.

- Tunnetaan myös prosesseja, joissa reaktioväliaineena käytetään nestemäistä propaania. Esimerkiksi US-patentissa 4 754 007 on esitetty prosessi partikkelimuodossa olevan eteenikopolymeerin valmistamiseksi käyttäen nestefaasina nestemäistä propaania. Tällä
- 20 tavalla esitetään vältettävän eräitä edellämainittujen hiilivetyjen käyttöön liittyviä ongelmia. Näitä haittoja ovat mm. se, että käyttökelpoinen lämpötila on rajoitettu, koska korkeissa lämpötiloissa polyeteeniä liukenee reaktioväliaineeseen. Tästä johtuen komonomeerien ja reaktioväliaineen erottaminen toisistaan on vaikeaa. Lisäksi syntyvillä kopolymeereillä on suhteellisen leveä molekyylipainojakautuma.

25

- US-patentin 4 754 007 mukaan reaktioväliaineena käytetään nestemäistä propaania. Tällä tavalla saavutettavia etuja ovat propaanin halpuuden lisäksi se, että propaanilla on alhaisempi höyrystymislämpö ja se on helpommin haihtuvaa kuin esimerkiksi isobutaani. Siten propaanin käyttö mahdollistaa tehokkaamman reaktioväliaineen
- 30 erottamisen polymeeristä. Lisäksi propaanin käyttö edesauttaa reaktorin pysymistä puhtaana polymeroitaessa eteenia partikkelimuodossa.

US-patentissa todetaan erityisesti se, että polymerointi tulisi suorittaa propaanin kriittisen lämpötilan alapuolella, joka on 96,8 °C. Prosessi suoritetaan patentin mukaan panosreaktorissa, jossa nestefaasin yläpuolella on huomattava kaasutilavuus. Jos halutaan käyttää jatkuvatoimista loop-reaktoria, niin tilanne on tällöin kokonaan erilainen. Reaktorin on
5 tällöin oltava kokonaan nestefaasin täyttämä, koska reaktioväliaineessa olevat kaasukuplat aiheuttaisivat kavitointia ja siten kulumista reaktioväliaineen kierrätyspumpuissa. Tilanne pahenee, jos loop-reaktorissa halutaan valmistaa korkeamman sulaindeksin omaavaa tuotetta lisäämällä reaktioväliaineeseen vetyä. Kriittisen pisteen alapuolella toimittaessa, kuten US-patentissa 4 754 007, tapahtuu faasien erottumista vedyn kupliessa
10 sekä paineiskuja, joten prosessi ei ole sovellettavissa loop-reaktoriin.

Voidaan osoittaa, että loop-reaktorin reaktioseoksen sisältäessä propaania 93 mol-% ja eteeniä 7 mol-%, seoksen kriittinen piste on $T_c = 92,9$ °C, $P_c = 44,1$ bar. Jos reaktioväliaineessa on eteeniä 7 mol-% ja vetyä 2 mol-% (lopun propaania), on reaktorin maksimi
15 operoitavissa oleva lämpötila 75 °C, mikä on aivan liian alhainen lämpötila polymeroinnin kannalta. Seoksella, jossa on eteeniä 7 mol-% ja vetyä 2,5 mol-% (lopun propaania) on maksimi operoitavissa oleva lämpötila enää vain 60 °C. Siten on selvää, että mainitun US-patentin mukainen prosessi ei ole toteutettavissa loop-reaktorissa.

20 Keksinön mukaisesti on kuitenkin havaittu, että loop-reaktoria voidaan käyttää, jos polymerointi suoritetaan kriittisen pisteen yläpuolella. Tarkemmin sanottuna kysymyksessä on sen fluidiseoksen kriittinen piste, jonka muodostavat monomeerinä toimiva eteeni (+ mahdolliset komoneerit), propaani ja mahdollisesti modifiointiaineena toimiva vety. Eteeni ja vety laskevat mainittua kriittistä pistettä jonkin verran ja kriittinen piste on
25 kokeellisesti määritettävissä, kun tiedetään reaktioväliaineessa olevien komponenttien konsentraatiot.

Siten keksintö koskee menetelmää eteenin homo- tai kopolymeroimiseksi Ziegler-Natta-katalyytin ja mahdollisen komonomeerin ja vedyn läsnäollessa propaanissa partikkeli-
30 muodossa olevan eteenin homo- tai kopolymerin valmistamiseksi loop-reaktorissa. Keksinön mukainen menetelmä on tunnettu siitä, että polymerointi suoritetaan loop-

reaktorissa sellaisissa olosuhteissa, joissa lämpötila on suurempi kuin eteenin, propaanin ja mahdollisen vedyn ja komonomeerin muodostaman fluidiseoksen kriittinen lämpötila, mutta alempi kuin polymeroinnissa muodostuvan eteenipolymeerin sulamislämpötila, ja paine on korkeampi kuin ko. seoksen kriittinen paine.

5

Ylikriittisessä tilassa olevan propaanifaasin käyttämisestä seuraa lukuisia tärkeitä etuja:

- 1) Reaktorin vetytitoisuutta voidaan säätää laajalla alueella, koska operointi tapahtuu kriittisen pisteen yläpuolella. Tällöin ei voida enää puhua neste- ja kaasufaaseista, vaan
10 kysymyksessä on yksi faasi. Faasien erottumista ei siten pääse tapahtumaan ennen kuin vetykonsentraatio kasvaa erittäin korkeaksi. Siitä johtuen reaktorissa voidaan valmistaa useamman laatuista polymeerejä kuin esimerkiksi iso-butaania käytettäessä tai käytettäessä propaania kriittisen pisteen alapuolella toimittaessa. Vetyä voidaan lisätä riittävästi, koska vedyn tai kaasujen erottumista (kuplimista) ei tapahdu tarvittavilla
15 vetykonsentraatioilla.

- 2) Koska reaktoria operoidaan ylikriittisissä olosuhteissa, reaktiofluidin kompressibiliteetti on hyvä ja reaktorin käynnistys ja operointi (paineen säätö) helpottuu, sillä paineisku-vaikutuksia ei esiinny. Tuotteen ulosotossa esiintyy aina nestetilavuuden muutoksia,
20 minkä seurauksena tapahtuu kuplimista. Toimittaessa ylikriittisessä tilassa kuplimisilmiötä ei esiinny.

- 3) Polyeteenin liukoisuus on huonompi propaaniin kuin isobutaaniin, jolloin erityisesti korkean sulaindeksin, kuten esim. 50-500, omaavat polymeeripartikkelit eivät liukene
25 väliaineeseen ja reaktori likaantuu vähemmän.

- 4) Koska propaanin kiehumispiste on alhainen, voidaan hiilivedyt erottaa polymeroinnin jälkeen polymeeripartikkeleista tehokkaammin.

Keksinnön mukainen menetelmä soveltuu eteenin homo- tai kopolymeroimiseksi. Sopivia komonomeereja ovat mm. propeeni, 1-buteeni, 1-penteeni, 1-hekseeni, 4-metyyli-1-penteeni, 1-okteeni, 1-dekeeni, 1-dodekeeni ja 1-oktadekeeni.

- 5 Vedyn käyttö modifiointiaineena soveltuu erityisen hyvin keksinnön mukaiseen menetelmään käytettäessä Ziegler-Natta-tyyppisiä katalyyttejä ja haluttaessa korkeamman sulaindeksin omaavia polymeerejä. Vetyä voidaan edellämainituista syistä johtuen lisätä aina riittävä määrä.
- 10 Polymerointi suoritetaan siis olosuhteissa, joissa lämpötila on korkeampi kuin propaanin, eteenin ja mahdollisen komonomeerin sekä vedyn muodostaman seoksen kriittinen piste ja alhaisempi kuin syntyvän eteenipolymeerin sulamispiste, ja paine on korkeampi kuin reaktioseoksen kriittinen paine. Tällöin muodostuva polymeeri on erillisinä hiukkasina, joilla on oleellisesti tasainen koko ja muoto.
- 15 Siten keksinnön mukainen polymerointi suoritetaan edullisesti lämpötila-alueella 90-110°C. Koska ylikriittisessä tilassa olevan fluidin tiheys on voimakkaasti riippuvainen paineesta kriittisen pisteen läheisyydessä, tulee operointipaine valita niin korkeaksi, että paineen vaikutus tiheyteen on vähäisempi. Riittävä painealue riippuu käytetystä vetykonsentraatiosta, mutta yleensä sopiva paine polymerointireaktorissa on välillä 60-20 80 bar. Vetyä voidaan reaktorin operoitavuuden kärsimättä lisätä aina 4 mol %-iin asti. Yleisesti polymerointireaktio suoritetaan propaanissa, johon lisätään monomeerinä toimiva eteeni, mahdolliset komonomeerit sekä vety ja katalyytti. Polymeeriä poistetaan jaksottain reaktorista, polymeeri erotetaan propaanista ja monomeereistä tavanomaisella 25 tavalla. Edullisesti polymeeri erotetaan muista aineista flash-tekniikalla alentamalla painetta.

- Polymerointikatalyyttinä voidaan käyttää mitä tahansa eteenin polymeroinnissa tavanomaisesti käytettäviä katalyyttejä. Ziegler-katalyytit ovat erittäin sopivia 30 käytettäviksi keksinnön mukaisessa menetelmässä. Ne ovat katalyyttejä jotka sisältävät siirtymämetallikomponentteja Alkuaineiden jaksollisen järjestelmän ryhmien IV, V ja

VI metalleista. Titaania sisältävät katalyytit ovat erityisen sopivia ja keksinnön mukaisessa menetelmässä käytettävät katalyytit voivat sisältää myös kantajan, joka voi olla esimerkiksi silika, alumina ja silika-alumina.

- 5 Ziegler-katalyyttien lisäksi keksinnön mukaisessa menetelmässä voidaan käyttää edullisesti muita katalyyttityyppejä, kuten esimerkiksi kromikatalyyttejä. Katalyytin valinta riippuu oleellisesti siitä, minkä tyyppistä polyeteeniä on tarkoitus valmistaa.

- Keksinnön mukainen menetelmä ei ole rajoitettu pelkästään yhteen loop-reaktoriin. On
10 mahdollista ja joissakin tapauksissa jopa edullista käyttää sarjassa kahta loop-reaktoria, jolloin molemmissa reaktoreissa tai kummassa reaktorissa tahansa voidaan käyttää hyvin korkeita vetykonsentraatioita ja näinollen voidaan valmistaa leveän tai bimodaalisen molekyylipainojakautuman omaavia eteenipolymeerejä ja/tai kopolymeerejä.

- 15 Keksinnön selittämiseksi viitataan edelleen seuraaviin esimerkkeihin 1-3, joissa polymerointi suoritettiin pilot-mittakaavaisessa loop-reaktorissa, jossa reaktorin läpimitta oli 0,25 m ja pituus 12 m. Katalyyttinä esimerkeissä käytettiin silikakantajalla olevaa Ziegler-Natta tyyppistä katalyyttiä, jossa Ti-pitoisuus oli 4,30 p-%, Mg-pitoisuus 2,80 p-% ja Al-pitoisuus 1,20 p-%.

20

Loop-reaktorin ajo-olosuhteet ja tuotteen ominaisuudet on esitetty jäljempänä olevassa taulukossa.

Taulukko 1

	<u>Ajo-olosuhteet</u>	<u>Esimerkki 1</u>	<u>Esimerkki 2</u>	<u>Esimerkki 3</u>
5	Lämpötila (°C)	98 °C	98 °C	98 °C
	Paine (bar)	65 bar	65 bar	65 bar
	Katalyytin syöttönopeus (g/h)	11	11	11
	Propaanin syöttönopeus (kg/h)	32	30	30
	Eteenin syöttönopeus (kg/h)	21	22	25
10	Eteenikonsentraatio (mol-%)	6,5	6,4	6,4
	Vedyn syöttönopeus (g/h)	43	47	57
	Vetykonsentraatio (mol-%)	1,44	1,48	1,67
	Polymeerin tuotantonopeus (kg/h)	20	20	20
	<u>Tuoteominaisuudet</u>			
15	Tiheys (kg/m ³)	980,6	982,0	983,0
	Sulaindeksi MI2 (g/10 min)	67,0	86,0	104,0
	Keskim. partikkelikoko (mm)	0,27	0,27	0,27
	Bulkkitiheys (kg/m ³)	425	422	420

20

Suoritettaessa esimerkkien mukaiset koeajot todettiin, että reaktorin operoitavuus oli erinomainen huolimatta siitä, että vetypitoisuutta nostettiin sulaindeksin korottamiseksi.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä eteenin homo- tai kopolymeroimiseksi Ziegler-Natta-katalyytin ja mahdollisen komonomeerin ja vedyn läsnäollessa propaanissa partikkelimuodossa olevan
5 eteenin homo- tai kopolymerin valmistamiseksi loop-reaktorissa, t u n n e t t u siitä, että polymerointi suoritetaan loop-reaktorissa sellaisissa olosuhteissa, joissa lämpötila on suurempi kuin eteenin, propaanin ja mahdollisen vedyn ja komonomeerin muodostaman seoksen kriittinen lämpötila, mutta alempi kuin polymeroinnissa muodostuvan eteenipolymeerin sulamislämpötila, ja paine on korkeampi kuin ko. seoksen kriittinen
10 paine.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polymerointilämpötila on välillä 95-110 °C ja paine välillä 60-80 bar.
- 15 3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vetypitoisuus propaanissa on välillä 0-4 mol-%.
4. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polymerointi suoritetaan kahdessa tai useammassa sarjaan kytketyssä loop-reaktorissa.
20
5. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukaisella menetelmällä saatu polyeteeni, t u n n e t t u siitä, että polyeteenillä on korkea sulaindeksi, kuten esim. 50-500.

Patentkrav

1. Förfarande för homo- eller sampolymering av eten i närvaro av en Ziegler-Natta-katalysator och en eventuell komonomer och väte i propan för framställning av en
5 homo- eller sampolymer av eten i partikelform i en loop-reaktor, k ä n n e t e c k -
n a t därav, att polymeriseringen utförs i en loop-reaktor i sådana förhållanden vid
vilka temperaturen är högre än den kritiska temperaturen på blandningen som bildas av
eten, propan och eventuellt väte och komonomer, men lägre än smälttemperaturen av
etenpolymeren som bildas vid polymerisationen och trycket är högre än det kritiska
10 trycket på ifrågavarande blandning.
2. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att polymerisa-
tionstemperaturen är inom området 95-110 °C och trycket inom området 60-80 bar.
- 15 3. Förfarande enligt patentkrav 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att vätehalten
i propanet är inom området 0-4 mol-%.
4. Förfarande enligt något av föregående patentkrav, k ä n n e t e c k n a t därav,
att polymerisationen utförs i två eller flera seriekopplade loop-reaktorer.
20
5. Polyeten som erhållits med ett förfarande enligt något av föregående patentkrav,
k ä n n e t e c k n a t därav, att polyetenet har ett högt smältindex, såsom t.ex.
50-500.