



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 144572

**[C] (45) PATENT MEDDELT
23. SEPT. 1981**

(51) Int. Cl.³ C 08 F 110/06

(21) Patentsøknad nr. 751006

(22) Inngitt 24.03.75

(23) Løpedag 24.03.75

(41) Alment tilgjengelig fra 26.09.75

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 15.06.81

(30) Prioritet begjært 25.03.74, USA, nr. 454509

(54) Oppfinnelsens benevnelse Fremgangsmåte ved polymerisering av propylen.

(71)(73) Søker/Patenthaver EL PASO POLYOLEFINS COMPANY,
W. 115 Century Road,
Paramus, NJ 07652,
USA.

(72) Oppfinner GEORGE HARVEY DUNN, JR.,
Odessa, TX,
USA.

(74) Fullmektig A/S Oslo Patentkontor Dr. ing. K. O. Berg, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner USA (US) patent nr. 3220998 (260-94.3),
3652527 (260-93,7)

Foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte av den art som er angitt i krav 1's ingress.

Det er velkjent å kontinuerlig polymerisere propylen med anvendelse av titantrikloridkatalysatorer aktivert med organoaluminiumforbindelser i en polymeriseringssone hvori det dannes en polymeroppslamming omfattende ikke-omsatt monomer og deretter raskt fordampe oppslammingen i en sone med lavere trykk for å oppnå en dampstrøm som inneholder ikke-omsatt monomer og en vesentlig tørr polymerstrøm. Det er også velkjent at titankatalysatorene er meget følsomme for forurensninger i monomerinnmatningen, slik som oksygen, oksygenholdige og svovelholdige forbindelser, eksempelvis vann, alkoholer, oksyder av karbon, karbonylforbindelser, svovelhydrogenid, merkaptaner og lignende. På grunn av de små mengder katalysator som anvendes ved polymeriseringen, har slike giftige forurensninger selv ved meget små konsentrasjoner en tendens til å ødelegge i det minste en del av aktiviteten for katalysatoren og naturligvis minskes katalysatoreffektiviteten (uttrykt i vektenhet polymer fremstilt pr. vektenhet tilsatt TiCl_3 -katalysator). Det har også vist seg at forholdet av amorf polymer i produktet øker når katalysatoren har blitt delvis deaktivert av nevnte gifter.

Disse problemer har tidligere vært unngått i stor utstrekning, og når det var mulig, ved å fjerne forurensningene ved hjelp av

144572

2

superfraksjoneringsbehandling med molekylsiler og andre ferdigfremstillings-fremgangsmåter. Driftsomkostningene og energiforbruket for slike ferdigfremstillingsinnstallasjoner er imidlertid høye, hvilket gjør rensingen av monomeren mindre og mindre praktisk mulig når det blir mindre tilgang på energi og denne blir kostbar.

Det er derfor et formål med foreliggende oppfinnelse å frem-skaffe en ny fremgangsmåte for massepolymerisering av propylen i nærvær av titantrikloridkatalysator aktivert av organoaluminiumforbindelse med høy katalysatoreffektivitet.

Det er også et formål med foreliggende oppfinnelse å frem-skaffe en monomerinnmatning av høy renhet til en massepolymeriseringssone fra et mindre rent utgangsmateriale.

Disse og andre formål vil tydelig fremgå av den følgende beskrivelse av oppfinnelsen.

Fremgangsmåten er særpreget med det som er angitt i krav 1's karakteriserende del, nemlig at man bringer en propylenstrøm fra lavtrykks-separasjonssonen inneholdende katalysatorforurensninger i intim kontakt med minst en tilstrekkelig mengde organo-aluminiumforbindelse for deaktivering av katalysatorforurensningene for å gjøre denne propylen-innmatning i det vesentlige fri for katalysatorforurensninger og føre den nevnte innmatning i fravær av katalysator direkte til reaksjonssonen, og at man komprimerer i det minste en del av dampen fra lavtrykks-separasjonssonen og innfører titantriklorid-katalysatoren i fravær av organoaluminiumforbindelsen sammen med minst en del av den komprimerte strøm direkte inn i reaksjonssonen.

Den foretrukne titankatalysator som anvendes omfatter fast titantriklorid eller et sammen-krystallisert produkt av titantriklorid og aluminiumklorid. Den foretrukne form for katalysatoren er $n\text{TiCl}_3 \cdot \text{AlCl}_3$, hvor n betyr et tall som kan variere fra 1 til 5. Den mengde katalysator som anvendes ved polymeriseringen er ganske liten og varierer vanligvis mellom ca. 0,0002 og ca. 0,003 vektdele av den totale monomerinnmatning. For å forhindre deaktivering av katalysatoren på grunn av at den utsettes for luft eller vann, blandes den før innførsel i reaksjonskaret med en inert bærer. Eksempler på slike bærere er høyviskositets-hydrocarboner eller hydrokarbonblandinger, slik som de raffinerte oljer som er kjent innen teknikken som hvite oljer eller hvite mineraloljer (viskositet på ca. 200-1.000 SUS ved 38°C) og de forskjellige vaselinproduktene. De foretrukne bærerne er mineralolje og mineralolje-vaselinblandinger. Forholdet av inert bærer skal være mellom 20 - 40 vekt% av blandingen av katalysatoren og bæreren for å fremskaffe en blanding (eller slam) som kan mates nøyaktig til polymeriseringsreaktoren, og som også lett kan håndteres i kommersielt tilgjengelig pumpestyr, slik som tannhjulspumper, og som er fri for forurensning av luft og vann. Organo-aluminiumforbindelsen som anvendes ved reaksjonen kan være aluminiumtrialkyl, eller en dialkylaluminiummonohalogenid, hvori alkylgruppene kan inneholde fra 1 - 10 karbonatomer, mere spesifisert fra 2 - 8 karbonatomer. Den foretrukne halogenid er klor. De mest foretrukne organoaluminiumforbindelser er trietylaluminium og dietylaluminiumklorid. Det finnes to faktorer å ta hensyn til ved bestemmelse av den mengde organoaluminium som skal anvendes ved fremgangsmåten: 1) den mengde som er nødvendig for å aktivere titantrikloridkatalysatoren og 2) den mengde som er nødvendig for å deaktivere katalysatorforurensningen i innmatningen. For aktiveringsformål anvendes vanligvis tilstrekkelig mengde organo-

aluminiumforbindelse for å fremskaffe et molforhold av Al/Ti (eksklusiv det aluminium som er til stede i en sammenkrystallisert katalysator med formelen $n\text{TiCl}_3 \cdot \text{AlC}_3$) i området fra ca. 1,5:1 til ca. 150:1, idet det foretrukne område ligger mellom ca. 1,9 og ca. 4:1.

For innmatningsrensingsformål skal omtrent en stökiometrisk mengde organoaluminiumforbindelse anvendes for å deaktivere forurensningene, dvs. oksygen, oksygenholdige og svovelholdige forbindelser. Konsentrasjonen av slike forurensninger i monomeren fastslåes lett ved analyse. Den totale mengde organoaluminium er således summen av de mengder som er nødvendige for katalysatoraktivering og innmatningsrensing.

Den totale mengde organoaluminiumforbindelse tilsettes passende den urene monomerström, men det ligger også innenfor rammen av oppfinnelsen å innføre bare en del av den totale organoaluminiumforbindelse i den urene innmatningen og den gjenværende del direkte i reaksjonssonen. Den minimumsmengde som skal tilsettes den urene innmatningen er den stökiometriske mengde som er nødvendig for omsetning med katalysatorforurensningene deri. For å oppnå den intime kontakt som er nødvendig for innmatningsrensingen, skal organoaluminiumforbindelsen föres inn i den urene innmatningen minst 40 ledningsdiameter fra reaktorinnløpet. Om det ønskes, kan reaksjonsproduktene som dannes ved rensingen separeres fra monomeren, eksempelvis gjennom filtrering; imidlertid er et slikt separasjonstrinn ikke nødvendig.

Katalysatorslammet föres gjennom et munnstykke inn i reaktoren. Siden det er viktig å holde munnstykket rent til enhver tid for å forhindre at polymerisering skjer ved utløpsdelen av munnstykket, er innløpet derav også forbundet med en monomerinnmatningsledning, idet monomeren tjener til å vaske katalysatorslammet inn i reaktoren. Det er et vesentlig kjennetegn ifölge oppfinnelsen at den monomerström som anvendes for dette formål oppnås fra fordampningssonen, hvori reaktoroppslammingen separeres til forholdsvis törr polymer

og damp sammensatt av ikke-omsatt monomer. Dette er tilfelle fordi en hvilken som helst annen monomerstrøm ville ha en skadelig virkning på titankatalysatoren. Hvis således den behandlede monomerinnmatningen skulle brukes, ville nærvær av organoaluminiumforbindelse deri for tidlig aktivere katalysatoren i munnstykket og forårsake at tilstopping skjer deri på grunn av polymerisering. På den annen side ville ubehandlede monomer være fullstendig uegnede på grunn av nærvær deri av de forurensninger som deaktiverer katalysatoren. Den monomerholdige strøm fra fordampningssonen, som erholdes ifølge oppfinnelsen, er imidlertid i det vesentlige fullstendig fri for katalysatorforurensninger, samt fra organoaluminiumaktivator på grunn av det lave damptrykket derav ved den temperatur som råer i fordampningssonen. En eventuell ikke-omsatt organoaluminiumforbindelse vil bli igjen med det faste polymerproduktet.

Den foretrukne polymerisering er en hvori propylen anvendes som den polymeriserbare monomer, såvel som fortynningsmiddel for polymeriseringsreaksjonen (massereaksjon). Selv om propylen også er det foretrukne polymeriseringsmedium, kan fremgangsmåten likeledes brukes på de systemer hvori et fremmed fortynningsmiddel (eller blandinger av et fremmed fortynningsmiddel og flytende propylen), slik som et normalt gassformig materiale, kondenseres og anvendes som polymeriseringsmedium. Eksempler på passende normalt gassformige fortynningsmidler er propan og butan. Det foretrekkes å anvende flyktige gasser som fortynningsmedier i denne utførelsesform av fremgangsmåten, fordi umiddelbart etter polymeriseringsreaksjonen, som vanligvis gjennomføres ved trykk over $11,5 \text{ kp/cm}^2$, slippes polymeroppslammingen ned i trykk til eksempelvis $4,5 \text{ kp/cm}^2$ eller lavere i en lavtrykksone (dvs. en sone som holdes på et trykk lavere enn det ved polymeriseringsreaksjonen) hvor, på grunn av trykkfallet

og den flyktige karakter av polymeriseringsbestanddelene, det forekommer en rask fordampning av disse flyktige bestanddeler fra den faste polymeren. Denne raske fordampning, som kan påskyndes ved oppvarming, resulterer i et polymerpulver som i det vesentlige er tørt, og som ved dette uttrykk skal forstås å være en polymer som inneholder 5% eller mindre flyktige bestanddeler.

Den ikke-omsatte monomer trekkes ut i toppen fra denne lavtrykksfordampningssonen og minst en del derav komprimeres og kondenseres. Minst en del av den komprimerte væsken anvendes til å vaske katalysatoren inn i reaktoren. Ettersom bare en relativt liten del væske egentlig er nødvendig for dette formål, dvs. mellom ca. 10 og 50% av den totale innmatningen, kan eventuell gjenværende del av den komprimerte væsken innføres direkte i reaktoren om så skulle ønskes. Vanligvis fjernes en rensingsstrøm fra systemet for komprimering for å forhindre unødige oppbygging av forskjellige forurensninger og modifiseringsmidler, slik som hydrogen osv. Alternativt komprimeres bare den del av den ikke-omsatte monomer som er nødvendig for å vaske katalysatorslammet inn i reaktoren og kondenseres, mens de gjenstående monomerdampene fra fordampningssonen føres til en innmatningsrensenhet for å fjerne hydrogen og lignende. I de tilfelle hvor et inert fortynningsmiddel anvendes ved polymeriseringen, behandles fortrinnsvis også den ferske tilsetning som er nødvendig for å erstatte de tap som inntrer fra systemet (med fast polymer og rensingsstrøm) med en organoaluminiumforbindelse for å deaktivere eventuelle forurensninger som finnes deri. Når det er snakk om et etterfølgende blokk-kopolymeriseringstrinn, blir også den monomer som anvendes ved fremstilling av polymerettersegmentet, passende behandlet med tilstrekkelige mengder organoaluminiumforbindelse til å fjerne katalysatorforurensning.

Ved propylen-polymeriseringsreaksjoner som foreliggende opp-

finnelse vedrører, polymeriseres flytende propylen i nærvær av katalysatoren i en reaksjonssone ved temperaturer fra 10° - 93°C eller høyere, men fortrinnsvis temperaturer under smeltepunktet for den polymer som dannes eller temperaturer ved hvilke polymeren skulle gå i oppløsning i polymeriseringsmediene og trykk som er tilstrekkelig høye til å holde reaktantene i polymeriseringssonen i den flytende fasen. For propylen og/eller normalt gassformige fortynningsmidler, slik som propan eller butan, vil trykk på $10,5 \text{ kp/cm}^2$ eller høyere opprettholde reaktantene og/eller fortynningsmidlene i flytende form. Totalt antall faste bestanddeler i reaksjonssonen er i overensstemmelse med dette system vanligvis av størrelsesorden fra 15 til 50%, selv om åpenbart lavere eller høyere, eksempelvis opp til 60% faste polymerstanser, kan oppnås. For effektiv håndtering av oppslammingen er det imidlertid foretrukket å holde polymeriseringen til den prosent faste stanser som ovenfor angitt. Reaksjonen er kontinuerlig og propylen og katalysator innføres kontinuerlig i reaksjonssystemet og trekkes ut derfra i det vesentlige kontinuerlig gjennom en cyklisk uttømningsventil som etterligner kontinuerlig fremgangsmåte. Om ønskes kan forskjellige modifiseringsmidler, slik som hydrogen, tilsettes for å forandre polymerproduktets egenskaper. Slike modifiseringsmidler er velkjente innen teknikken og behøver ikke diskuteres i nærmere detalj fordi de ikke utgjør noen del av foreliggende oppfinnelse. Polymeren ledes deretter til en avvaskingssone for å fjerne katalysatorrester og amorf polymer med lav molykylvekt ved hjelp av fremgangsmåter som er velkjente innen teknikken.

Oppfinnelsen anskueliggjøres nærmere ved hjelp av følgende eksempler. De sammenligningseksempler som angis nedenfor viser den overlegne katalysatoreffektivitet og produktkvalitet som oppnås ved foreliggende fremgangsmåte.

Sammenligningseksempel 1.

En enliters stålreaktor sattes med 136 mg katalysator som tilsvarende formelen $3\text{TiCl}_3 \cdot \text{AlCl}_3$ og katalysatoren aktiveres med 159 mg dietylaluminiumklorid fortynnet til 0,66 molaropløsning med n-heptan. Reaktoren settes under trykk med hydrogen til et trykk på $1,53 \text{ kp/cm}^2$. 400 cm^3 (4,8 mol) flytende propylen av kjemisk kvalitet inneholdende 300 ppm vann på molbasis sattes deretter i reaktoren. Under omrøring oppvarmes reaktorinnholdet til 65°C og holdes ved denne temperatur i 2 timer, hvorefter polymeren ble fjernet fra reaktoren og tørket. Et utbytte på 87 g ikke-avvasket polymer, som hadde et innhold av heptan-uopløselig materiale på 89,7 vektprosent, ble oppnådd. Produktiviteten for titankatalysatoren var således 640 g polymer pr. gram katalysator.

Eksempel 2.

Det ble utført et annet forsøk som viste de forbedrede resultater som oppnås når propylen behandles med en ytterligere mengde dietylaluminiumklorid for innføring i reaktoren. Propylenmonomeren ble således forbehandlet med en stökiometrisk mengde dietylaluminiumklorid som gikk opp til 1 mol pr. mol vann nærværende i monomeren. Reaktoren ble satset med samme mengde katalysator og dietylaluminiumklorid som i sammenligningseksempel 1 og ble deretter tilsatt 400 cm^3 propylen blandet med 175 mg dietylaluminiumklorid. Polymeriseringsbetingelsene i sammenligningseksempel 1 ble opprettholdt og 118 g tørr polymer ble oppnådd. Produktiviteten var 870 g polymer pr. gram katalysator, hvilket ligger innenfor det normale interval som iakttas ved lignende laboratorieforsøk ved anvendelse av propylen av polymeriseringskvalitet som inneholder ubetydelige mengder skadelige forurensninger. Den høyere prosentdel heptan-uopløselig materiale i produktet (92,1 vekt%) antas å utgjøre en betydelig økning, hvilket utviser en høyere konsentrasjon av krystallinsk polymer i produktet.

Sammenligningsforsøk 3.

Dette forsøk ble utført for å vise at den forbedring i utbytte og produktivitet som ble vist i eksempel 2, ble forårsaket av forbehandlingen av propyleninnmatningen før dens kontakt med katalysatoren og ikke av den økede mengde dietylaluminiumklorid som sådan. Reaktoren ble igjen satset med 136 mg av titankatalysatoren, 400 cm³ ubehandlet propylen ble tilsatt og deretter 334 mg dietylaluminiumklorid. De samme polymeriseringsbetingelser som i de tidligere eksempler ble opprettholdt. Utbyttet og produktiviteten var igjen lavere enn normalt: 68 g henholdsvis 500 g polymer pr. gram katalysator. Prosentdel heptan-uoppløselig materiale (90,7 vekt%) ble også ansett å være lavere enn normalt.

Eksempel 4.

Dette eksempel ble utført for å vise at den ikke-omsatte monomer som trekkes ut fra reaktoren er et utmerket medium for innføring av katalysator uten at man får problemer med for tidlig polymerisering.

Betingelsene i eksempel 2 ble gjentatt med unntagelse av at monomeren hadde blitt forbehandlet med en større mengde dietylaluminiumklorid (400 mg) enn tidligere (175 mg). Etter polymeriseringen ble den ikke-omsatte monomer fordampet og boblet gjennom fortynnet svovelsyre (5%) for hydrolyse av eventuell organoaluminiumforbindelse i dampen. Analyse av den fortynnede svovelsyren med hensyn til aluminium viste bare 0,5 ppm basert på vekten av ikke-omsatt monomer. Denne spormengde av aluminium kan imidlertid direkte tilskrives nærværet av aluminiumforbindelser i svovelsyren; en ikke-omsatt monomerstrøm som trekkes ut fra en sone som separerer polymer fra monomer vil følgelig ikke inneholde noen skadelige mengder organoaluminiumforbindelser som forårsaker for tidlig polymerisering under utøvelse av foreliggende oppfinnelse.

Den vedlagte tegning viser en foretrukket utførelsesform av oppfinnelsen. På tegningen betyr 1 et polymeriseringskar forsynt med en omrører 2. Flytende propylen innføres ved 3 og blandes i en ledning 6 med dietylaluminiumklorid som føres gjennom en ledning 4. Katalysatorslam mates inn gjennom en ledning 7 og vaskes inn i reaktoren med propylen som strømmes i en ledning 8. En cyklisk uttømningsventil 9 er av den typen som åpnes og stenges kontinuerlig, slik at oppslamming som trekkes ut fra karet 1 etterligner en kontinuerlig uttømningsfremgangsmåte. En ledning 11 transporterer polymeroppslammingen, som, på grunn av trykkfallet ved dette punkt, i det vesentlige utgjør en damp og en fast substans, til en kombinasjonscyklonsekk-filterkombinasjon 12, hvor en separasjon eller rask fordampning inntreffer, hvorved ikke-omsatt propylenmonomer fordampes i toppen gjennom en ledning 13 mens polymerpulver tømmes ut gjennom en ventil 14 og en ledning 16 for videre behandling (ikke vist). Propylen-dampen føres via en kompressor 19 til en kjøler 21, utjevningsbeholder 22 og en pumpe 23 hvor monomeren er i flytende form og resirkuleres til reaktoren 1 via ledningen 8. En del av den flytende monomeren som samles opp i utjevningsbeholderen 22 kan mates direkte inn via en ledning 24, en pumpe 26 og en ledning 27 i reaktoren 1. Om ønskes kan en del av propylendampen trekkes ut gjennom en ventil 17 og en ledning 18 som en rensegass-strøm. Alternativt kan den transporteres tilbake til propylenrensingen.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte ved kontinuerlig polymerisering av propylen i nærvær av en titantrikloridkatalysator, særlig et sammen-krystalliseringsprodukt av titantriklorid og aluminiumtriklorid som tilsvarende formelen $n\text{TiCl}_3 \cdot \text{AlCl}_3$, hvor n er et tall fra 1 til 5, aktivisert ved en organoaluminiumforbindelse, særlig dietylaluminiumklorid, i et molart forhold av organoaluminiumforbindelse til titantriklorid på 1,5:1 til 150:1 i en reaksjonssone som holdes ved forhøyet trykk og hvor oppslemning bestående av polymer og ikke-omsatt monomer trekkes ut fra reaksjonssonen og raskt fordampes i en lavtrykks-separasjonssone, fra hvilken separat avtrekkes en damp bestående av ikke-omsatte monomer og en polymer, k a r a k t e r i s e r t v e d at man bringer en propylenstrøm fra lavtrykks-separasjonssonen inneholdende katalysatorforurensninger i intim kontakt med minst en tilstrekkelig mengde organoaluminiumforbindelse for deaktivering av katalysatorforurensningene og for å gjøre denne propylen-innmatning i det vesentlige fri for katalysatorforurensninger og føre den nevnte innmatningen i fravær av katalysator direkte til reaksjonssonen, og at man komprimerer i det minste en del av dampen fra lavtrykks-separasjonssonen og innfører titantriklorid-katalysatoren i fravær av organoaluminiumforbindelsen sammen med minst en del av den komprimerte strøm direkte inn i reaksjonssonen.

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at minst en del av den organoaluminiumforbindelse som anvendes for katalysatoraktiveringsformål føres direkte inn i reaksjonssonen.

3. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at den totale mengde organoaluminiumforbindelse som anvendes ved fremgangsmåten bringes i kontakt med propylenstrømmen som inneholder katalysatorforurensninger for å fremskaffe propylen-innmatningen i det vesentlige fri for katalysatorforurensninger og slik at innmatningsstrømmen får et tilstrekkelig innhold av ikke-omsatt organo-aluminiumforbindelse

144572

12

til å fremskaffe molforholdet derav til titantrikloridkatalysator mellom 1,5:1 og 150:1 i reaksjonssonen.

144572

