

(19) HU  
MAGYAR  
NÉPKÖZTÁRSASÁG



ORSZÁGOS  
TALÁLMÁNYI  
HIVATAL

# SZABADALMI LEÍRÁS

(11)  
**181963**

Nemzetközi osztályozás:

(51) NSZO<sub>3</sub>  
C 08 F 2/34  
C 08 F 10/02  
C 08 J 11/00

Bejelentés napja: (22) 1978. VII. 12. (21) (SO—1224)

Elsőbbsége: (33) 1977. (32) VII. 13. (31) (77 21 758)  
Franciaország

Közzététel napja: (41) 1982. (42) XII. 28.

Megjelent: (45) 1986. VI. 30.



Feltaláló: (72)

Gloriod Pierre mérnök, St. Nicolas La Taille  
Franciaország

Szabadalmas: (73)

Société Chimique des  
Charbonnages, Paris la Defense,  
Franciaország

## (54) Eljárás és berendezés az etilén polimerek vagy kopolimerek gyártásánál visszavezetett gázok alacsony molekulásúlyú polimerektől való mentesítésére

1

A találmány tárgya eljárás az etilén polimerek vagy kopolimerek gyártásánál visszavezetett gázok alacsony molekulásúlyú polimerektől való mentesítésére, amely szerint az etilént 300—2500 bar nyomáson és 130—350 °C hőmérsékleten polimerizáljuk vagy kopolimerizáljuk, a reakcióteret elhagyó monomer-(ko)polimer elegyet pedig 50—500 bar nyomáson szétválasztjuk.

Az etilén 300—2500 bar nyomáson és 130—350 °C hőmérsékleten végzett polimerizálása és kopolimerizálása a technika állásához tartozó ismert reakciók közé tartozik. Azoknál az eljárásoknál, ahol ilyen reakciókat valósítanak meg, a reaktorból kilépő, nem polimerizálódott gázalmazállapotú monomert vagy monomereket és folyékony halmazállapotú polimert tartalmazó fáziselegyet először egy 50—500 bar nyomáson működő szeparátorba vezetnek és expandáltatják. A nem polimerizálódott gázalmazállapotú monomereket leírásunkban a továbbiakban visszavezetett gáznak fogjuk nevezni.

A visszavezetett gázt a szeparáció után 20—60 °C hőmérsékletre hűtik, majd a gyártóvonal kompresszorához vezetnek vissza. Ennek a technológiának az a hátránya, hogy a szeparátor hatékonysága leromlik, ha a visszavezetett gáz szilárd vagy folyékony halmazállapotú kondenzált polimerreszcskéket vagy oldott anyagokat tartalmaz.

A visszavezetett gázból a kondenzált részecskék két úton távolíthatók el, nevezetesen vagy — egy, a szeparátorba beépített — porózus test segítségével, vagy a polimereknek a kicsapásával, minthogy a polimerek-

2

nek a visszavezetett gázra vonatkoztatott oldhatósága nagymértékben csökken a visszavezetett gáz nyomásának és hőmérsékletének csökkenésekor. A visszavezetett gázban levő polimerek általában alacsony molekulásúlyú anyagok.

A visszavezetett gázban levő kondenzált polimerreszcskék folyékony vagy szilárd halmazállapotúak lehetnek a visszavezetett gáz hőmérsékletének függvényében. Azoknál az eljárásoknál, amelyeknél nagy faj-súlyú polietilént állítanak elő, a kondenzált részecskék általában akkor vannak folyékony halmazállapotban, ha a visszavezetett gáz hőmérséklete meghaladja a 90 °C értéket, míg a kis sűrűségű polietilént gyártó eljárásoknál ez a jelenség akkor következik be, ha a visszavezetett gáz hőmérséklete 60 °C-nál magasabb.

A nagynyomású polimerizációs technikában jól ismert, hogy az alacsony molekulásúlyú polimereknek a visszavezetett gázban való feldúsulása a technológiai berendezések eltömődéséhez vezet, és ez egyrészt a kompresszor hatásfokát rontja le, másrészt tekintélyes fenntartási többletköltséget okoz.

A távozó gázokból a kis molekulásúlyú polimerek, illetve monomerek eltávolítását a technika állása szerint különféleképpen oldják meg. A 982 228. sz. brit-britanniai szabadalmi leírás szerint egyszerűen hőcselölőben kondenzáltatják, míg a 164 125. sz. magyar szabadalomban ismertetett megoldás szerint egy expanziós szeleppben friss etilénnel elegyítve lehűtik. A találmány szerinti megoldás annak a 2 409 839. sz. NSZK-beli szabadalmi leírásban ismertetett megoldásnak a

181963

továbbfejlesztése, amely megoldás az összehasonlító példáinkban szerepel.

A találmány szerint a visszavezetett gázt az adott alacsony molekulásúlyú polimer olvadáspontjánál legalább 20 °C-kal magasabb hőmérsékleten legalább egy ciklonon vezetjük keresztül — miközben belépési sebességét 1—10 m/mp között tartjuk —, majd az alacsony molekulásúlyú polimer olvadáspontja alá hűtjük és legalább egy fűtött ciklonon vezetjük keresztül, miközben belépési sebességét 2—20 m/mp között tartjuk.

Kondenzált részecskéket tartalmazó gázok hatékony tisztítására jól ismert a különféle ciklonok alkalmazása, amelyek igen hatékonyan választják le a legalább 10 mikron átmérőjű szemcséket. A jelen találmány — ebből kiindulva — a visszavezetett gáz áramába helyezett ciklonok alkalmazásán, pontosabban az alkalmazott ciklonok számán és elhelyezésén, valamint a ciklonok üzemi körülményeinek beállításán alapul, amelyeket a gáz, valamint a kondenzált részecskék tulajdonságainak figyelembevételével választunk meg.

A találmány szerinti eljárás egyik előnyös megvalósítási módja szerint olvadt, alacsony molekulásúlyú polimereket választunk el és a szabványos ciklont egy nyomástartó edénybe építjük be. Ilyen körülmények között a ciklon falát nem terheli nagy nyomáskülönbség. Ilyen ciklon egyszerűen merezethető oly módon, hogy az legjobban megfeleljen a Perry: „Chemical Engineers Handbook” című kézikönyv 1963. évi 4. kiadásának 20—68. oldalain leírt, szabványos ciklonoknak. A találmány szerinti eljárásban különösen merőleges gázbevezető csővel ellátott ciklon használható, amely az ilyen ciklonok közül a legjobb hatásfokkal működik.

Az alacsony molekulásúlyú szilárd polimer kiválasztására a találmány szerint felhasznált ciklonok általában szabadon vannak elhelyezve, mivel ezek falának fűthetőnek kell lennie. A fűtött ciklont 50—500 bar névleges nyomásra méretezzük.

Ilyen feltételek mellett viszont nem mindig lehetséges olyan ciklont tervezni, amely megfelel az ismert szabványos készülékeknek és ezért egyedileg gyártott ciklont kell használni, melynek fűtőköpenye például a 2 648 613. számú NSZK-beli szabadalmi leírásból ismert megoldásnak felel meg. Ebben az esetben a gázbevezető cső szerkesztési megfontolásokból körös kiképzésű.

Azért, hogy a kiválasztás hatékonyságát megnöveljük, a találmány értelmében egy sorozat, a tisztító berendezésbe egymást követően rendre beépített ciklont használunk az előbbieken ismertetett két típus egyikeként és/vagy másikának a felhasználásával. Az egyes típusokat hűtőközelekkel választjuk el egymástól. Ennek a megoldási lehetőségnek azonban az a hátránya, hogy tekintélyes mértékben megnöveli a berendezés méreteit és a beruházási költségeket. E körülményből kiindulva javasoljuk találmányunk szerint a ciklonok alkalmazása mellett más, kevésbé költséges kisméretű készülékek beépítését is.

A találmány szerinti eljárás egy előnyös fogantatási módjánál a visszavezetett gázt a szabványos ciklont követően és a hűtést megelőzően egy porózus testen vezetjük keresztül, miközben az 5 mikronnál nem nagyobb polimerszemcséket agglomeráljuk.

A porózus test fogalma alatt olyan szerkezetet értünk, melyben apró lyukak sokasága van kiképezve és ezek kielégítő mértékben agglomerálják a kiválasztandó mikroméretű polimer szemcséket, melyeket azután egyszerűen egy ciklonban ki lehet választani a visszavezetett gázból.

A porózus testet előnyösen 0,2—1,0 porozitású korrozioálló acélból készítjük.

A porózus test szerkezetét tekintve vagy szinterelt anyag, vagy textilszerűen kiképzett, így például vászonkötésű anyag vagy nemez lehet.

Ezenkívül — amint az előzőekben említettük — különösen előnyös, ha a visszavezetett gázokat a hűtés előtt ciklonon, porózus testen, majd újabb ciklonon vezetjük keresztül.

A találmány szerinti megoldás egyik lényeges előnyét abban látjuk, hogy jelentős mértékben hozzájárul a környezetszennyeződés és az energiatakarékosság problémáinak megoldására irányuló erőfeszítésekhez azzal, hogy a visszavezetett gázból az alacsony molekulásúlyú polimert teljesen vagy csaknem teljesen kiválasztja. Mindeztideig ugyanis a visszavezetett gázból kiválasztott alacsony molekulásúlyú polimereket összegyűjtötték és haszontalan hulladékká minősítve diszpergált állapotban bocsátották a környezetbe vagy égetéssel semmisítették meg, jóllehet ezek lényegében nem éghető, illetve nehezen élegethető anyagok.

A találmány szerint a visszavezetett gázból a szabványos ciklon(ok)ban és/vagy a porózus testen és/vagy a fűtött ciklon(ok)ban kiválasztott alacsony molekulásúlyú polimert a szeparátor nyomásánál kisebb nyomáson visszavezetjük a gyártóvonalba.

A gyártó vonal alatt itt egy olyan technológiai vezeték, illetve vezetékrendszer értünk, amelyben vagy a polimer és a nem polimerizált monomer elegye, vagy gyakorlatilag tiszta megolvastott polimer áramlik. Ha például a polimerizációs eljárásnál a monomert alulról felfelé vezetik be a szeparátorba, és a szeparátor nyomása alacsonyabb, mint a 2 313 399. számú francia szabadalmi leírásban ismertetett technológiánál alkalmazott nyomás, előnyös lehet az alacsony molekulásúlyú polimereket a monomerektől elválasztva visszavinni. Egy másik gyakorlati esetben lehetséges és előnyös, ha a ciklonban leválasztott alacsony molekulásúlyú polimereket expandáltatjuk a ciklonból való távozás után és szeparátor alatt elhelyezett 1—20 bar nyomású tartályban levő megolvastott polimerbe keverjük. Mindkét esetben azt állapítottuk meg, hogy az alacsony molekulásúlyú polimer visszavezetése sem a berendezés előírt működését, sem a végtermék minőségét nem rontja.

A találmány szerinti eljárás etilén és  $\alpha$ -olefinek, így például propilén, 1-butén, 1-hexén kopolimerizálásakor is alkalmazható. Ha szabad gyököt képző katalizátort használunk, a találmány szerinti eljárás etilénnek poláros komonomerekkel — például szén-monoxiddal, maleinsavanhidriddel és vinil-észterekkel — végzett kopolimerizálásánál is hasznosítható. Ha átmeneti fémvegyületet tartalmazó katalizátort használunk, a találmány szerinti eljárás etilén és  $\alpha$ -olefin, így propén és nem konjugált diolefin terpolimerizációjánál is felhasználható.

Ismeretes, hogy egy vagy több láncátvivő szer — például hidrogén — is jelen lehet a reakcióelegyben, az előállítandó polimer jellemző tulajdonságainak szabályozására. A reakcióelegy közömbös oldószert is tartalmazhat; ha a katalizátorban átmenetifémet tartalmazó vegyület van, ez a közömbös oldószer szénhidrogén — így propán vagy bután — lehet, a gázhalmazállapotú keverék súlyára vonatkoztatott 1—20%-nyi mennyiségben.

Az eddig elmondottak alapján a visszavezetett gáz alatt több komonmert és/vagy egy vagy több láncátvivő szert és/vagy egy vagy több közömbös oldószert tartalmazó, áramló etilént kell érteni. A szabad gyökök képző katalizátorok a többi között oxigén, peroxidok és perészterek lehetnek. Az átmeneti fémvegyületet tartalmazó katalizátorok viszont aktivátort — így trialkil-alumíniumot, halogén-dialkil-alumíniumot vagy alkil-sziloxalánt — és adott esetben a periódusrendszer IVA—VIA csoportjainak átmeneti fémeivel képzett halogenidet tartalmazhat. E vegyületek közül a leggyakrabban a króm, a cirkon és a titán pi-alkil- vagy benzilkomplexeit, továbbá az alumínium-kloriddal együtt kristályosított titán-trikloridot alkalmazzák, amelyet általában magnézium-kloridra hordanak fel. A katalizátorokat előnyösen közömbös oldószerben oldott vagy diszpergált állapotban alkalmazzuk.

A polimerizációt folyamatos üzemben valósítjuk meg, keverőművel és fűtőköpennyel ellátott reaktorban vagy csőreaktorban. Ez utóbbi előnyösen az 58 387. számú NDK-beli szabadalmi leírásból ismert lehet, amely a közegáramlás irányában rendre egymást követő zónákból van összeállítva; ezeket a zónákat a monomer és a katalizátor betáplálási pontjai választják el egymástól.

A találmány szerinti eljárást a továbbiakban az alábbi körünket nem korlátozó példákkal ismertetjük részletesen.

#### 1. példa (összehasonlító)

Etilén/vinil-acetát kopolimert állítottunk elő nagy nyomáson, magas hőmérsékleten gyökös iniciátor jelenlétében. A gyártóvonalnak az 1. ábrán feltüntetett reaktorából kilépő elegyet a 250 bar belső nyomású 1 szeparátorba vezettük. Az 1 szeparátorból kilépő visszavezetett gázt körülbelül 190 °C hőmérsékletre hűtöttük, majd ezt követően 2,25 m/mp belépési sebességgel a 2 ciklonba vezettük, amely a 3 derítőedény fedelére volt szerelve. Ezt követően a visszavezetett gázt a 4 hőcserélőben 20 °C-ra hűtöttük le, majd egy második 5 derítőedényen keresztül vezettük a gyártó vonal kompresszorának 6 szűrőjébe. A gyártóvonalon normál körülmények között, folyamatos üzemben 10 000 N kopolimert állítottunk elő és az eközben a visszavezetett gázból a 3 és 5 derítőedényben, valamint a 6 szűrőben kiválasztott frakciók mennyiségét a részletes leírásunk után közölt I. táblázatban adjuk meg. A gyártóvonal üzeme közben a 6 szűrő gyakran eltömődött, következképpen gyakori tisztítást igényelt.

#### 2. példa

A 2. ábrán vázlatosan feltüntetett berendezés segítségével etilén/vinil-acetát kopolimer gyártás visszaveze-

tett gázát tisztítottuk. A gyártó vonal reaktorát és az 1 szeparátort az 1. példában közölt paraméterekkel üzemeltettük. A visszavezetett gázt a 3 derítőedényre szerelt 2 ciklonon való átvezetés után 20 °C hőmérsékletre hűtöttük le, ezután 2,25 m/mp sebességgel bevettük a második, 5 derítőedény fedelére szerelt 7 ciklonba, majd innen került a 6 szűrőre. A 10 000 N kopolimer előállítása közben leválasztott anyagok mennyiségét az I. táblázatban adjuk meg. Tapasztalataink szerint a 6 szűrőt lényegesen kevesebb alkalommal kellett kitisztítani, mint az 1. példában ismertetett hagyományos eljárás esetében.

#### 3. példa

A 2. példával azonos körülmények között etilén-vinilacetát kopolimert állítottunk elő. A berendezésen csak annyit változtattunk, hogy a 2 ciklont a 3 derítőedény belső terébe építettük be. A 10 000 N kopolimer előállítása közben kiválasztott anyagok mennyiségét ismét az I. táblázatban adjuk meg.

#### 4. példa

Etilén-vinilacetát kopolimert állítottunk elő a 3. példában közölt módon. A berendezésen annyit változtattunk, hogy a 7 ciklont egy szabályozószervezettel ellátott fűtőkészülékkel szereltük fel. A 10 000 N kopolimer előállítása közben kiválasztott anyagok mennyiségét az I. táblázatban tüntettük fel. Üzem közben a 6 szűrőnél eltömődést egyáltalán nem észleltünk.

#### 5. példa (összehasonlító)

Nagy sűrűségű polietilént állítottunk elő nagy nyomású és magas hőmérsékletű reaktorban, a többi között a 2 202 897. számú francia szabadalmi leírásból ismert Ziegler-féle katalizátor jelenlétében és a visszavezetett gáz tisztítására az 1. ábra szerinti berendezést alkalmaztuk azzal az eltéréssel, hogy kiszereltük a 2 ciklont, következképpen a visszavezetett gáz a 250 bar nyomáson dolgozó 1 szeparátorból közvetlenül a 3 derítőedénybe került, mielőtt még a 4 hőcserélőben 190 °C hőmérsékletre 20 °C-ra hűtöttük volna.

A kísérlet során 10 000 N polietilént állítottunk elő és az eközben az 5 derítőedényben és a 6 szűrőben leválasztott anyagok mennyiségét az ugyancsak a részletes leírásunk végén közölt II. táblázatban adjuk meg. Az itt feltüntetett adatok a 6—8. példákhoz fognak összehasonlításként szolgálni. Üzem közben a 6 szűrő gyakran eltömődött és ezért tisztítani kellett.

#### 6. példa

A nagy sűrűségű polietilén gyártó vonalához a visszavezetett gáz tisztítására a 3. ábrán vázlatosan feltüntetett berendezést használtuk. A gyártó vonal reaktora és az 1 szeparátor az 5. példa szerinti paraméterekkel üzemelt. A mintegy 190 °C hőmérsékleten kapott visszavezetett gázt először 5 m/mp belépési sebességgel

az első szabványos 8 ciklonon, majd a 9 porózus testen és végül az elsővel azonos kiképzésű második 10 ciklonon vezettük keresztül. A 9 porózus test két egymással koaxiálisan elrendezett csőből volt összeállítva, ahol a csövek 0,33 porozitású szinterelt korrózióálló acélból voltak kiképezve. A belső csővel agglomeráltuk a mikroszemcséket, míg a külsővel ezek elszívását biztosítottuk. A 8 és 10 ciklon, valamint a 9 porózus test a 3 derítőedény belső terében voltak elrendezve. A korábbi példákhoz hasonlóan az alacsony molekulásúlyú polimerektől részben már megtisztított visszavezetett gázt a 4 hőcserélőben 20° hőmérsékletre hűtöttük, majd az 5 derítőedényre szerelt fűtött 11 ciklonba vezettük 12 m/mp belépési sebességgel. A visszavezetett gáz ezután került a 6 szűrőbe. A 3 és 5 derítőedényekben és a 6 szűrőn leválasztott anyagok mennyiségét a II. táblázatban tüntettük fel. A tisztítóberendezés több hónapig működött anélkül, hogy bármelyik elemét tisztítani kellett volna, így a fenntartási költségek lényeges mértékben csökkentek.

#### 7. példa

Nagy sűrűségű polietilén gyártó vonalához a 3. ábra szerinti tisztítóberendezést használtuk azzal az eltéréssel, hogy kisereltük a 10 ciklont, vagyis a visszavezetett gáz közvetlenül a 9 porózus testből került a 4 hőcserélőbe. Az üzemi körülmények a 6. példában közöltekkel azonosak voltak. A folyamatos üzemben leválasztott anyagok mennyiségét a I. táblázatban tüntettük fel.

#### 8. példa

Nagy sűrűségű polietilén gyártó vonalához a 3. ábra szerinti tisztítóberendezést használtuk, azzal az eltéréssel, hogy kisereltük a 9 porózus testet és a 10 ciklont, vagyis a visszavezetett gáz közvetlenül a ciklonból került a 4 hőcserélőbe. Az üzemi körülmények a 6. példában közöltekkel azonosak voltak. A folyamatos üzemben leválasztott anyagok mennyiségét a II. táblázatban tüntettük fel.

I. táblázat

| Példa           | 1.     | 2.     | 3.     | 4.     |
|-----------------|--------|--------|--------|--------|
| Derítőedény (3) | 13,0 N | 16,0 N | 13,0 N | 12,0 N |
| Derítőedény (5) | 0,5 N  | 2,0 N  | 3,0 N  | 12,0 N |
| Szűrő (6)       | 5,0 N  | 3,0 N  | 3,0 N  | 0,1 N  |

1 rajz

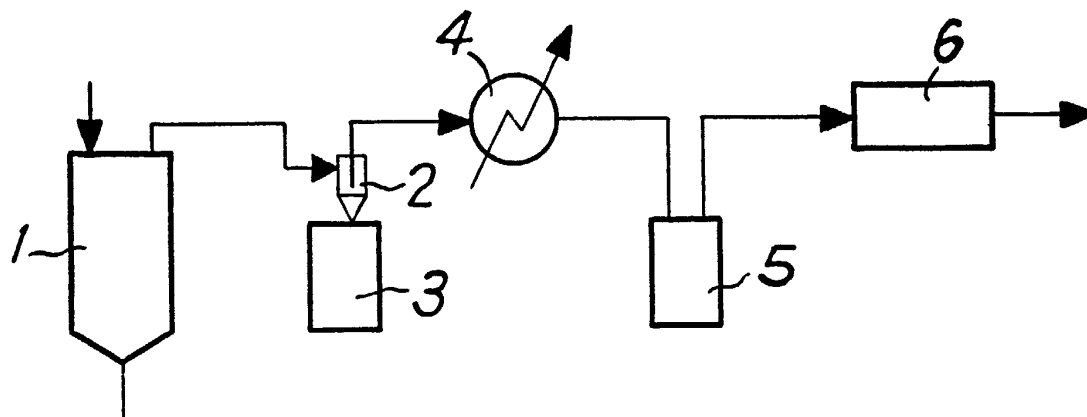
II. táblázat

| Példa           | 5.     | 6.     | 7.     | 8.     |
|-----------------|--------|--------|--------|--------|
| Derítőedény (3) | 10,0 N | 32,0 N | 30,0 N | 25,0 N |
| Derítőedény (5) | 5,0 N  | 7,0 N  | 3,0 N  | 10,0 N |
| Szűrő (6)       | 5,0 N  | 0,2 N  | 2,0 N  | 0,5 N  |

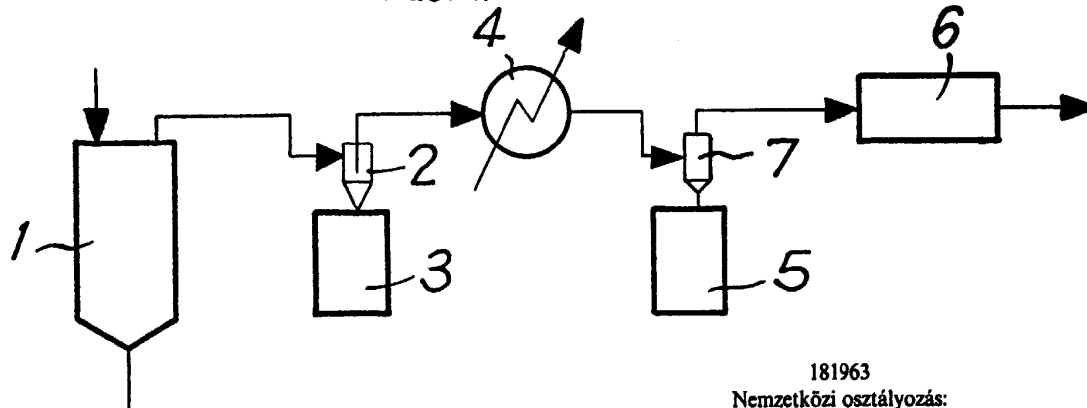
#### Szabadalmi igénypontok

1. Eljárás az etilén polimerek vagy kopolimerek gyártásánál a visszavezetett gázok alacsony molekulásúlyú polimerektől való mentesítésére, olyan módon, hogy az etilént 300—2500 bar nyomáson és 130—135 °C hőmérsékleten polimerizáljuk vagy kopolimerizáljuk, a reakcióteret elhagyó monomer-kopolimer elegyet pedig 50—500 bar nyomáson szétválasztjuk, azzal jellemezve, hogy a visszavezetett gázt az adott alacsony molekulásúlyú polimer olvadáspontjánál legalább 20 °C-kal magasabb hőmérsékleten legalább egy ciklonon és adott esetben egy porózus testen vezettük keresztül, miközben belépési sebességét 1—10 m/mp között tartjuk, majd az alacsony molekulásúlyú polimer olvadáspontja alá hűtjük és legalább egy fűtött ciklonon vezettük keresztül, miközben belépési sebességét 2—20 m/mp között tartjuk.
2. Az 1. igénypont szerinti eljárás fogatosítási módja, azzal jellemezve, hogy a visszavezetett gázt a ciklon követően és a hűtést megelőzően egy porózus testen vezettük keresztül, miközben az 5 mikronnál kisebb polimerszemcséket agglomeráljuk.
3. A 2. igénypont szerinti eljárás fogatosítási módja, azzal jellemezve, hogy a visszavezetett gázt a porózus testen történő átvezetését követően és a hűtést megelőzően 1—10 m/mp belépési sebességgel ciklonba vezettük.
4. A 3. igénypont szerinti eljárás fogatosítási módja, azzal jellemezve, hogy a visszavezetett gázból az egy vagy több ciklonban, a porózus testen és/vagy az egy vagy több fűtött ciklonban kiválasztott alacsony molekulásúlyú polimert legalább egy lépésben derítjük, majd a szétválasztás nyomásánál kisebb nyomáson elvezettük.
5. Berendezés az 1. igénypont szerinti, az etilén polimerek vagy kopolimerek gyártásánál visszavezetett gázok alacsony molekulásúlyú polimerektől való mentesítésére szolgáló eljárás megvalósításához, azzal jellemezve, hogy nyomástartó edénybe épített szabványos ciklont, 50—500 bar névleges nyomásra méretezett fűtött ciklont és/vagy 0,2—1,0 porozitású, korrózióálló acélból készült porózus testet tartalmaz.

1. ábra



2. ábra



181963  
Nemzetközi osztályozás:  
C 08 F 2/34  
C 08 F 10/02  
C 08 J 11/00

3. ábra

