

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 891721 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 891721

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification

C08F 2/34

C08F 4/74

C08F 10/00

C08F 4/78

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 11.04.1989

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 11.04.1989

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 13.10.1989

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

12.04.1988 US 180579

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Union Carbide Corporation, Old Ridgebury Road, Danbury, Conn., AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Cano, Daniel, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

2 • Michie, Jr., William James, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Boco IP Oy Ab, Itämerenkatu 5, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Menetelmä alfa-olefiinien turpoamisominaisuuksien vähentämiseksi

Förfarande för att minska svällningsegenskaperna hos alfa-olefiner

Menetelmä alfa-olefiinien turpoamisominaisuuksien vähentämiseksi

Förfarande för att minska svällningsegenskaperna hos alfa-olefiner

Keksintö kohdistuu etyleenin katalyyttiseen kopolymerointiin muiden kopolymeroituvien monomeerien kanssa leijupetireaktorissa sekä erityisemmin parannettuun menetelmään etyleenin katalyyttiseksi kopolymeroimiseksi muiden kopolymeroituvien monomeerien kanssa leijupetireaktorissa sellaisten hartsien tuottamiseksi, joiden hartsien turpoamisominaisuudet ovat vähentyneet.

Ohessa käytetyllä käsitteellä "turpoamisominaisuudet" tarkoitetaan muotin ulkopuolella olevan putkiaihion (tai sulaa muovia olevan rengasmaisen putken) laajenemista sen poistuessa geometrialtaan minkälaisesta (suppenevasta, laajenevasta, suorasta, jne.) suuttimesta tahansa sen jälkeen, kun se on ahdettu paineen alaisuudessa mainittuun suuttimeen perinteisen pehmentävän suulakepuristimen avulla. Tämä muotin ulkopuolella olevan putkiaihion laajeneminen tapahtuu kahdessa suunnassa, eli säteen suunnassa, jolloin aihion paksuus kasvaa, sekä kehää pitkin, jolloin aihion halkaisija kasvaa.

US-patenttijulkaisuissa 3 023 203, 3 687 920, 3 704 287, 3 709 853 ja 4 115 639 on kuvattu etyleenipolymeerien valmistaminen ilman liuottimia pienissä, noin alueella 40-350 psi (noin 2,8-24,2 bar) olevissa paineissa leijupetireaktorissa käyttäen erilaisia kannatettuja kromipitoisia katalyyttejä. Näissä julkaisuissa esitetään myös, että tuotetut etyleenipolymeerit voivat olla etyleenin homopolymeereja tai etyleenin ja yhden tai useamman muun alfa-olefiinin välisiä kopolymeereja.

Nämä patenttijulkaisut kohdistuvat etupäässä suuritiheyksisten etyleenipolymeerien valmistamiseen.

Katalyyttijärjestelmiä, joita voidaan käyttää näissä leijupetiprosesseissa suuritiheyksisten etyleenipolymeerien tuottamiseksi, on myös parannettu viime aikoina ja eräät katalyytit sisältävät titaania ja kromia, kuten esimerkiksi yhtiölle Phillips Petroleum Co. siirrettyssä, marraskuun 23. päivänä 1971 nimellä John P. Hogan myönnettyssä US-patenttijulkaisussa 3 662 521 esitetään. Tämän patenttijulkaisun mukaan 1-olefiinien polymeereja voidaan saada käyttämällä katalyyttejä, jotka käsittävät yhdistelmänä kantajan, vähintään yhden kromipitoisen yhdisteen sekä vähintään yhden titaanipitoisen yhdisteen, joka titaanipitoinen yhdiste lisätään kantajaan käyttäen vettä sisältämätöntä väliainetta, minkä jälkeen kromipitoinen yhdiste lisätään titaanipitoiseen kantajaan samoin vettä sisältämätöntä väliainetta käyttäen.

Lisäksi, kromipitoista yhdistettä tulisi käyttää siten, että lopullinen katalyytti sisältää noin 0,1-50 paino-%, edullisesti noin 0,1-10 paino-% kromioksidia kromitrioksidina laskien ja lopullisen katalyytin painosta laskien.

Tätä katalyyttiä voidaan käyttää missä tahansa perinteisessä, liuoksena tai hiukkasmuodossa toteutetussa prosessissa 1-olefiinien, esimerkiksi molekyylissään 2-8 hiiliatomia käsittävien 1-olefiinien homopolymeroimiseksi tai kopolymeroimiseksi. Esimerkkeinä sopivista 1-olefiineista voidaan mainita etyleeni, propyleeni, 4-metyylipenteeni-1, hekseeni-1, okteeni-1 ja muut vastaavat.

Tämän patenttijulkaisun mukaista katalyyttiä käyttäen tuotettuja polymeereja voidaan käyttää esimerkiksi sellaisten muovituotteiden kuten pullojen, esimerkiksi vauvan pullojen, pullojen kannattimien ja muiden vastaavien valmistamiseen.

Yritettäessä kuitenkin tuottaa leijupetissä sellaista hartsia, jota voitaisiin käyttää tiettyjen muovituotteiden, kuten muovipullojen ja muiden vastaavien valmistamiseen, todettiin valitettavasti, että hartsin turpoamisominaisuudet olivat erittäin voimakkaat, minkä johdosta sitä ei voida käyttää muovipullojen tai muiden vastaavien valmistamiseen. Syynä tähän on ensisijaisesti se, että hartsi paisuu putkimaisen aihion muodostamisen aikana, jolloin saadaan pulloja, jotka ovat liian raskaita ja joita ei voida viimeistellä tavalliseen tapaan.

Laajasti ottaen oheisessa keksinnössä saadaan aikaan parannus menetelmässä alfa-olefiinien polymeroimiseksi leijupetissä, jossa menetelmässä alfa-olefiini polymeroidaan kromia ja titaania sisältävän katalyytin läsnäollessa sellaisten kopolymeerien tuottamiseksi, joilla kopolymeereilla on turpoamisominaisuuksia, tämän menetelmän parannuksen johtaessa kopolymeereihin, joiden turpoamisominaisuudet ovat vähentyneet, ja parannuksen käsittäessä mainitun polymeroinnin toteuttamisen sellaisen kromia ja titaania sisältävän katalyytin läsnäollessa, jossa katalyytissa kromi on kuusiarvoisessa tilassa, ja jossa katalyytissä kromipitoisuus on noin 0,15-0,40 paino-% katalyytin painosta laskien.

Kromipitoisuus katalyytissä on edullisesti noin 0,21-0,30.

Oheinen piirustus esittää leijupetin käsittävää reaktorijärjestelmää, jossa oheisen keksinnön mukaista katalyyttijärjestelmää voidaan käyttää.

Kopolymeerit, joita voidaan valmistaa oheisen keksinnön mukaisella menetelmällä, ovat kopolymeereja, jotka sisältävät suuren prosentuaalisen osan (>85 mooli-%) etyleeniä ja pienen prosentuaalisen osan (<15 mooli-%) yhtä tai useampaa C₃-C₆-alfa-olefiinia. Nämä alfa-olefiinit ovat edullisesti propyleeni, buteeni-1, penteeni-1 ja hekseeni-1.

Näiden kopolymeerien tiheys on noin 0,940-0,960 g/cm³ suuritiheyksisten polymeerien tapauksessa. Polymeerin tiheyttä, sen sulamisindeksin tietyllä arvolla, säätelee pääasiassa etyleenin kanssa kopolymeroidun C₃-C₆-komonomeerin määrä. Ilman komonomeeria etyleeni homopolymeroituisi keksinnön mukaista katalyyttiä käytettäessä homopolymeeriksi, jonka tiheys on noin 0,960 tai sitä suurempi. Näin ollen suurenevien komonomeerien lisääminen polymeereihin johtaa niiden tiheyden pienemiseen suurin piirtein lineaarisesti. Kunkin erilaisen C₃-C₆-komonomeerin se määrä, joka tarvitaan saman tuloksen saavuttamiseen, vaihtelee monomeerista riippuen muuten samoissa reaktio-olosuhteissa.

Täten tiettyä tiheyttä ajatellen samojen tulosten saavuttamiseksi, sulamisindeksin tietyllä arvolla, komonomeerien välttämättömät moolimäärät suurenevät seuraavassa järjestyksessä: C₃>C₄>C₅>C₆.

Polymeerin sulamisindeksi tai sen juoksevuusindeksi riippuvat sen molekyylipainosta. Polymeerien, joiden molekyylipaino on suhteellisen suuri, sulamisindeksi tai juoksevuusindeksi on suhteellisen pieni.

Keksinnön mukaisella menetelmällä valmistetut kopolymeerit sisältävät katalyyttiä jäännöspitoisuutena, joka on vähemmän kuin noin 10 ppm (miljoonasosaa) ja edullisesti vähemmän kuin noin 3 ppm, määritettynä miljoonasosina kromimetallia. Tämä katalyytin jäännöspitoisuus riippuu pääasiassa katalyytin tuottavuudesta. Katalyytin tuottavuus riippuu pääasiassa sen kromipitoisuudesta.

Oheisen keksinnön mukaisten kopolymeerien hiukkaskoko, hiukkasten halkaisijana esittäen, on keskimäärin noin 0,005-0,06 tuumaa (0,127-1,52 mm), edullisesti noin 0,01-0,05 tuumaa (0,254-1,27 mm). Hiukkaskoko on tärkeä tekijä ajatellen polymeerihiukkasten helppoa leijuttamista leijupetireaktorissa,

kuten jäljempänä esitetään.

Aktivoitu, kannatettu katalyytti

Oheisen keksinnön mukaisessa menetelmässä käytettävä katalyytti on kromioksidiin (CrO_3) perustuva katalyytti, joka valmistetaan yleensä kerrostamalla sopivaa kromiyhdistettä ja titaaniyhdistettä kuivan kantajan pinnalle, minkä jälkeen tuloksena saatava yhdistelmäkoostumus aktivoidaan kuumentamalla sitä ilmassa tai hapessa noin 300-900 °C:n lämpötilassa, edullisesti noin 700-850 °C:n lämpötilassa vähintään kahden tunnin ajan, edullisesti noin 5-15 tuntia. Kromiyhdistettä ja titaaniyhdistettä kerrostetaan tavallisesti kantajan pinnalle näiden yhdisteiden liuoksista sellaisia määriä, että katalyytin Cr- ja Ti-pitoisuudet ovat toivotut aktivointivaiheen jälkeen. Sen jälkeen, kun yhdisteet on saatu kantajan pinnalle ja kun se on aktivoitu, tuloksena on jauhemaista, vapaasti juoksevaa hiukkasmaista materiaalia. Noin 0,001-1 paino-% yhdistelmä-katalyyttiä tarvitaan tuotettua polymeerikiloa kohden.

Se järjestys, jossa kromiyhdistettä ja titaaniyhdistettä lisätään kantajaan, ei ole kriittinen edellyttäen, että yhdisteiden koko määrä lisätään ennen yhdistelmä-katalyytin aktivoimista ja että kantaja on kuivattu ennen titaaniyhdisteen lisäämistä siihen.

Kantajan käsittävän katalyytin aktivoinnin jälkeen se sisältää noin 0,15-0,40, edullisesti noin 0,21-0,30 paino-% kuusiarvoisessa tilassa olevaa kromia (muodossa Cr laskettuna) ja noin 1,5-9,0, edullisesti noin 3,0-7,0 paino-% titaania (muodossa Ti laskettuna), kantajan ja sen sisältämän kromin ja titaanin yhteisestä painosta laskien.

Käyttökelpoisista kromiyhdisteistä voidaan mainita CrO_3 tai mikä tahansa sellainen kromiyhdiste, joka on poltettavissa muotoon CrO_3 käytettävissä aktivointiolosuhteissa. Vähintään osa kantajan käsittävässä, aktivoitavassa katalyytissa olevasta kromista on oltava kuusiarvoisessa tilassa. Yhdisteen CrO_3 lisäksi muita käyttökelpoisia kromiyhdisteitä on esitetty US-patenttijulkaisuissa 2 825 721 ja 3 622 521 (joiden julkaisujen sisältö liitetään oheen tällä viittauksella), ja niistä voidaan mainita kromi(III)asetyyliasetonaatti, kromi(III)nitraatti, kromi(III)asetatti, kromi(III)kloridi, kromi(III)sulfaatti ja ammoniumkromaatti.

Vesiliukoiset kromiyhdisteet, kuten CrO_3 , ovat edullisia yhdisteitä kromiyhdisteen kerrostamiseksi kantajan pinnalle tämän yhdisteen liuoksesta. Myös orgaaniseen liuottimeen liukoisia kromiyhdisteitä voidaan käyttää.

Käyttökelpoisista titaaniyhdisteistä voidaan mainita kaikki ne yhdisteet, jotka voidaan polttaa muotoon TiO_2 käytettävissä aktivointiolosuhteissa, ja niistä voidaan mainita US-patenttijulkaisussa 3 622 521 (jonka sisältö liitetään oheen tällä viittauksella) esitetyn yhdisteet. Tällaisia yhdisteitä ovat esimerkiksi ne, joilla on rakenne $(\text{R}')_n\text{-Ti}(\text{OR}')_m$ ja $(\text{RO})_m\text{-Ti}(\text{OR}')_n$, joissa kaavoissa m on 1, 2, 3 tai 4; n on 0, 1, 2 tai 3 ja $m+n = 4$, sekä TiX_4 , missä R on $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -alkyyli-, aryyli- tai sykloalkyyli- tai niiden yhdistelmä kuten aralkyyli, alkaryyli tai muu vastaava; R' on R, syklopentadiinyli- tai $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ -alkenyyliryhmä, kuten etenyyli, propenyli, isopropenyli, butenyli tai muu vastaava; sekä X on kloori, bromi, fluori tai jodi.

Täten kysymykseen tulevia titaaniyhdisteitä ovat esimerkiksi titaanitetrakloridi, titaanitetraisopropoksidi sekä titaanitetrabutoksidi. Titaaniyhdisteet kerrostetaan kantajan pinnalle tarkoituksenmukaisesti niiden liuoksista hiilivetyliuottimessa.

Epäorgaaniset oksidimateriaalit, joita voidaan käyttää kantajina keksinnön mukaisissa katalyyttikoostumuksissa, ovat huo-koisia materiaaleja, joiden pinta-ala on suuri eli suuruus-luokkaa $50-1000 \text{ m}^2/\text{g}$, ja joiden hiukkaskoko on noin $10-200 \mu\text{m}$. Käyttökelpoisista epäorgaanisista oksideista voidaan mainita piidioksidi, alumiinioksidi, toriumoksidi, zirkoniumoksidi ja muut vastaavat epäorgaaniset oksidit sekä tällaisten oksidien seokset.

Katalyytin kantaja, jonka pinnalle on voitu kerrostaa kromiyh-distettä, tulee kuivata ennen sen saattamista kosketukseen titaaniyhdisteen kanssa. Tämä toteutetaan normaalisti siten, että katalyytin kantajaa yksinkertaisesti kuumennetaan tai se esikuivataan kuivalla inerttikaasulla tai kuivalla ilmalla ennen käyttöä. Ollaan todettu, että kuivauslämpötila vaikuttaa huomattavasti tuotettavan polymeerin molekyyllipainojakautumaan sekä sulamisindeksiin. Edullinen kuivauslämpötila on $100-300^\circ\text{C}$.

Kantajän käsittävän katalyytin aktivoiminen voidaan toteuttaa lähes missä tahansa lämpötilassa, joka on pienempi kuin sen sintrautumislämpötila. Kuivan ilma- tai happivirran johtaminen kantajan käsittävän katalyytin läpi aktivoinnin aikana helpot-taa veden syrjäyttämistä kantajasta. Noin alueella $300-900^\circ\text{C}$ olevassa lämpötilassa lyhyen, noin kuuden tunnin pituisen ajanjakson ajan toteutetun aktivoimisen tulisi riittää, mikäli käytetään hyvin kuivattua ilmaa tai happea. Aktivoinnin aikana lämpötilan ei anneta nousta niin korkeaksi, että se aiheuttaa kantajan sintrautumista.

Mihin tahansa laatuluokkaan kuuluvaa kantajaa voidaan käyttää, mutta edullista on kuitenkin mikrohelmistä muodostuva, tihey-deltään keskimääräinen (MSID) piidioksidi, jonka pinta-ala on $300 \text{ m}^2/\text{g}$, jonka huokosten halkaisija on noin $200 \text{ \AA}$ (20 nm), ja jonka keskimääräinen hiukkaskoko on noin $40 \mu\text{m}$ (yhtiön W. R.

Grace G-955-laatu).

Kun kromia sisällytetään ohessa kuvattuun huokoiseen kanta-jaan, jonka pinta-ala on suuri, se muodostaa aktiivisia kohtia kantajan pinnalle ja sen huokosiin. Vaikka oheisen prosessin todellista mekanismia ei täysin tunnetakaan, niin kuitenkin oletetaan, että polymeerit alkavat kasvaa kantajan käsittävän katalyytin pinnalla ja huokosissa. Kun huokosissa kasvava polymeeri on kasvanut riittävän suureksi leijupetissä, se murtaa kantajan ja paljastaa näin ollen kantajan sisemmistä huokosista uusia katalyyttikohtia. Kantajan käsittävä katalyytti voi näin ollen jakautua moneen kertaan elinikänsä aikana leijupetissä, mikä edistää polymeerien, joissa katalyytin jäännöspitoisuus on pieni, muodostumista, jolloin vältetään tarve ottaa katalyytti talteen polymeerihiukkasista. Mikäli kantaja on liian suuri, se voi vastustaa murtumista tällä tavalla jakautumisen estäen, mikä johtaisi katalyytin tuhlaukseen. Lisäksi suuri kantaja voi toimia lämpöloukkuna ja aiheuttaa "kuumien pisteiden" muodostumista.

Polymerointireaktio

Aktivoidun katalyytin muodostamisen jälkeen kopolymerointireaktio toteutetaan jäljempänä kuvatussa leijupetireaktorissa, olennaisesti sellaisten katalyyttimyrkköjen kuten kosteuden, hapen, hiilimonoksidin, hiilidioksidin ja asetyleenin puuttuessa, saattamalla komonomeerien virta kosketukseen katalyyttisesti tehokkaan katalyyttimäärän kanssa sellaisessa lämpötilassa ja paineessa, jotka riittävät polymerointireaktion käynnistämiseen. On erittäin kriittistä, että myrkyt on eliminoitu olennaisesti, sillä jo pienillä myrkkymäärillä (esim. ≤ 2 ppm hiilimonoksidia kierrätyskaasussa) on todettu dramaattisen haitallista vaikutusta polymeerin turpoamisominaisuuksiin.

Jotta kopolymerin tiheys saataisiin toivotulle alueelle, niin etyleenin kanssa on kopolymeroitava niin paljon $\geq C_3$ -monomeereja, että C_3 - C_6 -komonomeerien pitoisuus kopolymerissa on 0,1-8 mooli-%. Tämän tuloksen saavuttamiseen välttämätön komonomeerimäärä riippuu erityisistä, kulloinkin käytetyistä komonomeereista. Edelleen, erilaisten käytettävien komonomeerien reaktiivisuus eroaa etyleenin reaktiivisuudesta ajatellen sen kopolymeroimista keksinnön mukaisia katalyyttejä käyttäen. Näin ollen myös reaktoriin syötettävässä monomeerien virrassa läsnäoleva komonomeerimäärä vaihtelee riippuen komonomeerin reaktiivisuudesta.

Kuvio 1 esittää leijupetin käsittävää reaktiojärjestelmää, jolla keksinnön mukainen menetelmä voidaan toteuttaa. Kuvioon 1 viitaten todetaan, että reaktori 10 koostuu reaktiovyöhykkeestä 12 ja nopeuden pienenemisvyöhykkeestä 14.

Reaktiovyöhyke 12 käsittää kasvavista polymeerihiukkasista, muodostuneista polymeerihiukkasista sekä pienestä määrästä katalyyttiä muodostuvan petin, jota leijutetaan täydentävänä syöttönä toimivien, polymeroituvien ja muokkaavien kaasumaisien komponenttien sekä kierrätyskaasun jatkuvalle virralla reaktiovyöhykkeen läpi. Koko ajan liikkeessä olevan leijupetin ylläpitämiseksi petin läpi virtaavan kaasun massavirtauksen on oltava suurempi kuin leijuttamiseen vähintään tarvittava virtaus, edullisesti noin 1,5-10 kertaa G_{mf} , edullisemmin noin 3-6 kertaa G_{mf} . G_{mf} on kaasun pienimmän, leijuttamiseen tarvittavan massavirtauksen hyväksytty lyhenne. Katso julkaisu C. Y. Wen ja Y. H. Yu, "Mechanics of Fluidization", Chemical Engineering Progress Symposium Series, Vol. 62, sivut 100-111 (1966).

On olennaista, että peti sisältää aina hiukkasia paikallisten "kuumien pisteiden" muodostumisen estämiseksi sekä jauhemaisen katalyytin pidättämiseksi reaktiovyöhykkeeseen ja sen tasaiseksi jakamiseksi siihen. Käynnistettäessä reaktiovyöhykkeeseen laitetaan tavallisesti polymeerihiukkasista muodostuva

panos ennen kaasuvirtauksen käynnistämistä. Nämä hiukkaset voivat olla luonteeltaan samanlaisia kuin muodostettava polymeeri tai ne voivat erota siitä. Mikäli ne eroavat muodostettavasta polymeeristä, niin ne poistetaan ensimmäisenä tuotteena saatavien, toivottujen muodostuneiden polymeerihiukkasten kanssa. Lopulta toivotuista hiukkasista muodostuva leijupeti syrjäyttää käynnistämiseen käytetyn petin.

Leijupetissä käytettävää, kantajan käsittävää katalyyttiä säilytetään edullisesti käyttöä varten säiliössä 32 tyypikerroksen alla.

Leijuuntumiseen päästään petiin ja sen läpi johdetuilla suurilla kierrätyskaasun määrillä, jotka ovat tyypillisesti noin 50-kertaisia täydentävän kaasun syöttömääriin verrattuna. Leijupetin yleisenä ulkonäkönä on liikkuvien hiukkasten tiheä massa petin läpi suodattuvan kaasun aikaansaamana mahdollisimman pyörteettömänä virtauksena. Painehäviö petin läpi on yhtä suuri tai hieman suurempi kuin petin massa jaettuna sen poikkipinnan alalla. Näin ollen se riippuu reaktorin geometrisestä muodosta.

Täydentävää kaasua syötetään petiin nopeudella, joka on yhtäsuuri kuin se nopeus, jolla hiukkasmaista polymeerituotetta poistetaan petistä. Petin yläpuolelle sijoitettu kaasuanalysaattori 16 määrää täydentävän kaasun koostumuksen. Kaasuanalysaattori määrittää kierrätettävästä kaasusta puuttuvan komponentin, ja täydentävän kaasun koostumusta muutetaan tämän mukaisesti siten, että kaasun koostumus reaktiovyöhykkeessä pysyy olennaisesti vakiona.

Täydellisen leijuuntumisen takaamiseksi kierrätyskaasu ja toivottaessa osa täydentävästä kaasusta palautetaan reaktoriin petin alapuolella sijaitsevasta pisteestä 18. Tämän palautuspisteen yläpuolella on kaasun jakelulevy 20, joka edesauttaa petin leijuttamista.

Se osa kaasuvirrasta, joka ei reagoi petin kanssa, muodostaa kierrätyskaasun, joka poistetaan polymerointivyöhykkeestä edullisesti johtamalla se petin yläpuolella sijaitsevaan nopeuden pienenemisvyöhykkeeseen 14, josta kaasun mukana kulkeutuneet hiukkaset voivat pudota takaisin petiin. Hiukkasten palauttamista voidaan edesauttaa syklonilla 22, joka voi olla osa nopeuden pienenemisvyöhykettä tai joka voi sijaita sen ulkopuolella. Toivottaessa kierrätyskaasu voidaan sitten johdattaa sellaisen suodattimen 24 läpi, jonka suodattimen tehtävänä on poistaa pienet hiukkaset kaasun suurien virtausnopeuksien tapauksessa, jotta kyettäisiin estämään pölyn joutuminen kosketukseen lämmönsiirtopintojen ja kompressorin lapojen kanssa.

Tämän jälkeen kierrätyskaasu johdetaan lämmönvaihtimen 26 läpi, jossa lämmönvaihtimessa siitä poistetaan reaktiolämpö ennen sen palauttamista petiin. Reaktiolämmön jatkuvan poistamisen ansiosta petin yläosassa ei vaikuta esiintyvän huomattavaa lämpötilagradienttia. Alueella, joka ulottuu petin pohjasta 6-12 tuuman (15,2-30,5 cm) korkeudelle, esiintyy sisääntulevan kaasun lämpötilan ja petin loppuosan lämpötilan välinen lämpötilagradientti. Täten, ollaan todettu, että peti tasaa kierrätyskaasun lämpötilan lähes välittömästi petin alimman, 6-12 tuuman (15,2-30,5 cm) korkuisen vyöhykkeen yläpuolella vastaamaan petin lämpötilaa, jolloin petin lämpötila pysyy olennaisesti vakiona olosuhteiden pysyessä muuten muuttumattomina. Tämän jälkeen kierrätyskaasu puristetaan kokoon kompressorissa 28 ja se palautetaan reaktoriin sen pohjasta 18 sekä leijupetiin jakelulevun 20 läpi. Kompressorin 28 voidaan sijoittaa myös ennen lämmönvaihtinta 26.

Jakelulevy 20 on tärkeä reaktorin toiminnan kannalta. Leijupeti sisältää sekä kasvavia että jo muodostuneita polymeerihiukkasia ja myös katalyyttihiukkasia. Koska polymeerihiukkaset ovat kuumia ja mahdollisesti aktiivisia, niin niiden laskeutuminen petin pohjalle on estettävä, sillä jos liikkumattoman

massan annetaan muodostua petiin, niin sen mahdollisesti sisältämä katalyytti voi jatkaa reagoimistaan ja aiheuttaa sulamista. Näin ollen kierrätyskaasun johtaminen petin läpi sellaisella nopeudella, joka riittää ylläpitämään leijuuntuneen tilan petin pohjalla, on tärkeätä. Jakelulevyä 20 käytetään tätä tarkoitusta varten ja se voi olla seula, rakoja käsittävä levy, rei'itetty levy, kellopohjan tyyppinen levy tai muu vastaava. Kaikki levyn elementit voivat olla paikoillaan pysyviä tai levy voi olla US-patenttijulkaisussa 3 298 792 kuvattua liikkuvaa tyyppiä. Olipa sen rakenne mikä tahansa, sen on jaettava kierrätyskaasu tasaisesti petin pohjalla olevien hiukkasten läpi niiden pitämiseksi leijuuntuneina. Levyn tehtävänä on samoin kannattaa hartsihiukkasista muodostuvaa liikumatonta petiä silloin, kun reaktori ei ole toiminnassa. Levyn liikkuvia elementtejä voidaan käyttää levyn sisään tai sen pinnalle mahdollisesti pidäytyneiden polymeerihiukkasten irroittamiseen.

Vetyä voidaan käyttää ketjunsiiirtoaineena keksinnön mukaisessa polymerointireaktiossa määrinä, jotka vaihtelevat noin alueella 0,001-10 moolia vetyä etyleenin ja komonomeerin yhtä moolia kohden.

Toivottaessa kaasuvirrassa voi olla läsnä mitä tahansa katalyytin ja reaktanttien suhteen inerttiä kaasua järjestelmän lämpötilan säätämiseksi.

On olennaista, että leijupetireaktori toimii lämpötilassa, joka on pienempi kuin polymeerihiukkasten sintrautumislämpötila. Sintrautumislämpötilan alapuolella olevat toimintalämpötilat ovat toivottavia sen takaamiseksi, ettei sintrautumista esiinny. Samoin ollaan todettu, että lämpötilat vaikuttavat lopullisen hartsin turpoamisominaisuuksiin. Tuotettaessa etyleenin kopolymeereja oheisen keksinnön mukaisella menetelmällä edullinen toimintalämpötila on noin 30-114 °C, kaikkein edullisimman lämpötilan ollessa noin 110-112 °C. Noin 110-112 °C:n

lämpötiloja käytetään valmistettaessa tuotteita, joiden tiheys on noin 0,952-0,955 g/cm³.

Leijupetireaktorin käyttöpaine on korkeintaan noin 1000 psi (noin 69 bar), käyttöpaineen ollessa edullisesti noin 150-350 psi (noin 10,3-24,1 bar). Toiminta näiden alueiden suuremmissa paineissa on edullista lämmönsiirtoa ajatellen, koska paineen suureneminen suurentaa kaasun tilavuusyksikön lämpökapasiteettia.

Keksinnön tärkeä piirre on myös se, että reaktorissa vallitsevan paineen pysyessä vakiona etyleenin osapaineen vaihtelut vaikuttavat hartsista muodostetun putkimaisen aihion turpoamiseen. Näin ollen etyleenin osapaine tulisi säätää noin alueelle 125-300 psi (8,6-20,7 bar), edullisen alueen ollessa noin 150-250 psi (10,3-17,2 bar).

Katalyyttiä injektoidaan petiin sen kulutusta vastaavalla nopeudella jakelulevyn 20 yläpuolella sijaitsevasta pisteestä 30. Katalyyttiä injektoidaan edullisesti pisteestä, joka sijaitsee noin 1/4 - 3/4 korkeudella petin korkeuteen nähden. Katalyytin injektointi jakelulevyn yläpuolella sijaitsevasta pisteestä on keksinnön tärkeä piirre. Koska keksinnön toteuttamiseen käytettävät katalyytit ovat erittäin aktiivisia, niin injektointi jakelulevyn alapuolella sijaitsevaan alueeseen voisi johtaa siihen, että polymeroituminen alkaa jo tässä alueessa, ja että jakelulevy lopulta tukkeutuu. Sen sijaan injektointi liikkuva petiin edesauttaa katalyytin jakautumista koko petiin, ja sillä vältetään paikallisten, suuria katalyyttipitoisuuksia käsittävien pisteiden muodostuminen, jotka pisteet voisivat aiheuttaa "kuumien pisteiden" muodostumista.

Katalyyttiä syötetään petiin inerttikaasua kuten typpeä kanto-kaasuna käyttäen.

Yksinomaan katalyytin injektointinopeus määrää petin tuotantoonopeuden. Petin tuottavuutta voidaan lisätä yksinkertaisesti suurentamalla katalyytin injektionopeutta ja sitä voidaan vähentää pienentämällä katalyytin injektionopeutta.

Koska katalyytin injektionopeuden mikä tahansa muutos muuttaa reaktiolämmön syntymisnopeutta, niin kierrätyskaasun lämpötila muutetaan suuremmaksi tai pienemmäksi lämmön syntymisnopeudessa esiintyvän muutoksen kompensoimiseksi. Tämä takaa sen, että petin lämpötila pysyy olennaisesti vakiona. Sekä leijupetin että kierrätyskaasun jäähdytysjärjestelmän täydellinen instrumentointi on luonnollisestikin välttämätöntä petin lämpötilan mahdollisen muuttumisen toteamiseksi, jotta käyttäjä voisi muuttaa kierrätyskaasun lämpötilaa sopivalla tavalla.

Tietyissä toimintaolosuhteissa leijupetin korkeus pidetään olennaisesti vakiona poistamalla osa petistä tuotteena nopeudella, joka on sama kuin hiukkasmaisen polymeerituotteen muodostumisnopeus. Koska lämmön syntymisnopeus on suoraan verrannollinen tuotteen muodostumiseen, niin mittaamalla reaktorin poikki kulkeneen kaasun lämpötilan nousu voidaan määrittää hiukkasmaisen polymeerin muodostumisnopeus kaasun nopeuden ollessa vakio.

Hiukkasmaista polymeerituotetta poistetaan edullisesti jatkuvasti jakelulevyn 20 kohdalla tai sen läheisyydessä sijaitsevasta pisteestä 34 kaasuvirran osaan suspendoituneena, jonka kaasun annetaan purkautua ulos ennen hiukkasten laskeutumista, millä estetään polymeroitumisen jatkuminen edelleen ja sintrautuminen hiukkasten saavuttaessa lopullisen keräysvyöhykkeensä. Kuten edellä mainittiin, suspendoivaa kaasua voidaan myös käyttää tuotteen siirtämiseksi yhdestä reaktorista toiseen reaktoriin.

Hiukkasmaista polymeerituotetta poistetaan tarkoituksenmukaisesti ja edullisesti käyttämällä peräkkäin erotusvyöhykkeen 40 määrittävää kahta venttiiliä 36 ja 38. Venttiili 36 avataan venttiilin 38 ollessa kiinni kaasu- ja tuotepanoksen pääästämiseksi tämän venttiilin ja venttiilin 38 välissä sijaitsevaan vyöhykkeeseen, minkä jälkeen venttiili 36 suljetaan. Sitten venttiili 38 avataan tuotteen johtamiseksi ulkoiseen talteenottovyöhykkeeseen. Tämän jälkeen venttiili 38 suljetaan odotamaan seuraavan tuote-erän talteenottamista.

Lopuksi, leijupetireaktori on varustettu riittävällä ilmanvaihtojärjestelmällä, jotta petiä voitaisiin tuulettaa käynnistämisen ja toiminnan keskeyttämisen aikana. Reaktorissa ei tarvitse käyttää sekoitusvälinettä eikä seinämiä kaapivaa välinettä.

Keksinnön mukainen, kantajan käsittävä katalyyttijärjestelmä vaikuttaa tuottavan leijupetitutuotetta, jonka keskimääräinen hiukkaskoko on noin 0,005-0,06 tuumaa (0,127-1,524 mm), edullisesti noin 0,01-0,05 tuumaa (0,254-1,27 mm), ja jossa tuotteessa kannatetun katalyytin jäännöspitoisuus on epätavallisen pieni.

Kaasumaisen monomeerin syöttövirtaa, joka joko sisältää tai ei sisällä inerttejä kaasumaisia laimentimia, syötetään reaktoriin sellaisella nopeudella, että tila-aika-saanto on noin 2-10 paunaa/tunti/kuutiojalkaa petitilavuutta (0,156-0,778 kg/h/dm³ petitilavuutta).

Seuraavat esimerkit pyrkivät havainnollistamaan keksinnön mukaista menetelmää keksintöä millään tavalla rajoittamatta.

Esimerkeissä tuotettujen polymeerien turpoamisominaisuudet määritettiin mittaamalla putkimaisen aihion turpoamisominaisuuksien ilmeneminen pullon painogrammoina. Toimenpide pullon valmistamiseksi käsitti hartsin laittamisen edestakaisin liik-

kuvan ruuvin käsittävään pehmittävään suulakepuristimeen, joka oli varustettu erityisellä rengasmaisella suuttimella putkimaisen aihion muodostamiseksi. Hartsin pehmittämisen jälkeen ruuvi työnnettiin eteenpäin hartsin puristamiseksi ulos suuttimen läpi tietyn ajanjakson aikana, jonka pituus pysyi muuttumatta $2 \pm 0,1$ sekuntina. Tämän ajanjakson pituus on erittäin kriittinen aihion muodostumiselle sekä toimenpiteen toistettavuudelle. Aihion muodostamisen jälkeen kaksi muotin puolikasta (jotka muodostavat pullon) suljetaan aihion päälle ja aihio puhalletaan muotin jäähdytettyjä seinämiä vasten pullon muodostamiseksi. Sitten muotti avataan, pullo poistetaan siitä ja viimeistellään. Tämän jälkeen pullo punnitaan 0,1 gramman tarkkuudella.

Esimerkit 1-5 toteutettiin piirustuksen esittämässä leijupetireaktorissa. Näissä esimerkeissä käytetty katalyytti oli tavallinen, kromiin ja titaaniin perustuva katalyytti, jonka kantajana oli huokoinen piidioksidi, kuusiarvoisessa tilassa olevan kromin pitoisuuden ollessa erilainen eri esimerkeissä. Esimerkissä 1 kromipitoisuus on pienempi kuin mitä pidetään sopivana oheisessa keksinnössä.

Esimerkeissä 2-5 käytettiin oheisen keksinnön mukaista katalyyttiä ja laitteisto oli olennaisesti esimerkin 1 mukainen. Muut olosuhteet ja turpoamistulokset on esitetty taulukossa I.

Esimerkki 1

Leijupetireaktori käynnistettiin sellaisissa toimintaolosuhteissa, joiden laskettiin tuottavan tuotteeksi suuritiheyksistä etyleenikopolymeeria, jonka tiheys oli $0,953 \text{ g/cm}^3$, jonka juoksevuusindeksi oli 44 g/10 min ja jonka tarttumislämpötila oli 122°C . Reaktio käynnistettiin syöttämällä katalyyttia reaktoriin, johon oli muodostettu edeltäkäs raemaisen, valmistettavan tuotteen kaltaisen hartsin peti. Katalyytti oli seos, joka käsitti 0,12 paino-% kuusiarvoisessa tilassa olevaa

kromia ja 3,5 paino-% titaania kerrostettuna piidioksidin (96,38 paino-%; Davison-laatu 952) pinnalle, josta piidioksidista oltiin poistettu vesi 825 °C:n lämpötilassa. Ennen katalyyttisyötön aloittamista reaktorin ja hartsin lämpötila nostettiin 110 °C:n suuruiseen käyttölämpötilaan, jossa epäpuhtaudet poistettiin kierrättämällä typpeä hartsipetin läpi. Etyleenin osapaine ja suhteet buteeni/etyleeni sekä vety/etyleeni säädettiin arvoihin 275 psi (noin 19 bar), 0,0046 ja 0,01-0,02, vastaavasti.

Esimerkit 2-5

Näissä esimerkeissä käytettiin samaa laitteistoa kuin esimerkissä 1, ja reaktorilla valmistettiin neljä erilaista hartsia ja tuotetun tuotteen turpoamisominaisuudet määritettiin. Käyttöolosuhteet, muut parametrit ja tulokset on esitetty taulukossa I.

Taulukko I

Katalyytti	Esimerkin numero				
	Perinteinen				
	1	2	3	4	5
Cr ⁺ , paino-%	0,12	0,19	0,15	0,20	0,222
Ti, paino-%	3,5	3,5	3,96	3,27	3,35
Piidioksidin tyyppi	952	955	955	955	955
<u>Reaktoriin syötetyn kaasuvirran koostumus</u>					
C ₂ :n osapaine, psi	275	204	255	189	159
(noin bar	19	14	17,6	13	11)
N ₂ :n osapaine, psi	30	101	50	116	146
(noin bar	2	7	3,4	8	10)
C ₄ /C ₂ (höyry)	0,0046	-	-	-	-
C ₆ /C ₂ (höyry)	-	0,0009	0,0009	0,00095	0,001
H ₂ /C ₂	0,01-0,02	0,001-0,01	0,002	0,01	0,012
Reaktorin paine, psi	305	305	305	305	305
(noin bar	21	21	21	21	21)
Reaktorin lämpötila, °C	110	112	112	110,4	111
Kaasun pintanopeus, ft/s	2,0	1,9	2,4	2,4	2,4
(noin m/s	0,61	0,58	0,73	0,73	0,73)
Tila-aika-saanto, lb/h/ft ³	-	6,3	6,6	7,15	7,38
(noin kg/h/dm ³		0,101	0,106	0,114	0,117)
Juoksevuusind., g/10 min*	44	42	45	43,2	43,7
Tiheys, g/cm ³ **	0,9528	0,9535	0,953	0,953	0,953
Aihion turpoamisen mitta pullon painona (g)	84	79	82	76,3	74,4

* Juoksevuusindeksi mitattiin standardin ASTM D-1238 mukaisesti (tapaus F).

** Tiheys mitattiin standardin ASTM D-1505 mukaisesti sen jälkeen, kun levy oli valmistettu standardissa ASTM D-1928 esitetyn menetelmän C mukaisesti.

Kuten edellä esitetyistä tuloksista nähdään, polymeerin turpoamisominaisuuksia voidaan suurentaa säätämällä katalyytin kromipitoisuutta. Parempiin tuloksiin päästään, mikäli myös etyleenin osapainetta ja polymerointilämpötilaa säädetään. Polymerien turpoamisominaisuuksia voidaan käyttää hyväksi muodostettaessa pulloja, joiden paino on yhtäpitävä kaikkiin kaupallisiin sovellutuksiin toivottujen painojen kanssa.

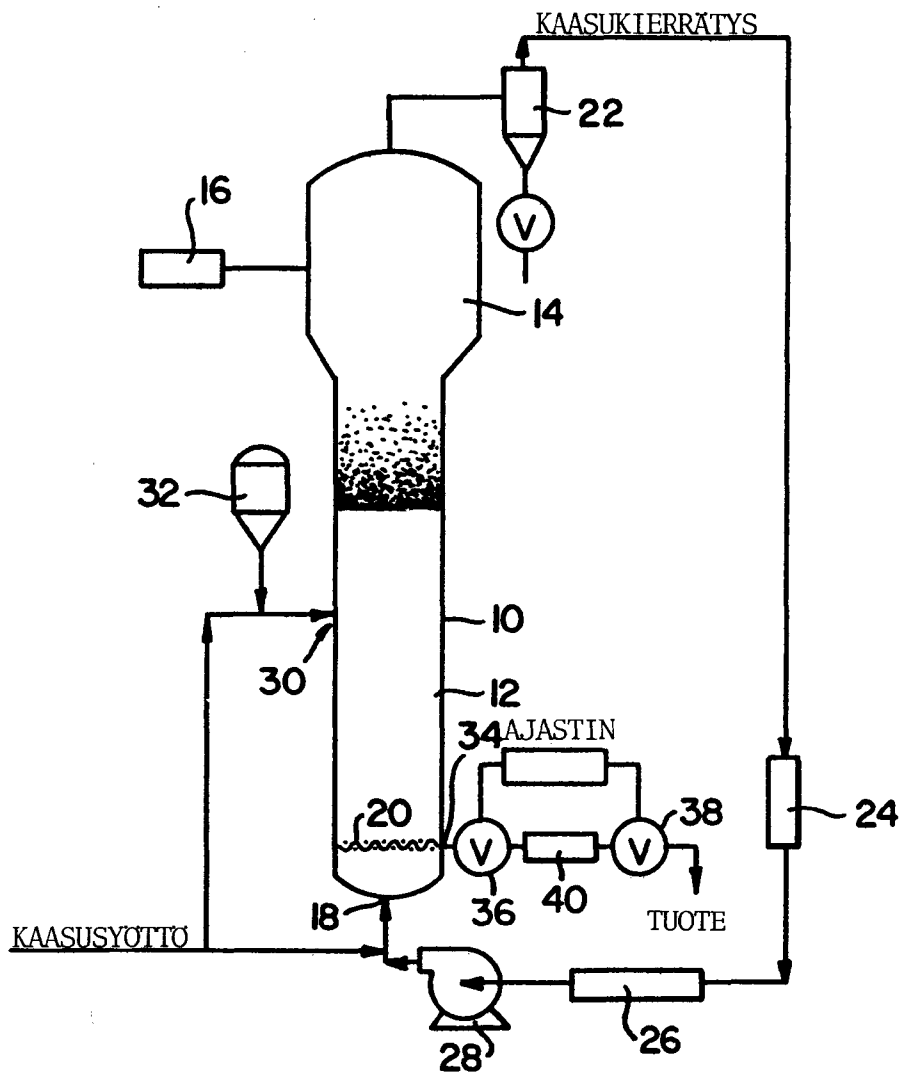
Patenttivaatimukset

1. Menetelmä alfa-olefiinien polymeroimiseksi leijupetissä, jossa menetelmässä alfa-olefiini polymeroidaan kromia ja titaania sisältävän katalyytin läsnäollessa sellaisten kopolymeerien tuottamiseksi, joilla kopolymeereilla on turpoamisominaisuuksia, t u n n e t t u siitä, että tuotetaan kopolymeereja, joiden turpoamisominaisuudet ovat vähentyneet suorittamalla polymerointi sellaisen kromia ja titaania sisältävän katalyytin läsnäollessa, jossa katalyytissä kromi on kuusiarvoisessa tilassa, ja jossa katalyytissä kromipitoisuus on noin 0,15-0,40 paino-% katalyytin painosta laskien.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kromin pitoisuus katalyytissä on noin 0,21-0,30 paino-% katalyytin painosta laskien.
3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainitut alfa-olefiinit tuottavat kopolymeereja, jotka ovat muodostuneet suuresta mooliprosenttisesta osuudesta (>85 %) etyleeniä ja pienestä mooliprosenttisesta osuudesta (>15 %) yhtä tai useampaa C₃-C₆-alfa-olefiinia.
4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainitut alfa-olefiinit ovat etyleeni tai propyleeni tai buteeni-1 tai penteeni-1 tai hekseeni-1 tai niiden seos.
5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittujen kopolymeerien tiheys on noin 0,940-0,960.
6. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että etyleenin osapaine säädetään noin alueelle 125-300 psi (noin 8,6-20,7 bar).

7. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että etyleenin osapaine säädetään noin alueelle 150-250 psi (10,3-17,3 bar).

8. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polymerointi toteutetaan noin 30-114 C:n lämpötilassa.

9. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polymerointi toteutetaan noin 110-112 °C:n lämpötilassa.



12, 10, 86

TUTKIMUSRAPORTTI

[illegible]

[illegible]