
Octrooiraad



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8100643**

Nederland

⑲ NL

- ⑤④ **Werkwijze voor het afvoeren van warmte uit vloeiende mengsels bevattende een polymeriseerbaar monomeer en een werkzame polymerisatiekatalysator, werkwijze voor het polymeriseren van een polymeriseerbaar monomeer, en inrichting voor polymerisatiereakties.**
- ⑤① Int.Cl.³: C08F 10/00, C08F 2/18.
- ⑦① Aanvrager: Stamicarbon B.V. te Geleen.
- ⑦④ Gem.: Dr. H.B. van Leeuwen c.s.
Octroobureau DSM
Postbus 9
6160 MA Geleen.

-
- ②① Aanvraag Nr. 8100643.
- ②② Ingediend 11 februari 1981.
- ③② --
- ③③ --
- ③① --
- ⑥② --

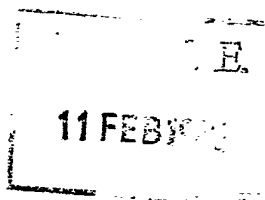
-
- ④③ Ter inzage gelegd 1 september 1982.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

STAMICARBON B.V.

Uitvinders: Willem J. WASSEN te Schinnen

Johannes P. SCHUREN te Beek (L)



1

3264

WERKWIJZE VOOR HET AFVOEREN VAN WARMTE UIT VLOEIENDE MENGSELS
BEVATTENDE EEN POLYMERISEERBAAR MONOMEER EN EEN WERKZAME POLYMERISA-
TIEKATALYSATOR, WERKWIJZE VOOR HET POLYMERISEREN VAN EEN POLYMERISEER-
BAAR MONOMER, EN INRICHTING VOOR POLYMERISATIETREACTIES

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het afvoeren van warmte uit vloeiende mengsels bevattende een polymeriseerbaar monomeer en een werkzame polymerisatiekatalysator. In dergelijke mengsels kan dus polymerisatie optreden en zal ook normaliter polymeer aanwezig zijn. De mengsels bevatten een verdeelmiddel, dat eventueel identiek met het polymeriseerbare monomeer kan zijn. Gemakshalve zullen bedoelde mengsels hierna worden aangeduid met de term 'levende polymeerdispersies'. De uitvinding heeft tevens betrekking op een werkwijze voor het polymeriseren van een polymeriseerbaar monomeer, waarbij dergelijke levende polymeerdispersies optreden, en op een inrichting voor polymerisatiereacties waarbij dergelijke levende polymeerdispersies moeten worden gekoeld.

In het bijzonder heeft de uitvinding betrekking op het afvoeren van warmte uit werkzame katalysatordeeltjes bevattende mengsels verkregen door suspensiepolymerisatie van alkenen, al of niet in aanwezigheid van andere monomeren. Hierna zal de uitvinding vooral aan de hand van dit soort mengsels worden toegelicht.

Het is bekend en gebruikelijk om tijdens de polymerisatie van een monomeer, b.v. een alkeen-1, reaktiewarmte uit de ontstane levende polymeerdispersie af te voeren. Dit kan b.v. geschieden door koeling door de wand van de reaktor heen, of door verdamping van monomeer en/of verdeelmiddel. De hoeveelheid warmte die redelijkerwijze en zonder extreme kosten op deze manieren kan worden afgevoerd is echter beperkt, daar zowel het warmtewisselend oppervlak van de wand als het verdampend oppervlak beperkt zijn en alleen tegen grote kosten vergroot kunnen worden.

8100643

Het is ook mogelijk warmte uit een levende polymeerdispersie af te voeren door externe koeling, d.w.z. dat men de levende polymeerdispersie aan de reaktor of ander vat waarin zij zich bevindt onttrekt, door een externe koeler leidt en de gekoelde dispersie naar het vat terugvoert. De grootte van het warmtewisselend oppervlak is dan niet meer gekoppeld aan de afmetingen en de vorm van bedoeld vat, zodat dit oppervlak indien gewenst groter kan worden gekozen om meer warmte te kunnen afvoeren. Een belangrijk probleem is hierbij echter de aangroei in de externe koeler, die ontstaat door het voortgaan van de polymerisatie in de levende dispersie tijdens de passage door de externe koeler. Deze aangroei leidt tot verhoging van de stromingsweerstand in de koeler en verslechtering van de warmtewisselende eigenschappen, waardoor de koeler weldra onbruikbaar wordt en buiten gebruik moet worden gesteld. Naarmate de door de levende dispersie te doorlopen kanalen met een kleinere diameter zijn uitgevoerd wordt dit aangroei-probleem nijpender.

De uitvinding beoogt te voorzien in de behoefte aan een mogelijkheid warmte uit een levende polymeerdispersie af te voeren zonder beperkingen in de af te voeren hoeveelheid warmte en zonder aangroei-problemen.

Volgens de uitvinding voert men warmte uit een vloeiend mengsel bevattende een polymeriseerbaar monomeer en een werkzame polymerisatiekatalysator af, met het kenmerk, dat men het mengsel met behulp van een spiraalwarmtewisselaar koelt.

Spiraalwarmtewisselaars zijn op zichzelf bekend. Zij omvatten twee afzonderlijke, samengewonden en aldus met elkaar in warmtewisseling staande schroeflijnvormige kanaalstelsels. Door het ene kanaalstelsel leidt men het te koelen medium en door het andere kanaalstelsel de koelvloeistof, b.v. in tegenstroom. Dergelijke warmtewisselaars zijn b.v. beschreven in de ter inzage gelegde Nederlandse octrooiaanvragen 298.649 en 6617013. De door beide media te doorlopen kanalen zijn voor het bereiken van een zo groot mogelijk warmtewisselend oppervlak in verhouding tot de inhoud fijn en dus nauw en gevoelig voor aangroei. Men heeft daarom steeds moeten aannemen dat dergelijke warmtewisselaars in het bijzonder ongeschikt zouden zijn voor het koelen van levende polymeerdispersies, waarbij aangroei een centraal probleem is. Het is derhalve zeer verrassend dat, naar nu

gevonden is, spiraalwarmtewisselaars wel degelijk en zelfs met groot voordeel kunnen worden toegepast voor het koelen van levende polymeerdispersies.

5 De uitvinding maakt het mogelijk een in principe onbeperkte, althans niet aan de geometrie van de betreffende houder gebonden, hoeveelheid warmte op zeer effectieve wijze met een weinig ruimte innemende apparatuur uit een levende polymeerdispersie af te voeren, terwijl aangroei effectief kan worden tegengegaan.

10 Bij voorkeur past men een spiraalwarmtewisselaar met vlakke spiraal toe. Een dergelijke spiraalwarmtewisselaar is beschreven in genoemde Nederlandse octrooiaanvraag 6617013 en in de brochure 'Spiral heat exchangers' van de firma Alfa-Laval (1973), naar welke publicaties korthedshalve wordt verwezen.

15 Volgens een bijzonder voordelige uitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de uitvinding zorgt men ervoor dat de werkzame katalysatordeeltjes in de levende polymeerdispersie beladen zijn met polymeer, alvorens de dispersie aan de spiraalwarmtewisselaar toegevoerd wordt. Dit kan b.v. worden bereikt door gedurende de benodigde tijd vóór te polymeriseren zonder dat de inhoud van de polymerisatiereaktor tot de
20 spiraalwarmtewisselaar wordt toegelaten. Zodra de werkzame katalysatordeeltjes in voldoende mate met polymeer zijn beladen kan men aanvangen met het circuleren van de inhoud van de polymerisatiereaktor over de spiraalwarmtewisselaar ter koeling. Veelal is een belading van de katalysatordeeltjes met polymeer in de vóórpolymerisatie van b.v.
25 5 tot 100 g polymeer per g vaste katalysatordeeltjes voldoende. Bij voorkeur past men een belading van 10-50 g/g toe. Hogere beladingen zijn mogelijk, maar bieden geen voordeel.

Volgens een uitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de uitvinding polymeriseert men in een continu proces voor in een eerste
30 (voor)polymerisatiereaktor zonder spiraalwarmtewisselaar, voert het verkregen reaktiemengsel naar een tweede (hoofd)polymerisatiereaktor en koelt men althans een deel van het reaktiemengsel van de hoofdpolymerisatiereaktor met behulp van een spiraalwarmtewisselaar.

35 De uitvinding vindt vooral toepassing bij de polymerisatie van alkenen, al of niet in aanwezigheid van andere monomeren, in het bijzonder suspensiepolymerisatie, d.w.z. polymerisatie onder zodanige reactieomstandigheden dat het ontstane polymeer een suspensie in een

8100643

verdeelmiddel vormt. De uitvinding kan echter b.v. ook bij solutie-
polymerisatie, d.w.z. polymerisatie onder zodanige omstandigheden dat
het ontstane polymeer oplost in het gebruikte verdeelmiddel, worden
toegepast. De polymerisatietemperatuur ligt meestal tussen 190 en
5 475 K, bij voorkeur tussen 310 en 375 K. De druk kan bijvoorbeeld
liggen tussen 100 en 3000 kPa.

De alkenen zijn in het bijzonder alkenen-1 met 2-10 koolstof-
atomen per molecuul, b.v. etheen, propeen, buteen-1 of hexeen-1, op
zich of in onderlinge combinatie. Bij copolymerisatie is zowel wille-
10 keurige als blok-copolymerisatie mogelijk. De uitvinding is bijzonder
geschikt bij de stereospecifieke polymerisatie van propeen, al of niet
in aanwezigheid van ondergeschikte hoeveelheden, bijvoorbeeld ten
hoogste 30, meer in het bijzonder tussen 1 en 15, gew.-% etheen. De
werkwijze volgens de uitvinding is vooral van belang voor het bereiden
15 van isotactisch polypropeen, random copolymeren van propeen met
ondergeschikte hoeveelheden etheen en blokcopolymeren uit propeen en
etheen. Voor het bereiden van blokcopolymeren kan iedere gewenste
volgorde van monomeertoevoegingen worden toegepast. Ook bij de poly-
merisatie van buteen-1 of 4-methylpenteen-1 kan de uitvinding met
20 voordeel worden toegepast.

Als verdeelmiddel kan ieder bekend verdeelmiddel worden
toegepast, afhankelijk van de gekozen reactieomstandigheden. Het ver-
deelmiddel kan inert zijn of ook een monomeer in vloeibare vorm. Voor-
beelden van geschikte verdeelmiddelen zijn alifatische, cycloalifati-
25 sche, aromatische en gemengd aromatisch/alifatische koolwaterstoffen
met 3-8 koolstofatomen per molecuul, zoals propeen, buteen-1, butaan,
isobutaan, n-hexaan, n-heptaan, cyclohexaan, benzeen, tolueen en de
xylenen.

De polymerisatiekatalysator is in het bijzonder van het
30 Ziegler-Natta-type. Zoals bekend bevat een dergelijke katalysator een
verbinding van een overgangsmetaal, meestal uit groep IV-VI van het
periodieke systeem, in het bijzonder vanadium en/of titaan. Bij de
stereospecifieke polymerisatie van propeen of hogere alkenen wordt
vrijwel altijd een titaanverbinding toegepast. De uitvinding is
35 toepasbaar met iedere bekende variatie van een dergelijke katalysator.
Vooral met $TiCl_3$ als katalysatorkomponent worden goede resultaten
verkregen. Het $TiCl_3$ kan b.v. verkregen zijn door reductie van

8100643

TiCl₄ met aluminiummetaal, met waterstof, of met een organometaalverbinding, b.v. een organoaluminiumverbinding. De overgangsmetaalkomponent van de katalysator kan een dragermateriaal bevatten, b.v. silica, alumina of een magnesiumhalogenide. De gerede polymerisatiekatalysator bevat doorgaans naast de overgangsmetaalkomponent tevens een organometaalcomponent afgeleid van groep I-III van het periodieke systeem met een koolwaterstofgroep direkt aan het metaal gebonden, b.v. een organoaluminium- of organomagnesiumverbinding.

De polymerisatiekatalysator kan ook van een ander type zijn, b.v. een katalysator op basis van chromoxide. Ook van dergelijke katalysatoren kan iedere bekende variatie worden gebruikt.

De polymerisatie kan worden uitgevoerd in aanwezigheid van de diverse bekende toevoegsels, zoals aktivatoren, modifikatoren, molekulgewichtregelaars etc.

Indien gewenst kan men de spiraalwarmtewisselaar ook voor het opwarmen van het reaktiemengsel gebruiken. Dit kan vooral van nut zijn bij het opstarten van het polymerisatieproces.

De uitvinding wordt nader toegelicht aan de hand van bijgaande tekening, die een schematische weergave van een mogelijke inrichting volgens de uitvinding voorstelt.

Via de leidingen 1 en 2 leidt men een of meer polymeriseerbare monomeren, b.v. etheen en/of propeen, eventueel samen met een geschikt verdeelmiddel, toe aan voorpolymerisatiereaktor 3. Via leiding 4 voert men de polymerisatiekatalysator, eventueel eveneens samen met verdeelmiddel, toe. In voorpolymerisatiereaktor 3 treedt polymerisatie op in zodanige mate dat aan de uitgang de katalysatordeeltjes beladen zijn met een voldoende hoeveelheid polymeer, zoals hiervoor beschreven. Via de leidingen 5 en 6 gaat de levende polymeerdispersie naar hoofdpolymerisatiereaktor 7, waaraan via de leidingen 1 wordt toegevoerd. Aan reaktor 7 wordt continu via leiding 9 levende polymeerdispersie onttrokken. Via leiding 10 wordt de levende polymeerdispersie toegevoerd aan ingang 11 van spiraalwarmtewisselaar 12. Deze heeft een vlakke spiraal en is van het type beschreven in de brochure 'Spiral heat exchangers' van de firma Alfa-Laval (1973). De levende polymeerdispersie wordt in deze warmtewisselaar gekoeld met koelwater, en wel zodanig dat de temperatuur in reaktor 7 konstant op

de gewenste polymerisatietemperatuur blijft. In de warmtewisselaar doorloopt de dispersie de spiraal naar binnen tot de in het centrum gelegen uitgang (het koelwater doorloopt in tegenstroom een samengewonden spiraal). Door de leidingen 13 en 6 wordt de dispersie naar reaktor 7 teruggevoerd. Door leiding 14 wordt een gedeelte van de levende polymeerdispersie afgevoerd; dit gedeelte wordt verder tot gereed polymeer opgewerkt.

De uitvinding wordt verder toegelicht aan de hand van de volgende niet-beperkende voorbeelden.

10 Voorbeeld I

Men polymeriseert propeen bij 343 K in suspensie met benzine als verdeelmiddel en met $TiCl_3$ en diëthylaluminiumchloride als katalysator, waarbij men het propeen in een zodanig tempo inleidt dat men een zo hoog mogelijke produktiviteit bereikt. Met produktiviteit wordt hier bedoeld het aantal kg polypropeen dat men per uur en per m^3 reaktorinhoud verkrijgt. Door middel van het toevoeren van waterstof stelt men de smeltindex van het polymeer in op 10 dg/min (ISO R 1133; 503 K/21,6 N).

Men verwijdert reaktiewarmte door de reaktorinhoud te circuleren over een spiraalwarmtewisselaar zoals beschreven aan de hand van de tekening. De koelwatertemperatuur bedraagt 288 K. In het begin bereikt men een produktiviteit van 39 kg/h.m^3 (in vergelijking tot 24 kg/h.m^3 indien men de spiraalwarmtewisselaar niet toepast). Na enige tijd loopt de produktiviteit terug doordat de spiraal begint te verstoppem.

Toepassing van de spiraalwarmtewisselaar geeft dus de mogelijkheid een aanzienlijke verhoging van de produktiviteit te bereiken, echter voor een beperkte tijd.

Voorbeeld II

Men herhaalt de werkwijze volgens Voorbeeld I, doch schakelt de spiraalwarmtewisselaar pas in nadat propeen is voorgepolymeriseerd tot een belading van 35 g polymeer per g vaste katalysatordeeltjes.

De produktiviteit blijkt nu voor praktisch onbeperkte tijd op 39 kg/h.m^3 gehandhaafd te kunnen worden. Er treedt vrijwel geen aangroei in de spiraal van de spiraalwarmtewisselaar op.

8100643

Voorbeeld III

Op overeenkomstige wijze als in Voorbeeld I bereidt men nu een kristallijn blokcopymeer van propeen en etheen met een etheengehalte van 8 gew.-% en een smeltindex (503 K/21,6 N) van 6, waarbij
5 men eerst propeen inleidt en vervolgens etheen, weer in een zodanig tempo dat een zo hoog mogelijke produktiviteit wordt bereikt.

Zonder toepassing van de spiraalwarmtewisselaar bedraagt de produktiviteit 22 kg/h.m³, met toepassing echter 36 kg/h.m³. Na enige tijd loopt laatstgenoemde produktiviteit terug door beginnende verstopping
10 van de spiraal.

Voorbeeld IV

Men herhaalt de werkwijze volgens Voorbeeld III onder toepassing van de spiraalwarmtewisselaar, doch schakelt deze pas in nadat propeen is voorgepolymeriseerd tot een belading van 16 g polymeer per
15 g vaste katalysatordeeltjes.

De produktiviteit blijkt nu voor praktisch onbeperkte tijd op 36 kg/h.m³ gehandhaafd te kunnen worden. Er treedt vrijwel geen aangroei in de spiraal van de spiraalwarmtewisselaar op.

CONCLUSIES

3264

1. Werkwijze voor het afvoeren van warmte uit vloeiende mengsels bevattende een polymeriseerbaar monomeer en een werkzame polymerisatiekatalysator, met het kenmerk, dat men het mengsel met behulp van een spiraalwarmtewisselaar koelt.
- 5 2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat men ervoor zorgt dat de werkzame katalysatordeeltjes in genoemd mengsel beladen zijn met polymeer, alvorens men het mengsel aan de spiraalwarmtewisselaar toevoert.
- 10 3. Werkwijze volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat de katalysatordeeltjes met 5 tot 100 g polymeer per g vaste katalysatordeeltjes beladen zijn, alvorens men het mengsel aan de spiraalwarmtewisselaar toevoert.
- 15 4. Werkwijze voor het polymeriseren van een polymeriseerbaar monomeer, met het kenmerk, dat men uit de levende polymeerdispersie warmte verwijdert met behulp van de werkwijze volgens een der conclusies 1-3.
- 20 5. Werkwijze volgens conclusie 4, met het kenmerk, dat men in een continu proces in een eerste polymerisatiereaktor zonder spiraalwarmtewisselaar voorpolymeriseert, het verkregen reaktiemengsel naar een tweede polymerisatiereaktor voert en althans een deel van het reaktiemengsel van de tweede polymerisatiereaktor met behulp van een spiraalwarmtewisselaar koelt.
- 25 6. Werkwijze volgens een der conclusies 1-5, met het kenmerk, dat men een alkeen-1 met 2-10 koolstofatomen per molecuul polymeriseert.
7. Werkwijze volgens conclusie 6, met het kenmerk, dat men propeen stereospecifiek polymeriseert.
8. Werkwijze volgens een der conclusies 1-7, met het kenmerk, dat men een suspensiepolymerisatie uitvoert.
9. Werkwijze volgens een der conclusies 1-8, met het kenmerk, dat men een Ziegler-Natta-polymerisatiekatalysator toepast.
- 30 10. Werkwijze volgens conclusie 9, met het kenmerk, dat men $TiCl_3$ als katalysatorcomponent toepast.
11. Werkwijze volgens een der conclusies 1-8, met het kenmerk, dat men een polymerisatiekatalysator op basis van chromoxide toepast.

8100643

12. Inrichting voor polymerisatiereacties waarbij vloeifende mengsels bevattende een polymeriseerbaar monomeer en een werkzame polymerisatiekatalysator worden gekoeld, omfattende een voorpolymerisatiereaktor met een leiding naar een van een omloopleiding voorziene
5 hoofdpolymerisatiereaktor, waarbij zich in de omloopleiding een spiraalwarmtewisselaar bevindt.
13. Werkwijze of inrichting volgens een der voorgaande conclusies, zoals in hoofdzaak beschreven.
14. Polymeer, verkregen onder toepassing van de werkwijze volgens een
10 der conclusies 4-11 of 13.

WCH/TS

8100643

