



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETA' INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

UIBM

DOMANDA NUMERO	101994900349422
Data Deposito	21/02/1994
Data Pubblicazione	21/08/1995

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	08	F		

Titolo

PROCESSO PER LA POLIMERIZZAZIONE IN FASE GAS DELLE A-OLEFINE

Descrizione dell'invenzione industriale a nome:

S P H E R I L E N E S.r.l., di nazionalità italiana, con sede in Milano, Foro Buonaparte 31, ed HIMONT INCORPORATED, con sede in Wilmington, Delaware 19808, 2801 Centerville Road, U.S.A.,

21 FEB. 1994

* * * * *

MI 94 A / 00305

La presente invenzione riguarda un processo in continuo per la polimerizzazione in fase gas di olefine di formula $CH_2=CHR$, in cui R è idrogeno o un radicale alchilico, cicloalchilico o arilico avente da 1 a 12 atomi di carbonio, condotta in uno o più reattori aventi un letto fluidizzato, in presenza di un catalizzatore di elevata attività comprendente preferibilmente un composto di titanio avente almeno un legame Ti-alogeno supportato su dicloruro di magnesio in forma attiva.

Sono noti procedimenti di polimerizzazione in continuo di una o più olefine, come etilene e propilene, condotti in fase gas in reattori a letto fluidizzato, in presenza di un catalizzatore basato su un composto di un metallo di transizione appartenente ai gruppi IV, V o VI del Sistema Periodico degli Elementi: in particolare in presenza di un catalizzatore del tipo Ziegler-Natta o di un catalizzatore a base di ossido di cromo.

Il reattore è in genere costituito da una zona di reazione in cui le particelle del polimero sono mantenute allo stato

fluidizzato facendo passare una miscela di reazione gassosa contenente l'olefina(e) ed eventualmente un gas inerte attraverso un letto di particelle polimeriche e da una zona di rallentamento della velocità dei gas da cui la maggior parte delle particelle di polimero trascinate dal gas di fluidizzazione ricade nella sottostante zona di reazione. Il catalizzatore viene introdotto nel reattore in continuo ed il polimero costituente il letto fluidizzato viene allontanato dal reattore pure in continuo.

Una griglia di distribuzione dei gas posta nella parte inferiore del reattore al di sotto della zona di reazione costituisce il mezzo attraverso il quale i gas di fluidizzazione vengono inviati al letto di polimero e serve da sostegno del letto stesso quando la polimerizzazione viene interrotta.

La miscela gassosa, comprendente monomero, comonomero, gas inerte e regolatore di peso molecolare, in uscita dalla sommità del reattore viene inviata nuovamente al reattore in un punto al di sotto della griglia di distribuzione attraverso una linea di ricircolo sulla quale sono generalmente disposte apparecchiature per la compressione ed il raffreddamento dei gas stessi.

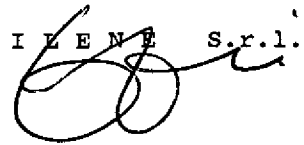
I monomeri freschi di reintegro vengono solitamente alimentati sulla linea di ricircolo dei gas in modo da avere una certa omogeneità della miscela gassosa stessa all'interno del reattore.

E' infatti noto che piccole variazioni delle condizioni operative nel corso della polimerizzazione, risultanti per esempio da minime variazioni nella qualità del catalizzatore o delle olefine usate nella reazione o da disomogeneità nella composizione e nella portata della miscela gassosa, possono comportare cambiamenti nel comportamento e nella attività catalitica delle particelle di polimero e hanno un effetto particolarmente negativo sul processo di polimerizzazione in fase gas. Queste piccole variazioni possono infatti causare un inaspettato aumento della quantità di calore svolta nella reazione che non può essere rimossa in maniera sufficientemente rapida ed efficiente dalla miscela di reazione gassosa che passa attraverso il letto.

Si possono così generare innalzamenti localizzati di temperatura ("hot spots") nel letto con conseguente formazione di agglomerati di polimero fuso.

Quando si formano tali innalzamenti localizzati di temperatura nel letto in genere è troppo tardi per prevenire la formazione degli agglomerati.

Tuttavia se le condizioni di reazione vengono corrette in tempo, specialmente diminuendo la temperatura o la pressione di polimerizzazione, o riducendo la velocità con la quale il catalizzatore viene alimentato al reattore al fine di evitare l'effetto negativo della indesiderata superattività, la quantità e la grandezza degli agglomerati potrebbero essere ridot-



te in una certa misura.

Nella pratica industriale queste operazioni non vengono generalmente compiute, in quanto comportano una diminuzione della produzione del polimero e un deterioramento della qualità del polimero prodotto.

Per evitare questi inconvenienti vengono usualmente scelte condizioni generali di polimerizzazione con un margine di sicurezza tale da non permettere innalzamenti locali di temperatura e conseguente formazione di agglomerati.

Per esempio vengono utilizzati catalizzatori con attività ridotta.

L'applicazione di queste condizioni risulta inevitabilmente o in una diminuzione sostanziale della produzione o in un deterioramento della qualità del polimero prodotto.

Il brevetto USP 3709853 descrive un processo per la polimerizzazione di etilene impiegante catalizzatori al cromo che vengono alimentati direttamente nel letto di polimerizzazione. I monomeri di alimentazione vengono impiegati, totalmente o in parte, per veicolare il catalizzatore all'interno del letto; preferibilmente si impiega solo una parte dei monomeri di alimentazione come veicolanti del catalizzatore, in quanto l'iniezione nel letto di elevate quantità di gas comporterebbe la formazione di canali preferenziali e perdita di fluidizzazione. E' da tener presente che l'introduzione del catalizzatore e di gas direttamente nel letto, anche se in piccole

quantità, costituisce comunque un disturbo per la fluidizzazione del letto stesso.

Per questo motivo si preferisce generalmente alimentare i monomeri freschi alla linea di ricircolo in modo che l'unica corrente gassosa che entra nel reattore sia quella costituita dal gas di fluidizzazione.

Il brevetto USP 4.855.370 descrive un processo di polimerizzazione in fase gas di etilene in cui i monomeri vengono alimentati alla linea di ricircolo assieme a quantità mirate di H₂O in modo da neutralizzare le cariche elettrostatiche che si formano all'interno del reattore e che causano l'adesione alle pareti del reattore del catalizzatore e delle particelle di polimero. Il punto di alimentazione dell'etilene è a valle dello scambiatore di calore posto sulla linea di ricircolo, in prossimità del punto di ingresso al reattore. In queste condizioni si ha insufficiente omogeneizzazione dei gas e le differenze locali di concentrazione del monomero reattivo nella miscela gassosa possono dare origine ai problemi descritti precedentemente. Inoltre tale soluzione può portare, nel caso in cui la miscela gassosa comprenda un comonomero pesante, all'introduzione nel reattore di tale comonomero in forma liquida, con conseguenti problemi di disomogeneità ed impaccamento nella parte bassa del letto.

Il brevetto USP 5.034.479 descrive un processo di polimerizzazione in fase gas di etilene e di sue miscele con altre

alfa-olefine in cui i monomeri, un gas inerte ed idrogeno vengono alimentati alla linea di ricircolo in un punto a monte dello scambiatore di calore per neutralizzare l'effetto negativo delle impurità presenti nella miscela gassosa di alimentazione.

Uno dei problemi che si riscontrano quando i monomeri di reintegro vengono alimentati sulla linea di ricircolo dei gas deriva dalla presenza nella miscela gassosa che viene ricircolata di particelle di solido trascinate dal gas in uscita dal reattore. La composizione della miscela gassosa in ricircolo è generalmente analoga alla composizione della miscela gassosa presente nei reattori e comprende, oltre ai monomeri da polimerizzare, anche gas inerti e regolatori di peso molecolare. La reattività del solido trascinato è in questo ambiente abbastanza bassa. Tuttavia in vicinanza del punto di alimentazione dei monomeri le particelle di solido vengono a trovarsi localmente in un ambiente altamente reattivo in quanto vengono praticamente investite da una corrente di monomeri; la polimerizzazione continua quindi anche all'interno della linea di ricircolo con conseguenti problemi di sporco del condotto stesso e delle apparecchiature poste lungo la linea stessa. Questo problema si evidenzia in modo particolare quando l'alimentazione viene effettuata in un punto compreso tra il compressore e lo scambiatore di calore che è generalmente il punto dove si registrano le temperature più alte e quindi dove la

reattività è più esasperata ed è tanto più sentito quando i monomeri alimentati sono in forma condensata.

L'alimentazione dei monomeri direttamente nel reattore viene di solito effettuata solo nei processi in fase gas in cui il letto di polimero viene agitato meccanicamente, in quanto in tali sistemi l'agitazione del letto permette di superare i problemi connessi con la non uniforme distribuzione dei gas all'interno del letto.

Si è ora trovato che è possibile risolvere i problemi di sporcamento dei reattori e delle apparecchiature di trasferimento e scarico del polimero e dei gas quando i monomeri di reintegro vengono alimentati direttamente nel reattore a letto fluidizzato in uno o più punti al di sopra di detto letto. Si è inoltre osservato sorprendentemente che nonostante i monomeri vengano alimentati nella parte alta del reattore generalmente in controcorrente al gas di fluidizzazione non si registrano interruzioni o inconvenienti al mantenimento di una fluidizzazione omogenea del letto di polimero: vengono inoltre risolti i problemi di sporcamento ed intasamento dei condotti e delle apparecchiature che si verificano quando l'alimentazione avviene sulla linea di ricircolo con conseguente miglioramento delle condizioni di conduzione dell'impianto e della qualità del prodotto. L'alimentazione dei monomeri nella parte alta del reattore consente inoltre una migliore omogeneizzazione dei monomeri nella corrente gassosa di fluidizzazione

senza che l'eventuale post-polimerizzazione dei monomeri freschi con le particelle di catalizzatore e/o polimero contenente catalizzatore trascinati nella zona di riduzione della velocità dei gas abbia conseguenze negative sulle proprietà del polimero. Per punto o punti al di sopra del letto fluidizzato si intende un qualsiasi punto o punti situato nella zona di riduzione di velocità della corrente di gas, in cui le particelle di polimero trascinate dalla corrente gassosa hanno la possibilità di ricadere nel letto fluidizzato. Per monomeri di reintegro si intendono i monomeri alimentati al reattore per compensare i monomeri consumati durante la reazione di polimerizzazione.

Costituisce pertanto oggetto della presente invenzione un processo in continuo per la polimerizzazione in fase gas di una o più olefine $\text{CH}_2=\text{CHR}$, dove R è idrogeno o un radicale alchilico, cicloalchilico o arilico avente da 1 a 12 atomi di carbonio, impiegando un catalizzatore comprendente il prodotto di reazione dei seguenti componenti: (A) un composto di titanio o vanadio contenente almeno un legame Ti-alogeno o V-alogeno, un alogenuro di magnesio ed eventualmente un composto elettrone donatore; (B) un composto di alluminio alchile; (C) eventualmente un composto elettrone donatore, detta polimerizzazione essendo condotta in uno o più reattori a letto fluidizzato comprendenti una zona di polimerizzazione formata dal letto fluidizzato ed una zona di rallentamento della velo-

cità dei gas situata sopra al letto, detto reattore a letto fluidizzato essendo associato con una linea di ricircolo comprendente un compressore ed un sistema di raffreddamento per mezzo della quale i gas in uscita dalla sommità del reattore vengono compressi, raffreddati ed inviati nuovamente al reattore in un punto al di sotto della zona di reazione, detto procedimento essendo caratterizzato dal fatto che il monomero o i monomeri freschi di reintegro vengono inviati direttamente in detto reattore a letto fluidizzato in uno o più punti al di sopra del letto fluidizzato.

Preferibilmente il processo di polimerizzazione viene condotto in presenza di un gas inerte scelto tra gli alcani aventi da 3 a 5 atomi di carbonio, tra i quali particolarmente preferito è il propano. Sono tuttavia utilizzabili anche altri gas inerti come ad esempio azoto, metano, etano.

Il catalizzatore utilizzato di preferenza comprende il prodotto della reazione di un composto di titanio contenente almeno un legame Ti-alogeno supportato su un cloruro di magnesio in forma attiva con un composto Al-trialchilico.

Al fine di migliorare l'efficienza produttiva i componenti del catalizzatore prima di essere introdotti nel reattore in fase gas possono essere sottoposti a seguenti trattamenti:

- (a) precontatto dei componenti del catalizzatore in assenza di olefina polimerizzabile o in presenza di detta olefina in quantità inferiori a 5 grammi per grammo di componente

catalitico solido (A);

- (b) prepolimerizzazione di una o più olefine $\text{CH}_2=\text{CHR}$, in quantità variabili da 10 grammi per grammo di componente solido (A) fino al 10% della resa finale del catalizzatore.

In questo caso il monomero o i monomeri di reintegro possono essere alimentati al reattore assieme alla corrente in uscita dal reattore di prepolimerizzazione che viene pure inviata al reattore di polimerizzazione in un punto posto al di sopra del letto fluidizzato.

Si è visto inoltre che operando secondo quanto descritto precedentemente è possibile alimentare al reattore dei monomeri in forma condensata senza che si verificano gli inconvenienti noti di impaccamento del letto e perdita di fluidizzazione. Oltre ai vantaggi descritti precedentemente l'alimentazione di monomeri liquidi contribuisce almeno in parte alla rimozione del calore di polimerizzazione, con conseguente miglioramento delle condizioni operative.

La polimerizzazione in fase gas viene condotta a temperatura inferiore alla temperatura di sinterizzazione del polimero. Generalmente la temperatura è compresa fra $50\text{ }^\circ\text{C}$ e $120\text{ }^\circ\text{C}$ e preferibilmente tra $70\text{ }^\circ\text{C}$ e $100\text{ }^\circ\text{C}$.

La pressione totale è compresa tra 1,5 e 3 MPa.

Nei reattori in fase gas la fluidizzazione viene ottenuta con una elevata velocità del gas di riciclo verso e attraverso

il letto, tipicamente dell'ordine di circa 50 volte la velocità di introduzione dei gas di alimentazione.

Il monomero o i monomeri di reintegro vengono alimentati al letto in quantità pari alla quantità di polimero prodotto.

Per assicurare una completa fluidizzazione, il gas di riciclo è rinviato al reattore in un punto al di sotto del letto. Una piastra di distribuzione del gas posizionata sopra il punto di ritorno assicura una appropriata distribuzione del gas ed inoltre funziona come supporto del letto di resina quando viene fermato il flusso di gas.

L'idrogeno può essere usato come agente del trasferimento di catena per regolare il peso molecolare del polimero.

Un tipico schema semplificato del processo viene indicato nella allegata Figura 1. Il numero di riferimento (1) indica la linea attraverso la quale il catalizzatore, eventualmente sottoposto ai trattamenti di precontatto e prepolimerizzazione descritti precedentemente, viene alimentato al reattore in fase gas (4) in un punto posto al di sopra del letto fluidizzato. I monomeri freschi di reintegro vengono inviati al reattore in fase gas (4), in uno o più punti al di sopra del letto fluidizzato, per mezzo della linea (2). Convenientemente parte di detti monomeri può essere inviata, per mezzo della linea (3), alla linea di alimentazione del catalizzatore (1) e quindi al reattore fase gas (4). Il sistema comprende anche una linea di ricircolo dei gas (5) sulla quale sono posti uno

scambiatore di calore (6) ed un ventilatore (7) che provvedono al raffreddamento ed alla compressione dei gas di ricircolo. Attraverso la linea (8) il polimero viene scaricato ed inviato allo stadio successivo di processo.

Un ulteriore esempio di schema di processo, comprendente uno stadio di precontatto dei componenti del catalizzatore, uno stadio di prepolimerizzazione e due stadi di polimerizzazione in fase gas, viene indicato nella allegata Figura 2. Il numero di riferimento (1) indica l'apparecchio in cui avviene il precontatto dei componenti del sistema catalitico. Il reattore loop (2) è il prepolimerizzatore. I reattori in fase gas sono designati con i numeri (4) e (6), il separatore del solido dai fluidi con i numeri (3), (5) e (7). I componenti del catalizzatore sono alimentati al reattore di precontatto (1), come indicato dalle frecce (8). Il catalizzatore attivato è alimentato al reattore loop (2) come indicato dalla freccia (9). Il sistema prepolimero-catalizzatore prodotto viene alimentato al reattore in fase gas (4) oppure, nel caso in cui si voglia separare il solido prodotto dai fluidi, al separatore (3) e da questo al reattore in fase gas (4). Il polimero uscente dal reattore (4), dopo essere passato attraverso il separatore (5), viene introdotto nel reattore (6). Il polimero viene quindi scaricato dal reattore (6) al separatore (7). I monomeri freschi di reintegro vengono alimentati ai reattori (4) e (6) in un punto al di sopra del letto fluidizzato attra-

verso le linee (10) e (11). Se il processo prevede un solo stadio in fase gas il polimero prodotto viene raccolto all'uscita del separatore (5).

Il processo dell'invenzione può essere impiegato per preparare un gran numero di polimeri olefinici di diversa natura, come ad esempio, polietileni ad alta densità (HDPE; densità maggiore di 0.940) tra i quali omopolimeri dell'etilene e copolimeri dell'etilene con alfa olefine aventi da 3 a 12 atomi di carbonio; polietileni lineari a bassa densità (LLDPE, densità minore di 0,940) e polietileni lineari a densità molto bassa e a bassissima densità (VLDPE e ULDPE; densità minore di 0,920, fino a 0,880) costituiti da copolimeri di etilene e uno o più alfa olefine con un numero di atomi di carbonio da 3 a 12 e con contenuto in peso di unità derivate dall'etilene di oltre l'80%; terpolimeri elastomerici di etilene, propilene e dieni e copolimeri elastomerici di etilene e propilene aventi un contenuto in peso di unità derivate dall'etilene compreso tra circa 30 e 70%, polipropileni isotattici e copolimeri cristallini del propilene con etilene e/o altre alfa-olefine, aventi un contenuto di unità derivanti dal propilene superiore all'85% in peso; polimeri antiurto del propilene ottenuti per polimerizzazione sequenziale di propilene e miscele di propilene con etilene, contenente fino al 30% in peso di unità derivanti dall'etilene; copolimeri del propilene e 1-butene aventi un contenuto di unità derivanti dall'1-butene compreso

tra 10 e 40% in peso.

I seguenti esempi potranno illustrare ulteriormente la presente invenzione. Possono essere effettuate naturalmente delle varianti senza scostarsi dallo spirito della presente invenzione.

Le proprietà indicate sono determinate secondo i seguenti metodi:

- MIE FLOW INDEX :
ASTM-D 1238, condizione E;
- MIF FLOW INDEX:
ASTM-D 1238, condizione F;
- MIL FLOW INDEX:
ASTM-D 1238, condizione L;
- DENSITA' APPARENTE:
DIN-53194;
- FRAZIONE SOLUBILE IN XILENE:
determinata a 25 °C;
- CONTENUTO DI COMONOMOERO:
percentuale in peso di comonomero determinata via spettro I.R.;
- DENSITA' EFFETTIVA:
ASTM-D 792.

ESEMPIO 1

Preparazione del componente solido del catalizzatore

In un reattore dotato di agitatore vengono introdotti in

atmosfera inerte 28,4 gr di $MgCl_2$, 49,5 gr di etanolo anidro, 10 ml di olio di vaselina ROL OB/30, 100 ml di olio di silicone avente una viscosità di 350 cs. Si riscalda a 120 °C fino alla dissoluzione di $MgCl_2$. La miscela di reazione calda è trasferita quindi ad un serbatoio da 1,5 l dotato di un agitatore Ultra Turrax T-45 N, contenente 150 cm³ di olio di vaselina e 150 cm³ di olio di silicone. La temperatura viene mantenuta a 120 °C mentre si agita per 3 minuti a 2000 RPM. La miscela viene quindi scaricata in un serbatoio da 2 litri dotato di agitatore contenente 1 l di n-eptano anidro raffreddato a 0 °C e con una agitazione condotta ad una velocità di 6 m/sec per circa 20 minuti mantenendo la temperatura a 0°C. Le particelle così ottenute, dopo lavaggio con n-esano, vengono sottoposte ad un trattamento termico, in flusso di N_2 , nell'intervallo di temperatura 50-150 °C fino ad ottenere particelle sferiche aventi un contenuto di alcool residuo di circa 35% in peso. 300 gr di questo prodotto vengono caricati in un reattore da 5000 cm³ in sospensione con 300 cm³ di esano anidro. In agitazione e a temperatura ambiente si caricano lentamente 130 gr di alluminio trietile (TEAL) in soluzione esanica. Si riscalda a 60 °C per 60 min, quindi si ferma l'agitazione, si lascia sedimentare e si separa la fase limpida. Il trattamento con TEAL viene ripetuto altre 2 volte nelle medesime condizioni, quindi si lava con esano e si essicca a 50 °C. 260 gr di supporto così ottenuto vengono caricati in un

reattore assieme a 3 litri di esano anidro; si agita e si alimentano 242 gr di $Ti(OBu)_4$ a temperatura ambiente. Si agita per 30 minuti e quindi si alimentano 350 gr di $SiCl_4$ diluiti con 250 cm^3 di esano nel tempo di 30 minuti e a temperatura ambiente. Si riscalda a 65 °C e si mantiene sotto agitazione per 3 ore, separando poi la fase liquida per sedimentazione e sifonamento. Vengono quindi eseguiti 7 lavaggi con esano essiccando poi il componente ottenuto a 50 °C sotto vuoto.

Polimerizzazione

Viene utilizzato un impianto avente l'assetto di Fig. 2 per produrre LLDPE mediante copolimerizzazione di etilene con esene. Il componente solido preparato secondo la procedura riportata sopra ed una soluzione di TEAL in n-esano vengono alimentati al reattore di precontatto e da questo ad un prepolymerizzatore in slurry con etilene. Il liquido sospendente è propano liquido. La slurry propanica contenente il prepolymero viene scaricata in continuo dal prepolymerizzatore al primo reattore in fase gas. Al prepolymerizzatore viene anche alimentato idrogeno per il controllo del peso molecolare del prepolymero. Al 1° ed al 2° reattore in fase gas viene alimentato propano per un miglior controllo della reattività del sistema.

Principali condizioni operative

Stadio di precontatto

-	Temperatura	(°C)	=	20
-	Tempo di permanenza	(min)	=	10

- TEAL/Ti (molare) = 30

Stadio di prepolimerizzazione

- Temperatura (°C) = 25

- Tempo di permanenza (min) = 30

1° reattore in fase gas

- Temperatura (°C) = 85

- Pressione (barg) = 24

- Idrogeno/Etilene (mol) = 0,14

- Esene/(esene + etilene) (mol) = 0,15

- Propano (%mol) = 80,0

2° reattore in fase gas

- Temperatura (°C) = 85

- Pressione (barg) = 20

- Idrogeno/Etilene (mol) = 0,14

- Esene/(esene + etilene) (mol) = 0,15

- Propano (%mol) = 50,0

Caratteristiche finali del prodotto

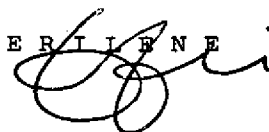
- Resa finale (Kg/gr cat) = 10,4

- Densità reale (Kg/l) = 0,918

- Melt Index "E" (gr/10 min) = 1

- Densità apparente (Kg/l) = 0,380

La durata della prova è di circa 15 giorni. Al termine l'ispezione dei reattori rivela che questi sono perfettamente puliti: le pareti degli stessi non sono ricoperte da polimero e non si è verificata formazione di grumi o incrostazioni.

**ESEMPIO 2**Preparazione del componente solido del catalizzatore

In un reattore dotato di agitatore vengono introdotti in atmosfera inerte 28,4 gr di $MgCl_2$, 49,5 gr di etanolo anidro, 10 ml di olio di vaselina ROL OB/30, 100 ml di olio di silicone avente una viscosità di 350 cs. Si riscalda a 120 °C fino alla dissoluzione di $MgCl_2$. La miscela di reazione calda è trasferita quindi ad un serbatoio da 1,5 l dotato di un agitatore Ultra Turrax T-45 N, contenente 150 cm³ di olio di vaselina e 150 cm³ di olio di silicone. La temperatura viene mantenuta a 120 °C mentre si agita per 3 minuti a 3000 RPM. La miscela viene quindi scaricata in un serbatoio da 2 litri dotato di agitatore contenente 1 l di n-eptano anidro raffreddato a 0 °C e con una agitazione condotta ad una velocità di 6 m/sec per circa 20 minuti mantenendo la temperatura a 0°C. Le particelle così ottenute, dopo lavaggio con n-esano, vengono sottoposte ad un trattamento termico, in flusso di N_2 , nell'intervallo di temperatura 50-150 °C fino ad ottenere particelle sferiche aventi un contenuto di alcool residuo di circa 35% in peso. 25 gr di questo prodotto vengono caricati in un reattore dotato di agitato e contenente 625 ml di $TiCl_4$ a 0 °C e sotto agitazione. La miscela viene quindi riscaldata a 100 °C per un'ora e lasciata quindi raffreddare. Quando la temperatura raggiunge i 40 °C viene aggiunto diisobutilftalato in quantità tale che il rapporto molare del magnesio rispetto

allo ftalato sia 8. La miscela viene quindi scaldata a 100 °C per due ore sotto agitazione e quindi il solido viene lasciato sedimentare. Il liquido caldo viene rimosso mediante sifonamento. Vengono poi aggiunti 500 ml di $TiCl_4$ e la miscela viene riscaldata a 120 °C per un'ora sotto agitazione. Dopo sedimentazione il liquido caldo viene rimosso mediante sifonamento ed il solido lavato con n-esano.

Polimerizzazione

Viene utilizzato un impianto avente l'assetto di Fig. 2 per produrre LLDPE modificato mediante copolimerizzazione butene/propilene nel primo reattore fase gas e copolimerizzazione etilene/butene nel secondo reattore fase gas. Il componente solido preparato secondo la procedura riportata sopra, una soluzione di TEAL in n-esano e cicloesilmetil-dimetossi-silano vengono alimentati al reattore di precontatto e da questo al reattore di prepolimerizzazione in propilene liquido. La slurry propilenica contenente il prepolimero viene scaricata in continuo dal prepolimerizzatore al primo reattore in fase gas. Al prepolimerizzatore viene anche alimentato idrogeno per il controllo del peso molecolare del prepolimero. Al 1° ed al 2° reattore in fase gas viene alimentato propano per un miglior controllo della reattività del sistema.

Principali condizioni operative

Stadio di precontatto

- Temperatura (°C) = 20

-	Tempo di permanenza	(min)	=	9
-	TEAL/Ti	(molare)	=	120
-	TEAL/silano	(molare)	=	20

Stadio di prepolimerizzazione

-	Temperatura	(°C)	=	50
-	Tempo di permanenza	(min)	=	80

1° reattore in fase gas

-	Temperatura	(°C)	=	60
-	Pressione	(barg)	=	18
-	H ₂ /C ₃ H ₆	(mol)	=	0,010
-	C ₄ H ₈ /(C ₄ H ₈ + C ₃ H ₆)	(mol)	=	0,115
-	Propano	(%mol)	=	80,0

2° reattore in fase gas

-	Temperatura	(°C)	=	90
-	Pressione	(barg)	=	17,5
-	H ₂ /C ₂ H ₄	(mol)	=	0,27
-	C ₄ H ₈ /(C ₄ H ₈ + C ₂ H ₄)	(mol)	=	0,20
-	Propano	(%mol)	=	44

Caratteristiche finali del prodotto

-	Densità reale	(Kg/l)	=	0,916
-	Butene legato	(% peso)	=	7
-	Melt Index "E"	(gr/10 min)	=	1,1

La durata della prova è di circa 20 giorni. Al termine l'ispezione dei reattori rivela che questi sono perfettamente puliti: le pareti degli stessi non sono ricoperte da polimero

e non si è verificata formazione di grumi o incrostazioni.

ESEMPIO 3

Viene preparato un copolimero eterofasico del propilene mediante polimerizzazione sequenziale di propilene e miscele di propilene con etilene impiegando un impianto del tipo descritto in figura 2 e comprendente:

- uno stadio di precontatto;
- uno stadio di prepolimerizzazione;
- uno stadio di polimerizzazione in fase gas effettuato usando tre reattori collegati in serie.

Il componente catalitico solido preparato secondo il metodo descritto nell'esempio 2, una soluzione di TEAL in n-esano e diciclopentil-dimetossi-silano vengono alimentati al reattore di precontatto che viene mantenuto alla temperatura costante di 30 °C. Il prodotto scaricato da questo reattore viene alimentato al prepolimerizzatore al quale vengono alimentati anche propilene e propano. Il tempo di residenza nel reattore di prepolimerizzazione è di circa 20 minuti e la temperatura viene mantenuta costante a 20 °C. Il prepolimero viene quindi alimentato al primo dei tre reattori fase gas, collegati tra di loro in serie. Nel primo reattore viene prodotto polipropilene omopolimero, mentre nel secondo e nel terzo reattore viene prodotto un copolimero etilene/propilene. In tutti i reattori in fase gas i monomeri di reintegro vengono alimentati direttamente nei reattori in un punto posto al di

sopra del letto di polimero.

Le principali condizioni operative sono le seguenti:

Stadio di precontatto

-	Temperatura	(°C)	=	30
-	Tempo di permanenza	(min)	=	9
-	TEAL/Ti	(molare)	=	80
-	TEAL/silano	(molare)	=	20

Stadio di prepolimerizzazione

-	Temperatura	(°C)	=	20
-	Tempo di permanenza	(min)	=	20

1° reattore in fase gas

-	Temperatura	(°C)	=	75
-	Pressione	(barg)	=	16
-	H ₂ /C ₃ H ₆	(mol)	=	0,17
-	Propano	(%mol)	=	60,0

2° reattore in fase gas

-	Temperatura	(°C)	=	60
-	Pressione	(barg)	=	16
-	H ₂ /C ₂ H ₄	(mol)	=	0,11
-	C ₂ H ₄ /(C ₂ H ₄ + C ₃ H ₆)	(mol)	=	0,33
-	Propano	(%mol)	=	50

3° reattore in fase gas

-	Temperatura	(°C)	=	60
-	Pressione	(barg)	=	16
-	H ₂ /C ₂ H ₄	(mol)	=	0,10

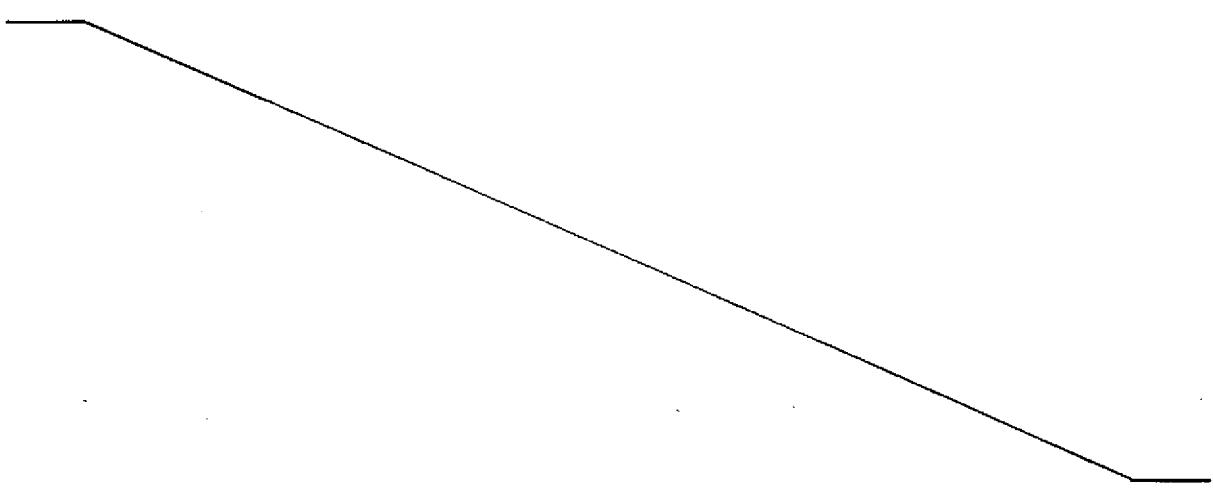
-	$C_2H_4/(C_2H_4 + C_3H_6)$	(mol)	=	0,32
-	Propano	(%mol)	=	30

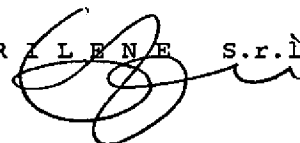
Caratteristiche finali del prodotto

-	Resa finale	(Kg/gr cat)	=	10,4
-	Melt Index "L"	(gr/10 min)	=	2,8
-	Etilene legato	(% peso)	=	28,6
-	Solubile in xilene	(% peso)	=	46

L'impianto opera in continuo per 8 giorni. Come parametro indicativo dell'insorgere di fenomeni di sporcamento viene misurato il coefficiente di scambio termico dello scambiatore di calore posto sulla linea di ricircolo dei gas: per tutta la durata della prova tale coefficiente rimase costante (700 Kcal/hr·m²·°K).

Per confronto i monomeri di reintegro vennero alimentati sulla linea di ricircolo dei gas, in un punto posto a monte dello scambiatore di calore: dopo tre giorni di marcia il coefficiente di scambio termico dello scambiatore era diminuito del 25%, denotando lo sporcamento dello stesso.



**RIVENDICAZIONI**

1. Processo in continuo per la polimerizzazione in fase gas di una o più olefine $CH_2=CHR$, dove R è idrogeno o un radicale alchilico, cicloalchilico o arilico avente da 1 a 12 atomi di carbonio, impiegando un catalizzatore comprendente il prodotto di reazione dei seguenti componenti:

(A) un composto di titanio o vanadio contenente almeno un legame Ti-alogeno o V-alogeno, un alogenuro di magnesio ed eventualmente un composto elettrone donatore;

(B) un composto di alluminio trialchile; (C) eventualmente un composto elettrone donatore, detta polimerizzazione essendo condotta in uno o più reattori a letto fluidizzato comprendenti una zona di polimerizzazione ed una zona di rallentamento dei gas, detto reattore a letto fluidizzato essendo associato con una linea di ricircolo comprendente un compressore ed un sistema di raffreddamento per mezzo della quale i gas non reagiti in uscita dalla sommità del reattore vengono compressi, raffreddati ed inviati nuovamente al reattore in un punto al di sotto della zona di reazione, caratterizzato dal fatto che il monomero o i monomeri di reintegro vengono inviati direttamente in detto reattore a letto fluidizzato in uno o più punti al di sopra di detto letto.

2. Processo secondo la rivendicazione 1 caratterizzato dal

- fatto che la polimerizzazione viene condotta in presenza di un alcano avente da 3 a 5 atomi di carbonio.
3. Processo secondo la rivendicazione 2 caratterizzato dal fatto che detto alcano è propano.
 4. Processo secondo la rivendicazione 1 caratterizzato dal fatto che i componenti del catalizzatore prima di essere introdotti nel reattore in fase gas vengono sottoposti a seguenti trattamenti:
 - (a) precontatto dei componenti del catalizzatore in assenza di olefina polimerizzabile o in presenza di detta olefina in quantità inferiori a 5 grammi per grammo di componente catalitico solido (A);
 - (b) prepolimerizzazione di una o più olefine $CH_2=CHR$, in quantità comprese tra 10 grammi per grammo di componente solido (A) e il 10% della resa finale del catalizzatore.
 5. Processo secondo la rivendicazione 1 caratterizzato dal fatto che almeno uno dei monomeri di reintegro viene alimentato al reattore fase gas allo stato liquido.
 6. Processo secondo la rivendicazione 4 caratterizzato dal fatto che il monomero o i monomeri di reintegro vengono alimentati al reattore fase gas assieme con la corrente di uscita dal reattore di prepolimerizzazione.
 7. Processo secondo la rivendicazione 4 caratterizzato dal fatto che la polimerizzazione in fase gas viene condotta

in almeno due reattori operanti in serie.

Milano, 21 febbraio 1994

GIF

p. S P H E R I L E N E S.r.l. ed

HIMONT INCORPORATED

S P H E R I L E N E S.r.l.

(Dott. Enrico Zanoli)

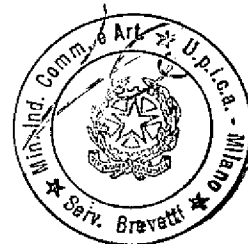
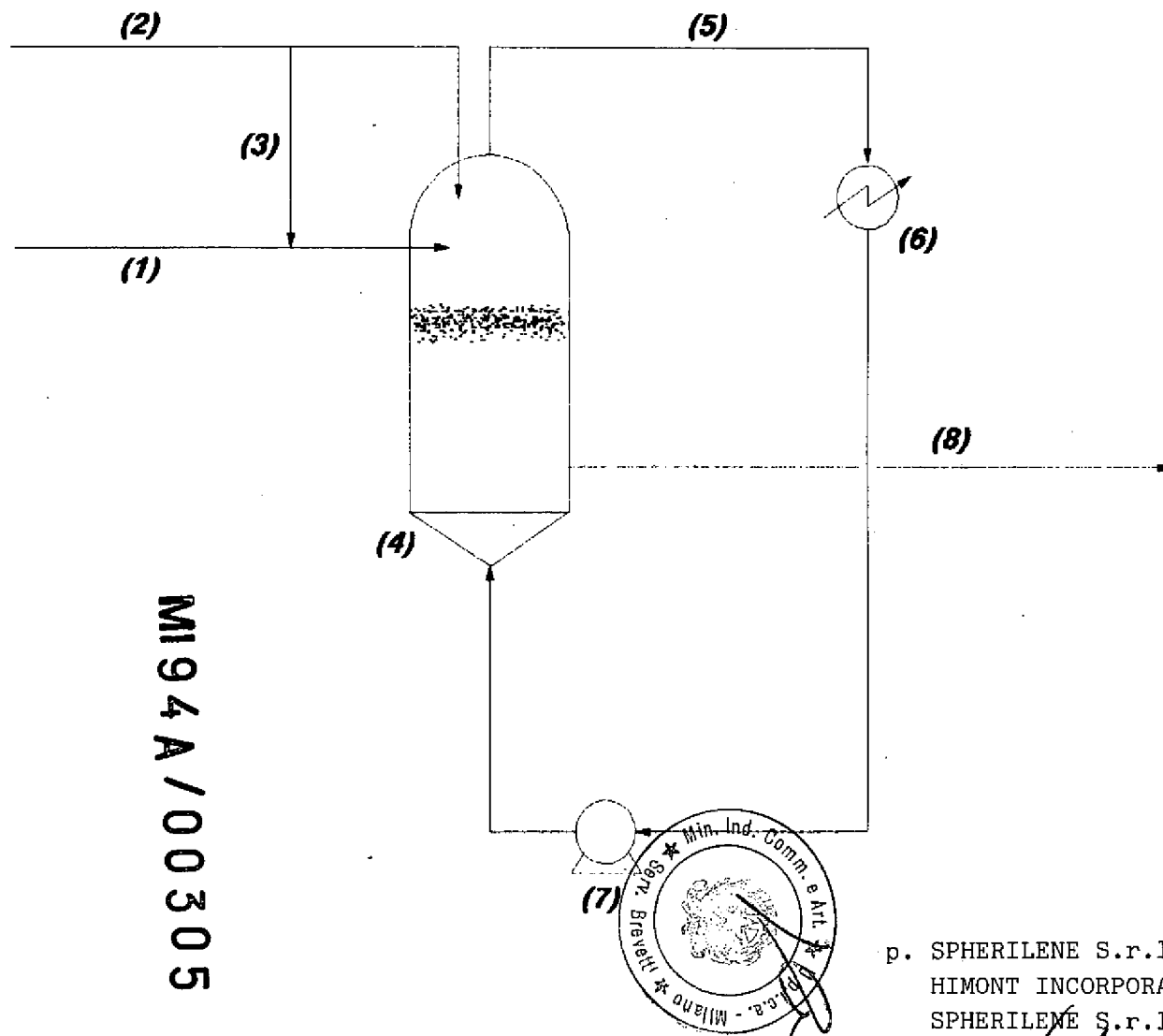


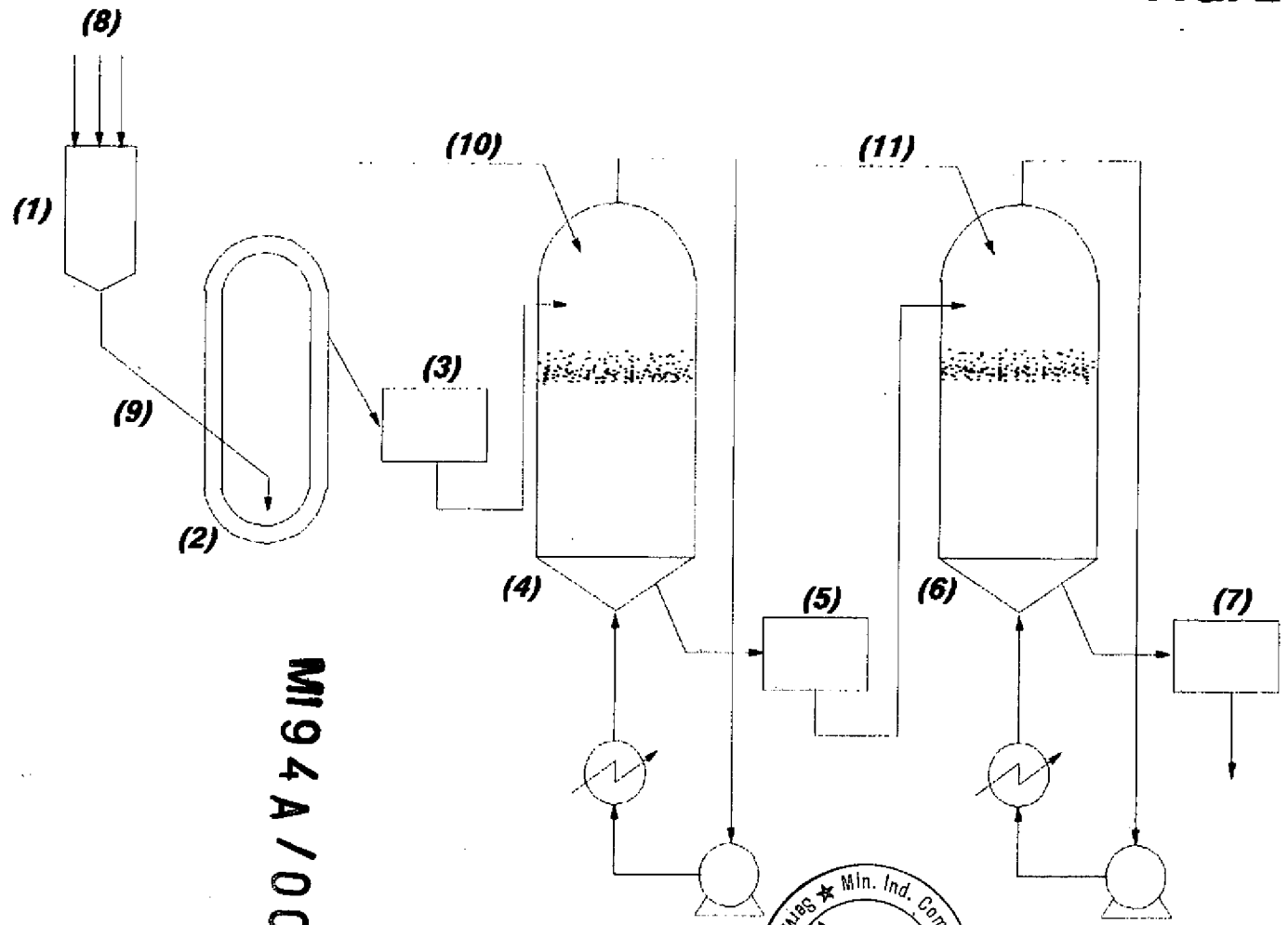
FIG. 1



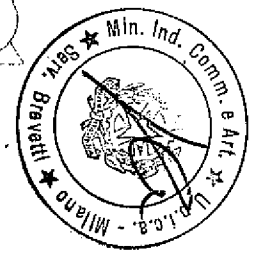
M194A/00305

p. SPHERILENE S.r.l. ed
HIMONT INCORPORATED
SPHERILENE S.r.l.
(Dott. Enrico Zanolli)

FIG. 2



MI 94 A / 00305



p. SPHERILENE S.r.l. ed
HIMONT INCORPORATED
SPHERILENE S.r.l.
(Dott. Enrico Lanoff)