NORGE
(19) [NO]

STYRET FOR DET
INDUSTRIELLE RETTSVERN

[B] (12) UTLEGNINGSSKRIFT (11) NR. 155141

(51) Int. Cl.[4] C 08 F 6/00, 10/00

(83)

(21) Patentsoknad nr. 801944
(22) Inngivelsesdag 27.06.80
(24) Lopedag 27.06.80
(62) Avdelt/utskilt fra søknad nr.

(86) Internasjonal søknad nr. –
(86) Internasjonal inngivelsesdag –
(85) Videreforingsdag –
(41) Alment tilgjengelig fra 05.01.81
(44) Utlegningsdag 10.11.86

(71)(73) Søker/Patenthaver MONTEDISON S.P.A.,
31, Foro Buonaparte,
Milano,
Italia.

(72) Oppfinner GIONVANNI DI DRUSCO, Milano,
ROBERTO RINALDI, Mantova,
GABRIELE GOVONI, Renazzo (Ferrara),
Italia.

(74) Fullmektig Tandbergs Patentkontor A-S, Oslo.

(30) Prioritet begjært 02.07.79, Italia,
nr. 24033 A/79.

(54) Oppfinnelsens benevnelse

FREMGANGSMÅTE FOR Å REDUSERE INNHOLDET AV FLYKTIGE ORGANISKE STOFFER OG KATALYSATORRESTER I KRYSTALLINSKE α-OLEFINPOLYMERER ELLER -COPOLYMERER.

(57) Sammendrag

Fremgangsmåte for å redusere innholdet av halogener og organiske stoffer fra katalysatorrester i krystallinske α-olefin (co)-polymerer fremstilt ved anvendelse av katalysatorer erholdt ved å reagere

a) en metallorganisk Al-forbindelse med
b) en Ti-forbindelse båret på et Mg-halogenid, hvori en elektrondonator kombineres med Ti-forbindelsen og/eller Mg-forbindelsen og eventuelt med a),

hvor en strøm av overhetet damp (eventuelt blandet med andre gassformige fluida) ledes over polymerpulveret ved en temperatur av 105-140°C og et overtrykk av 0,1-10 kg/cm^2, idet vektforholdet damp/polymer er mellom 0,10 og 0,50.

(56) Anforte publikasjoner Britisk (GB) patent nr. 142837, 1507338,
Fransk (FR) off.skrift nr. 2185639.

Oppfinnelsen angår en meget effektiv fremgangsmåte for å fjerne flyktige stoffer fra pulverformige krystallinske α-olefinpolymerer eller -copolymerer.

Som kjent omfatter fremgangsmåter for fremstilling av lavtrykkspolypropylen og høydensitetspolyethylen i alminnelighet et avsluttende tørketrinn i hvilket det erholdte polymerpulver befris for de flyktige stoffer som er tilstede i polymeren. Nærværet av slike stoffer i polymerene når fremgangsmåten ved fremstilling av disse er avsluttet, skyldes én eller flere av de følgende forhold:

- Bruk av dispergerende hydrocarbonmidler under polymerisasjonsprosessen.
- Dannelse av oligomerer under polymerisasjonsprosessen.
- Bruk av samtidig tilsatte midler for katalysatorsystemet (f.eks. for å forbedre katalysatorsystemets stereospesifikkhet).
- Bruk av utryddelsesmidler og/eller samtidig tilsatte midler i et eventuelt rensetrinn for polymeren for å befri denne for de katalytiske rester.

Tørkingen av polyolefinpulveret utføres ved hjelp av kjente metoder, hvorav de mest vanlige er de hvor roterende trommeltørkere og hvirvelskikttørkere anvendes.

I begge tilfeller finner diffusjonen av de flyktige stoffer fra polymergranulatenes innside til deres overflate og den påfølgende fordampning av disse i den omgivende gass sted meget hurtig og effektivt takket være anvendelsen av en varm, inert gass (som regel nitrogen) og generelt overføringen av varme til det pulver som skal tørkes, via tørkeapparatenes innvendige overflater.

Dampene som er oppfanget av gassen, blir derefter fjernet ved på egnet måte å avkjøle gassen som forlater tørkeapparatet. Gassen blir derefter på ny oppvarmet og resirkulert til tørkeapparatet.

Den ovenfor beskrevne fremgangsmåte lettes dersom det utføres et forutgående trinn (flash-tørking) under hvilket mesteparten av de flyktige stoffer (som for prosesser i hydrocarbonsuspensjon kan nå en mengde av 25-35 vekt% av polymeren) hurtig og adiabatisk fordampes ved utnyttelse av den følbare varme til en inert, varm gass.

De ovenfor beskrevne tørkeprosesser er fullstendig tilfredsstillende både økonomisk og produksjonsmessig dersom det skal fremstilles polymerer med et innhold av flyktige stoffer av ikke under 300-500 ppm.

Fra britisk patentskrift 1272778 er det også kjent hvorledes polymerpulver kan behandles med damp. Ved denne metode reduseres imidlertid ikke mengden av forurensninger i det tørkede pulver til innhold under 0,8 vekt%.

Den nylige stadig tiltagende anvendelse av polyolefinene innen næringsmiddelområdet og det medisinske-sanitære område medfører imidlertid nødvendigheten av at polymerer må være tilgjengelige som inneholder forurensninger i en mengde under 50 ppm. Slike forurensningsnivåer kan oppnås ved hjelp av de kjente tørkeprosesser bare med høye drifts- og anleggsomkostninger da fjernelsessystemet basert på avkjøling av dampene med transportgassen i disse tilfeller skal drives ved meget lave temperaturer (f.eks. fra -40°C til -60°C).

For å oppnå slike resultater er det også mulig å anvende et ytterligere tørkeapparat som inneholder inert gass som er fri (eller praktisk talt fri) for de flyktige forurensninger som skal fjernes fra polymeren. Denne alternative metode omfatter selvfølgelig også betydelige ytterligere omkostninger både hva gjelder anlegg og drift.

Det er ved oppfinnelsen blitt utviklet en fremgangsmåte ved tørking av polymerpulver eller andre pulvertyper fra flyktige stoffer eller fra stoffer som er blitt flyktige under prosessbetingelsene, idet det ved hjelp av denne metode er mulig å oppnå tørkede produkter med et innhold av flyktige forurensninger endog under 50 ppm på en effektiv måte og fremfor alt uten de ovennevnte ytterligere omkostninger. En av fordelene ved den nye metode består i virkeligheten i at den utføres med det samme utbytte og også under de samme arbeidsbetingelser når et forurensningssluttinnhold av enten 100-500 ppm eller 50 ppm eller derunder skal oppnås.

Oppfinnelsen angår således en fremgangsmåte av den type som er angitt i krav 1's ingress, og fremgangsmåten er særpreget ved at en strøm av fersk overopphetet damp, eventuelt blandet med andre gassformige fluida, ledes over

polymerpulveret ved en temperatur av 105-140°C og et trykk av 0,1-10 kg/cm^2 manometertrykk, mens det anvendes et vektforhold damp/polymer av 0,1:1-0,5:1 og polymerpulveret holdes ved en slik temperatur at kondensasjon av dampen unngås, inntil innholdet av katalysatorrester og flyktige organiske stoffer er blitt redusert til under 100 ppm.

Ifølge en foretrukken utførelsesform av den foreliggende fremgangsmåte behandles polymerpulveret med damp ved en temperatur av 105-130°C, idet dampen kondenseres slik at kondensasjonsvarmen utnyttes for å danne ny damp eller for andre anvendelser som varmekilde.

Frisk damp er her brukt i den betydning at dampen ikke inneholder eller bare inneholder begrensede mengder, slik at disse mengder ikke uheldig innvirker på tørkeprosessen, av uønskede flyktige stoffer.

Den foreliggende fremgangsmåte og et apparat for utførelse av denne er i form av et eksempel vist skjematisk på Fig. 1.

Pulveret som skal tørkes, innmates kontinuerlig, fortrinnsvis i varm tilstand, i den øvre del (a) av en metallsylinder 1 som innvendig er delt i ett eller flere avsnitt ved hjelp av fluidiseringsbrett (A,B).

Pulvernivået i hvert enkelt avsnitt holdes konstant ved hjelp av kjente transportmetoder som oppsamler pulveret fra det ovenforliggende brett og kontinuerlig tømmer pulveret på det direkte underliggende brett. På analog måte tømmes det fullstendig tørkede pulver (b) fra sylinderens siste brett og ut av sylinderen.

Gjennom bunnen av tørkesylinderen innføres en kontinuerlig strøm av overhetet frisk damp (c) (med en temperatur av fortrinnsvis 105-130°C) som når den passerer gjennom de forskjellige fluidiseringsbrett, kommer i kontakt med samtlige pulverlag som skal tørkes og gjør at disse holdes i fluidi-

sert tilstand.

Den nødvendige varme for å øke polymerens temperatur fra innmatningstemperaturen til temperaturen for hvirvelskiktet, og dessuten den nødvendige varme for den latente fordampningsvarme for de flyktige stoffer tilføres til systemet ved hjelp av egnede varmevekslere 8 som er neddykket i hvirvelskiktet. For dessuten å hindre vannet fra å kondensere er sylinderveggen oppvarmet ved hjelp av en kappe 2.

Dampstrømmen som inneholder de flyktige stoffer som er blitt skilt fra pulveret som skal tørkes, fjernes kontinuerlig fra sylindertoppen. Denne dampstrøm blåses ut i atmosfæren (d) efter at den har strømmet gjennom en valgfri pulverseparator 3. En annen utførelsesform av den foreliggende fremgangsmåte som er vist på Fig. 2, består i at efter separatoren 3 ledes dampstrømmen til en varmeveksler 5 som tilføres avmineralisert vann, efter at dampstrømmen eventuelt har passert en varmepumpe 4. I varmeveksleren kondenserer dampen praktisk talt fullstendig til vann som i oppløst eller uoppløst form inneholder de flyktige stoffer som er blitt skilt fra pulveret som skal tørkes (e), og gasser avgrenes (d), mens en proporsjonalt ekvivalent mengde frisk damp (f) (f.eks. med en temperatur av 110-115°C) regenereres og derefter er klar for igjen å tilføres til tørkeapparatets bunn efter at den har strømmet gjennom et valgfritt overopphetningsapparat 6.

Anvendelsen av ren damp for utførelsen av den foreliggende fremgangsmåte gjør det mulig å fjerne de flyktige stoffer på den mest effektive og mest rimelige måte da konsentrasjonsgradienten for slike stoffer mellom pulveret og tørkefluidumet (hvori konsentrasjonen er null ved innløpet) alltid er den høyest mulige.

Fra væsken som fjernes fra varmeveksleren 5 er det selvfølgelig derefter mulig å utvinne de flyktige stoffer ved hjelp av vanlige metoder.

Dersom pulveret som skal tørkes inneholder høye mengder av flyktige stoffer, kan det være fordelaktig, om enn ikke strengt nødvendig, å utsette pulveret først for en for-

tørkingsbehandling ved hjelp av kjente metoder, f.eks. ved flash-tørking.

De betingelser som apparatet som anvendes for utførelse av den foreliggende fremgangsmåte kan drives med slik at det fås et godt eller tilfredsstillende bruksresultat, kan variere innen vide grenser. Det foretrekkes imidlertid (som allerede forklart ovenfor) å anvende damp med en temperatur av ca. 115°C og et trykk av ca. 1,3 kg/cm^2 abs. og en slik hastighet for dampen at det sikres at pulveret blir fluidisert i tørkeapparatet, f.eks. i en rekke tilfeller en hastighet av 2-30 cm/sek.

De nødvendige oppholdstider for pulveret i tørkeapparatet er vanligvis 15-90 minutter.

En annen utførelsesform av den foreliggende fremgangsmåte er vist på Fig. 3.

Med denne utførelsesform kan om nødvendig restfuktigheten fjernes fra det tørkede pulver, og efter at pulveret er blitt behandlet ved hjelp av den ovenfor beskrevne fremgangsmåte vil denne restfuktighet være 500-2000 ppm vann.

Ifølge utførelsesformen vist på Fig. 3 overføres pulveret når tørkingen er avsluttet og pulveret fremdeles er varmt, via en rotocelle (h) til et sluttskikt 7 hvortil tørt nitrogen (g) (eller en annen inert gass) tilføres som fluidiseringsmedium for å fjerne vanndampen fra pulveret.

Oppholdstiden er noen få minutter.

Den lille strøm med fuktig nitrogen forenes derefter i tørkeapparatet med dampstrømmen og blir derefter separert i veksleren 5 og avledet til atmosfæren.

Selv om den rene damp er det foretrukne middel, av de grunner som er forklart ovenfor, for utførelse av den foreliggende fremgangsmåte, er det mulig også å anvende damp som er fortynnet med en gass, som nitrogen, luft, carbondioxyd, hydrogen, methan eller methanol etc. Som et eksempel kan nevnes at nitrogen inneholdende 1-10% damp kan anvendes.

Den foreliggende fremgangsmåte kan anvendes for å behandle polyolefinpulver fremstilt ved hjelp av høyutbyttekatalysatorer som omfatter en Ti-forbindelse båret på Mg-halogenider.

Eksempler på katalysatorer er beskrevet i britiske patentskrifter 1387890, 1387889 og 1387888 og i belgisk patentskrift 848527.

Disse polymerer kan fås enten ved polymerisasjonsprosesser i nærvær av et inert hydrocarbonoppløsningsmiddel som kan utgjøre monomeren som sådan, eller i gassfase.

Behandlingen utføres fortrinnsvis for polymerer som ikke inneholder vesentlige mengder (under 2-3 vekt%) av de inerte hydrocarbonoppløsningsmidler som er blitt anvendt for polymerisasjonsprosessen. For polyolefiner erholdt ved anvendelse av katalysatorer som omfatter elektronavgivende forbindelser, har det vist seg, og dette er et annet særtrekk ved den foreliggende oppfinnelse, at behandlingen merkbart reduserer innholdet av disse forbindelser.

Dessuten er det ved hjelp av denne behandling mulig å redusere mengden av halogenerte forbindelser som er tilstede i polymeren og som skriver seg fra katalysatorresten.

Det bør påpekes at bruk av damp i enkelte tilfeller kan lette fjernelsen av de flyktige stoffer ved at det dannes azeotroper i det materiale som utsettes for tørking.

Resultatene som kan oppnås ved hjelp av den foreliggende tørkeprosess, er som regel utmerkede da tørkeprosessen gjør det mulig å redusere innholdet av flyktige stoffer i pulveret som skal tørkes, til meget lave verdier, endog til under 1 ppm, og uavhengig av det opprinnelige innhold.

Disse meget lave verdier kan oppnås uten merkbart ytterligere energiforbruk, og ganske enkelt ved tilstrekkelig å øke antallet av fluidiseringsbrett som er anordnet i rekkefølge i tørkeapparatet.

Ifølge en annen utførelsesform av den foreliggende fremgangsmåte anvendes et tørkeapparat av den type som er vist på Fig. 1 eller 2, men innvendig forsynt med et omrøringssystem. Takket være dette system som tillater at det pulver som skal tørkes kan holdes i bevegelse, er det mulig sterkt å redusere dampmengden til den mengde som strengt tatt

bare er nødvendig for å fjerne de flyktige stoffer, da det ikke lenger er nødvendig å avpasse dampmengden i forhold til det krav at fluidisert tilstand skal opprettholdes.

Et eksempel som dekker den foreliggende fremgangsmåte er beskrevet nedenfor.

Eksempel

Polypropylenpulver fra et flash-tørkeanlegg og som inneholdt ca. 3 vekt% hexan, ble innmatet i et tørkeapparat av den type som er skjematisk vist på Fig. 3.

Tørkeapparatet var laget av rustfritt stål, AISI 316 L, og besto av to skikt, det ene over det annet, idet hvert av skiktene var forsynt med en fluidiseringsplate. Tørkeapparatet var fullstendig omsluttet av en kappe, og i det øvre skikt var også en ytterligere oppvarmingsoverflate anordnet. Nivåene for de to skikt ble holdt konstante ved hjelp av et egnet overløp av pulveret. En radialventil som var anordnet nedstrøms i forhold til overløpet, gjorde det mulig å tømme pulveret ned på det underliggende skikt. Fra det nedre skikts overløp ble en annen radialventil anvendt for å tømme pulveret ned i en underliggende tank hvori en liten mengde injisert nitrogen fjernet vanndampen som ble uttømt sammen med pulveret.

Temperaturfølere var anordnet i hvert skikt. Tørkeapparatets diameter (konstant) var 500 mm. Skiktenes overløpshøyde var faste i en avstand av 500 mm fra fluidiseringsplaten. Under forsøksbetingelsene ble det i tørkeapparatets kappe og i den innvendige overflate som var ført inn i det øvre skikt, innført tørr, mettet damp med et relativt trykk av 0,7 kg/cm^2. Kondensatet ble uttømt via egnede feller.

Polypropylenpulveret kom fra flash-tørkeanlegget (som ble drevet med nitrogen i lukket krets) med en temperatur av 65-70°C og en gjennomsnittlig strømningshastighet av 100 kg/h. Det midlere hexaninnhold var 3-4%. Pulveret ble ved hjelp av radialventilen tømt på toppen av det øvre skikt. Damp som kom fra kilden for mettet damp med et absolutt trykk av 0,7 kg/cm^2, ble ved hjelp av en egnet strømningsregulator innført under det nedre skikt. En egnet isolering av ledningen gjorde det mulig å tilføre dampen til

skiktet med en temperatur av 113-114°C, dvs. i overhetet tilstand (svarende til trykkfallene i nedstrømskretsen).

De små pulvermengder som forlot tørkeapparatet sammen med gassen, ble oppsamlet i en sentrifugeseparator og overført til tørkeapparatet. Gassen som strømmet ut fra sentrifugeseparatoren, ble kondensert.

Hexan ble utvunnet ved dekantering av kondensatet.

Dampmengden som ble tilført til det fluidiserte skikt, var avhengig av nødvendigheten av å opprettholde fluidisert tilstand i tørkeapparatet. For polypropylenpulver fra normal produksjon viste det seg tilstrekkelig under de ovenfor beskrevne betingelser å innføre damp i en mengde av ca. 50 kg/h. Under slike betingelser forlot pulveret det fluidiserte skikt med en temperatur av 108-110°C. Gjentatte analyser av et slikt pulver ga et hexaninnhold under 20 ppm og et vanninnhold under 500 ppm.

Patentkrav

1. Fremgangsmåte for å redusere innholdet av flyktige organiske stoffer og katalysatorrester i krystallinske α-olefinpolymerer eller -copolymerer fremstilt ved anvendelse av katalysatorer erholdt ved å reagere a) en metallorganisk Al-forbindelse med b) en Ti-forbindelse båret på et Mg-halogenid, hvor en elektrondonator kombineres med Ti-forbindelsen og/eller Mg-forbindelsen og eventuelt med den metallorganiske Al-forbindelse, ved behandling av polymeren eller copolymeren i pulverform med damp, karakterisert ved at en strøm av fersk overopphetet damp, eventuelt blandet med andre gassformige fluida, ledes over polymerpulveret ved en temperatur av 105-140°C og et trykk av 0,1 - 10 kg/cm^2 manometertrykk, mens det anvendes et vektforhold damp/polymer av 0,1:1-0,5:1 og polymerpulveret holdes ved en slik temperatur at kondensasjon av dampen unngås, inntil innholdet av katalysatorrester og flyktige organiske stoffer er blitt redusert til under 100 ppm.

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, karakterisert ved at pulveret innmates i en sylinder som omfatter ett eller flere fluidiseringsbrett og hvori pulveret, mens hvirvelskiktbetingelser opprettholdes, strømmer i motstrøm i forhold til overhetet damp, og at dampen som forlater sylinderen, kondenseres for å regenerere den friske damp som anvendes for å behandle pulveret.

3. Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2, karakterisert ved at pulveret innføres i en sylinder som er forsynt med et røreverk, hvori pulveret strømmer i motstrøm i forhold til overhetet damp, og at dampen kondenseres når den forlater sylinderen, for å regenerere den friske damp som anvendes for å behandle pulveret.

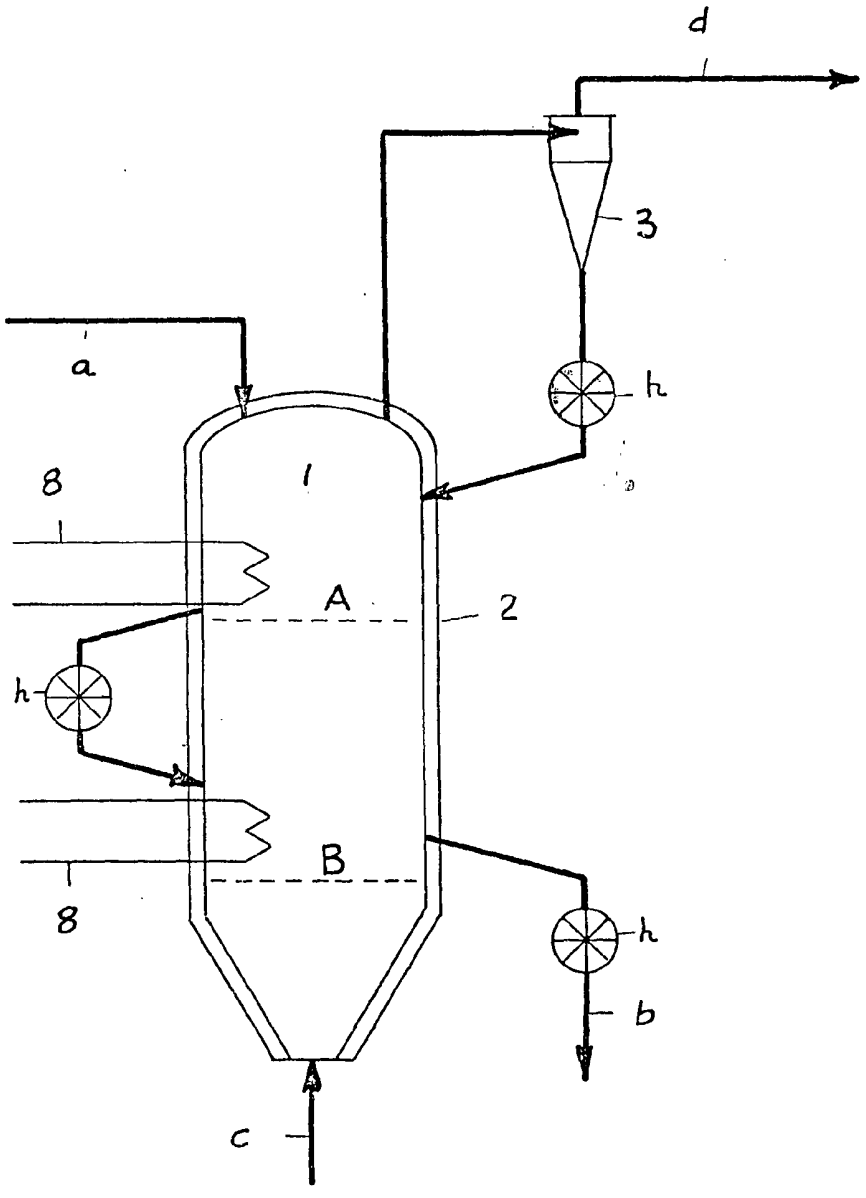

FIG. 1

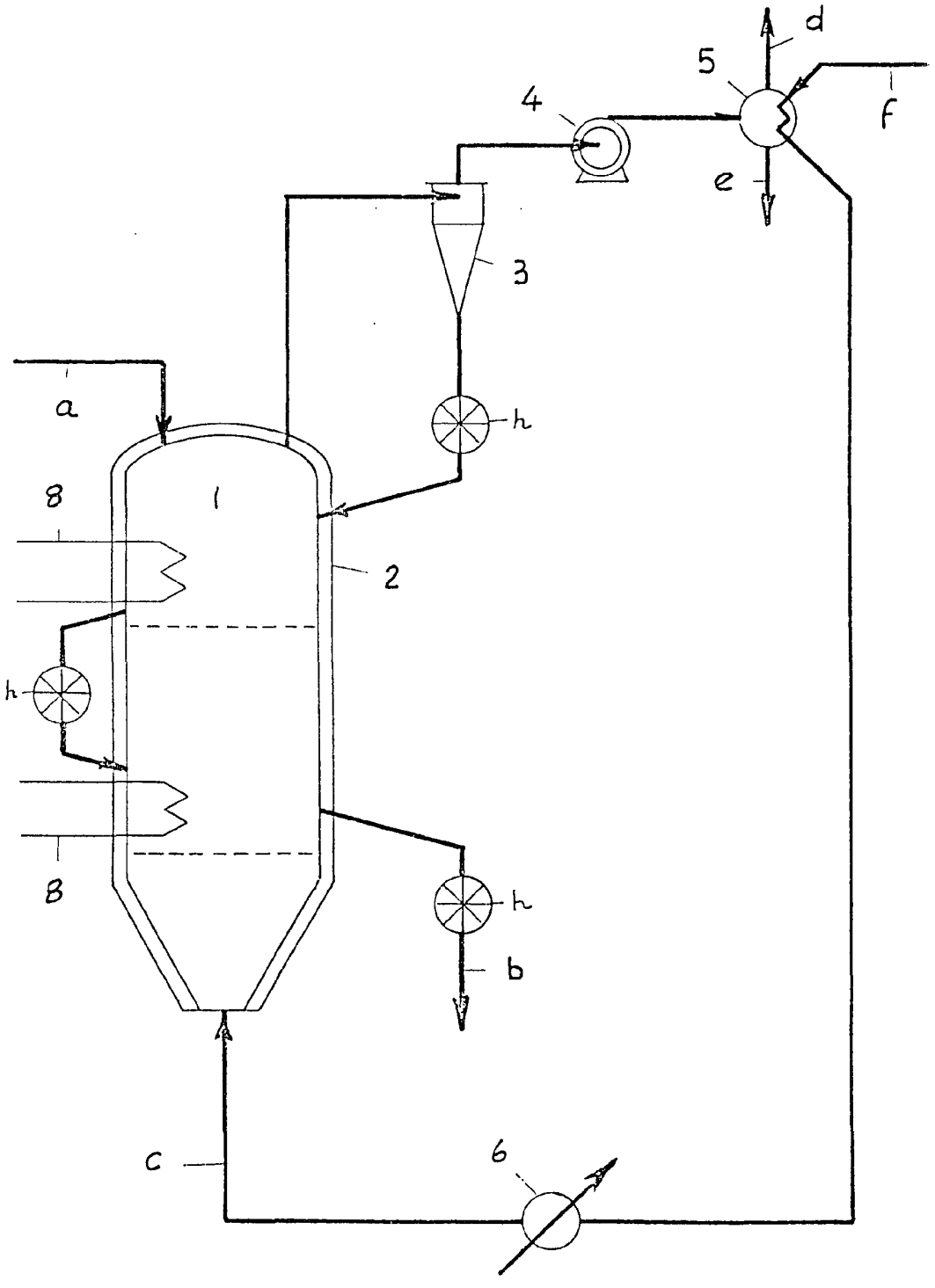

FIG. 2

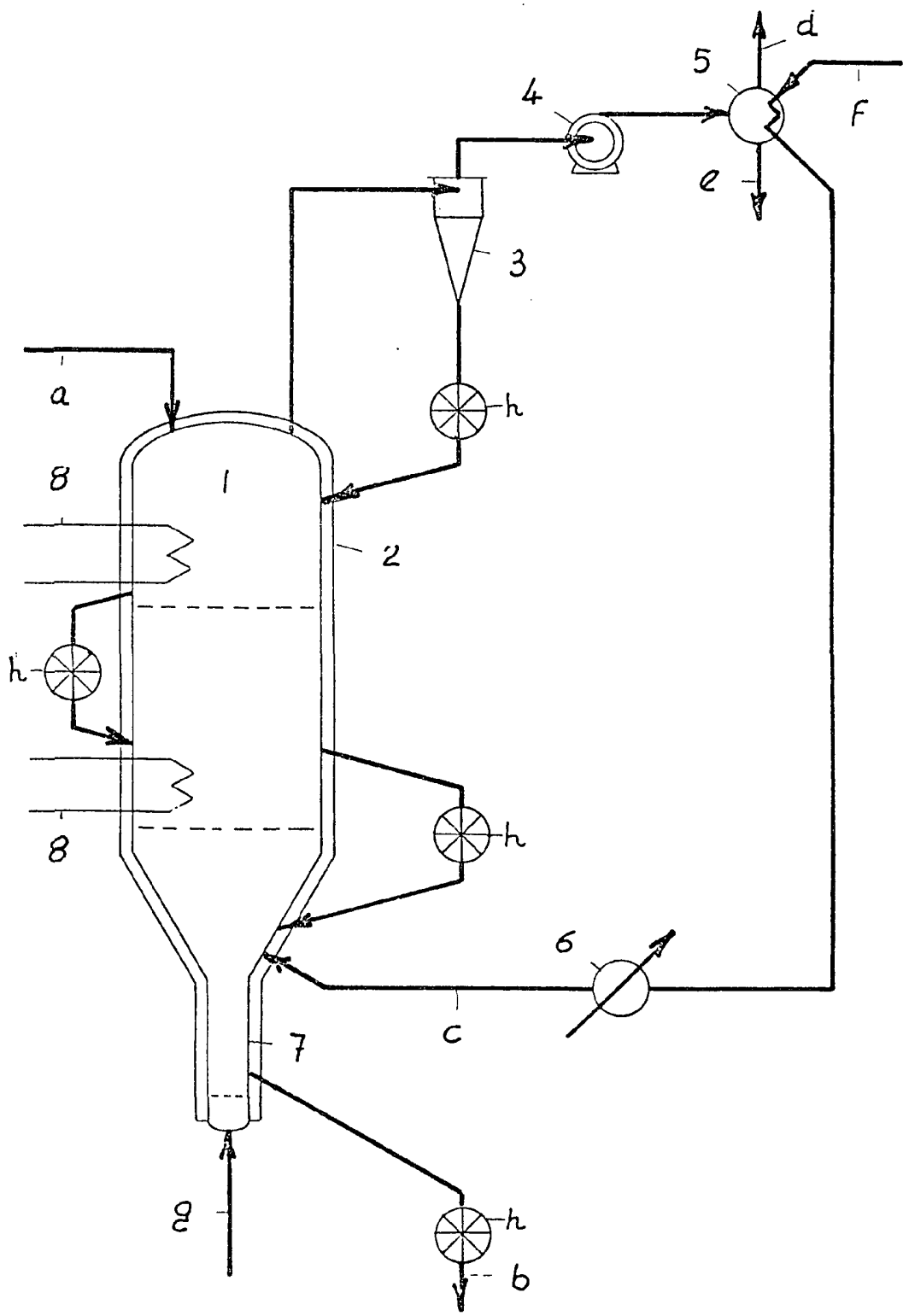

FIG. 3