



(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **327164**

(13) **B1**

NORGE

(51) Int Cl.

C08F 10/00 (2006.01)

C08F 2/34 (2006.01)

B01J 8/18 (2006.01)

Patentstyret

(21)	Søknadsnr	20001150	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	1999.07.03 PCT/EP99/04722
(22)	Inng.dag	2000.03.07	(85)	Videreføringsdag	2000.03.07
(24)	Løpedag	1999.07.03	(30)	Prioritet	1998.07.08, EP, 98202280
(41)	Alm.tilgj	2000.05.05			
(45)	Meddelt	2009.05.04			
(73)	Innehaver	Montell Technology Company BV, Hoeksteen 66, NL-2132 MS Hoofddorp, NL			
(72)	Oppfinner	Massimo Covezzi, Ferrara, IT Gabriele Govoni, Renazzo, IT			
(74)	Fullmektig	Tandbergs Patentkontor AS, Postboks 7085 Majorstua, 0306 OSLO			

(54)	Benevnelse	Fremgangsmåte og apparatur for gassfase-polymerisasjon			
(56)	Anførte publikasjoner	WO 97/04015			
(57)	Sammendrag				

Fremgangsmåte for katalytisk polymerisasjon i gassfase utført i to sammenbundne polymerisasjons-soner. En eller flere monomerer mates inn i disse i nærvær av en katalysator under polymerisasjons-betingelser, og den produserte polymer tas ut. De voksende polymerpartikler strømmer gjennom en første polymerisasjonssone under betingelser med hurtig fluidisering, forlater den første sone og kommer inn i en andre polymerisasjonssone hvor de flyter i en fortettet form under tyngdekraftens innvirkning, forlater den andre sone og gjeninnføres i den første polymerisasjonssone slik at det etableres en sirkulasjon av polymer mellom de to polymerisasjons-soner. I den andre polymerisasjonssone innføres en gass med annen sammensetning enn den som er til stede i den første polymerisasjonssone, og det unngås at gasser som er til stede i den første polymerisasjonssone, innføres i den andre polymerisasjonssone. Fremgangsmåten er særlig egnet for å oppnå reaktorframstilte blandinger av olefinpolymerer med forskjellige sammensetninger.

Den foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte og en apparatur for katalytisk polymerisasjon i gassfase, særlig for polymerisasjon av α -olefiner i to eller flere forbundne polymerisasjonssoner hvor det tilføres én eller flere monomerer i nærvær av en katalysator under polymerisasjonsbetingelser, og hvorfra den produserte polymer tas ut.

Utviklingen av olefinpolymerisasjonskatalysatorer med høy aktivitet og selektivitet, særlig av Ziegler-Natta-type, og i det siste av metallocentype, har ført til omfattende bruk i industriell skala av prosesser hvor polymerisasjonen av olefiner utføres i et gassmedium i nærvær av en fast katalysator.

En omfattende benyttet teknologi for polymerisasjonsprosesser i gassfase er teknologien med fluidisert sjikt. I gassfaseprosesser med fluidisert sjikt blir polymeren holdt inne i en vertikal, sylindrisk sone. Reaksjonsgassene som forlater reaktoren, føres til en kompressor, avkjøles og sendes tilbake sammen med en komplett-
15 gjennomsnittlig mengde monomerer og passende mengder hydrogen, til bunnen av sjiktet gjennom en fordeler. Medrivning av fast stoff i gassen begrenses gjennom en passende dimensjonering av den øverste del av reaktoren (fribord, dvs. avstanden mellom toppen av sjiktet og gassens utløpspunkt), hvor gasshastigheten reduseres og, for noen utforminger, anbringelse av sykkloner i utløpsledningen for gassen. Strømningshastigheten på den sirkulerende gass innstilles for å sikre en hastighet innen et adekvat område over den minste fluidiseringshastighet og under "transporthastigheten".
20 Reaksjonsvarmen fjernes eksklusivt ved kjøling med sirkulerende gass. Katalysatorbestanddelene kan mates kontinuerlig inn i polymerisasjonskaret. Sammensetningen av gassfasen bestemmer sammensetningen av polymeren. Under drift er det konstant trykk i reaktoren, normalt innen området 1-3 MPa. Reaksjonskinetikene reguleres gjennom tilsetning av inerte gasser.

Et vesentlig bidrag til en pålitelig reaktorteknologi med fluidisert sjikt ved polymerisasjon av α -olefiner, var lanseringen av en egnet forbehandlet sferoidal katalysator med regulerte dimensjoner og anvendelse av propan som fortynningsmiddel (se WO 92/21706). Siden reaktorer med fluidisert sjikt er tilnærmet svært nær
30 den ideelle oppførsel for en "kontinuerlig omrørt tankreaktor" (CSTR), så er det svært vanskelig å oppnå produkter som er en homogen blanding av forskjellige typer polymerkjeder. I virkeligheten vil sammensetningen av gassblandingen som er i kontakt med den voksende polymerpartikkel, være hovedsakelig den samme for alle oppholdstider for partikkelen i reaktoren.

Eksempelvis er én av de store begrensninger ved prosessene med fluidisert sjikt, vanskeligheten med å gjøre molekylvektfordelingen for de oppnådde polymerer bredere. Det er allment kjent at ved kontinuerlig polymerisasjon av α -olefiner i et enkelt omrørt trinn (som også innebærer konstant sammensetning av monomerer og kjedeoverføringsmiddel, normalt hydrogen) med Ti-baserte kata-

lysatorer av Ziegler-Natta-type, så oppnås polyolefiner med en forholdsvis smal molekylvektfordeling. Denne egenskap er enda mer uttalt når det anvendes metallocenkatalysatorer. Bredden på molekylvektfordelingen har innflytelse både på polymerens reologiske oppførsel (og følgelig bearbeidbarheten av smelten) og på sluttproduktets mekaniske egenskaper, og det er en egenskap som er særlig viktig for (ko)polymerene av etylen.

5 Dette problem er behandlet i WO 97/04015. Ifølge dette dokument er det mulig å gjøre polymerenes molekylvektfordeling bredere uten å påvirke deres homogenitet, ved hjelp av en gassfaseprosess utført i en sløfereaktor. Gassfase-polymerisasjonen ifølge WO 97/04015 utføres i to sammenbundne polymerisasjonssoner hvor det tilføres én eller flere monomerer i nærvær av en katalysator under reaksjonsbetingelser, og hvorfra den produserte polymer tas ut. Denne prosess er kjennetegnet ved at de voksende polymerpartikler strømmer gjennom den første av polymerisasjonssonene under hurtige fluidiseringsbetingelser, forlater den første polymerisasjonssone og kommer inn i den andre polymerisasjonssone og strømmer gjennom denne i en fortettet form under tyngdekraftens innvirkning, forlater den andre polymerisasjonssone og føres på nytt inn i den første polymerisasjonssone slik at det etableres en sirkulasjon av polymer mellom de to polymerisasjonssoner.

15 Ifølge angivelsene i WO 97/04015, er det mulig å gjøre polymerenes molekylvektfordeling bredere ganske enkelt ved en passende balansering av gassfasesammensetningene og oppholdstidene i de to polymerisasjonssoner av gassfasesløfereaktoren. Dette skyldes det faktum at mens polymeren beveges fremover i den andre polymerisasjonssone og strømmer nedover i form av en pluggstrøm, så vil pga. monomerforbruket, gassfasens sammensetning bli rikere på molekylvektregulator. Følgelig vil polymerene som dannes, få minskende molekylvekt i polymerisasjonssonens lengderetning. Denne effekt blir også forsterket av temperaturøkningen pga. polymerisasjonsreaksjonen.

20 Prosessen beskrevet i WO 97/04015 kan imidlertid kun gi en begrenset kontroll av molekylvektfordelingen. Gassdiffusjonen inne i polymerisasjonssonen hvor polymerpartiklene strømmer i fortettet form, selv om den faktisk hindres av sammenpakket polymer, gjør det vanskelig å oppnå vesentlige forskjeller i gassammensetninger i de forskjellige høyder av sonen. Videre er det ikke enkelt å oppnå noen effektiv balanse mellom oppholdstidene i de to forskjellige polymerisasjonssoner av reaktoren.

35 Enda viktigere så gir WO 97/04015 ingen angivelser på hvordan det skal oppnås homogene blandinger av polymerkjeder som har forskjellige sammensetninger.

Det ville således være ønskelig å forbedre fremgangsmåten ifølge WO 97/04015 slik at det er mulig å gjøre molekylvektfordelingen for de oppnådde

polymerer vesentlig bredere og/eller gjøre det mulig å fremstille polymerer med bred fordeling i sammensetning, samtidig som det opprettholdes et høyt homogenitetsnivå.

Det er nå funnet at målene over, sammen med ytterligere fordeler, kan oppnås ved hensiktsmessig å unngå at gassblandingen som er til stede i den hurtige, fluidiserte polymerisasjonssone, kommer inn i polymerisasjonssonen med fortettet strøm av faststoff.

I henhold til et første aspekt ved den foreliggende oppfinnelse tilveiebringes derfor en fremgangsmåte for katalytisk polymerisasjon i gassfase utført i minst to sammenbundne polymerisasjonssoner, hvor fremgangsmåten omfatter å tilføre én eller flere monomerer til polymerisasjonssonene i nærvær av katalysator under reaksjonsbetingelser, og så samle opp polymerproduktet fra polymerisasjonssonen. Fremgangsmåten er kjennetegnet ved at de voksende polymerpartikler bringes til å strømme oppover gjennom én av polymerisasjonssonene (stigerør) under hurtig fluidisering eller transportbetingelser, de bringes til å forlate stigerøret og komme inn i en annen polymerisasjonssone (nedløp) hvor de flyter nedover under tyngdekraftens innvirkning, forlater nedløpet og innføres på nytt i stigerøret, slik at det etableres en sirkulasjon av polymer mellom stigerøret og nedløpet, og

- det tilveiebringes innretninger som helt eller delvis hindrer gassblandingen som er til stede i stigerøret, i å komme inn i nedløpet, og
- en gass- og/eller væskeblanding med en annen sammensetning enn gassblandingen som er til stede i stigerøret, innføres i nedløpet.

Ifølge en særlig fordelaktig utførelsesform av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen vil innføringen i stigerøret av gass- og/eller væskeblandingen som har en annen sammensetning enn gassblandingen som er til stede i stigerøret, effektivt hindre den siste blanding i å komme inn i nedløpet.

Som kjent oppnås tilstanden med hurtig fluidisering når den fluidiserende gass har større hastighet enn transporthastigheten, og dette kjennetegnes ved at trykkgradienten i transportretningen er en monoton funksjon av mengden injisert fast stoff ved samme strømmingshastighet og densitet på den fluidiserende gass. I den kjente teknologi hvor det anvendes fluidiserende sjikt blir, i motsetning til den foreliggende oppfinnelse, hastigheten på den fluidiserende gass holdt godt under transporthastigheten for å unngå medrivning av faste stoffer og partikkeloverføring. Begrepene "transporthastighet" og "hurtig fluidiserende tilstand" er vel kjent i faget. For en definisjon av begrepene se blant annet D. Geldart, "Gas Fluidisation Technology", s. 155 et seq., J Wiley & Sons Ltd., 1986.

I nedløpet vil de voksende polymerpartikler generelt strømme nedover i en mer eller mindre fortettet form. Det kan således oppnås høye densitetsverdier for det faste stoff (densitet for fast stoff = kg polymer pr. m³ av reaktoren fylt med polymer), som kan nærme seg polymerens romdensitet. Det kan således oppnås en

positiv trykkøkning i strømningsretningen, slik at det blir mulig å innføre polymeren på nytt i stigerøret uten hjelp av spesielle mekaniske anordninger. På denne måte dannes en "sirkulasjonssløyfe", som defineres av trykkbalansen mellom de to polymerisasjonssoner og tapene i toppen innført i systemet.

5 Gassblandingen som benyttes ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen kan inneholde medrevne væskedråper bestående av fortettet gass, slik det er vanlig ved drift i såkalt "kondenserende modus". I den følgende beskrivelse er det i allmennhet tatt hensyn til at en gassfase eller gassblanding kan inneholde en viss del medrevet væske.

10 I henhold til en foretrukket utførelsesform av oppfinnelsen er innføringen av gass- og/eller væskeblandingen med forskjellig sammensetning i nedløpet slik at det etableres en netto gasstrøm oppover i den helt øverste del av nedløpet. Den etablerte gasstrøm oppover har den virkning at den hindrer gassblandingen som er til stede i stigerøret, i å komme inn i nedløpet.

15 Gassblandingen som kommer fra stigerøret, hindres hensiktsmessig i å komme inn i nedløpet ved å innføre gass- og/eller væskeblandingen som har en annen sammensetning, gjennom én eller flere tilførselsledninger med innløp i nedløpet, fortrinnsvis i et punkt nær den øverste grense for volumet okkupert av det fortettede, faste stoff. Strømningshastigheten for den innførte gass og hastigheten nedover for det
20 faste stoff, må reguleres slik at det etableres en netto gasstrøm oppover ved den øverste grense for sonen som gassen fra stigerøret ikke må komme inn i.

Gass- og/eller væskeblandingen som har en annen sammensetning og som skal mates inn i nedløpet, kan eventuelt tilføres helt eller delvis i væskeform. Den kondenserte gassblanding kan også bli dusjet på den øverste overflate av sjiktet med
25 fortettede polymerpartikler. Fordampningen av væsken i polymerisasjonssonen vil tilveiebringe den påkrevde gasstrøm.

Den foreliggende oppfinnelse er beskrevet med henvisning til de vedføyde figurer.

30 Figur 1 viser skjematisk en reaktor for utførelse av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen.

Figur 2 viser skjematisk en utførelsesform av en reaktor for utførelse av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen.

Figur 3 viser skjematisk en annen utførelsesform av reaktoren for utførelse av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen.

35 Figur 4 viser skjematisk en ytterligere utførelsesform av en reaktor for utførelse av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen.

Med henvisning til figur 1 vil den voksende polymer strømme gjennom en første polymerisasjonssone representert ved stigerøret 1 under betingelser med hurtig fluidisering i retning av pilen 14. I den andre polymerisasjonssone som er repre-

sentert med nedløpet 2, strømmer den voksende polymer i en fortettet form under tyngdekraftens innvirkning i retning av pilen 14'. De to polymerisasjonszoner 1 og 2 er hensiktsmessig sammenkoblet med seksjoner 3 og 5. Materialbalansen opprettholdes ved å tilføre monomerer og katalysatorer og ved å ta ut polymer.

5 Generelt vil betingelsen med hurtig fluidisering i stigerøret 1, oppnås med gassblandingen som kommer fra seksjon 5 og som omfatter én eller flere komponenter som tilføres gjennom ledning 9, samt at det tillates overføring av polymeren fra nedløpet 2 til stigerøret 1. En del av gassblandingen kan mates inn i stigerøret 1 gjennom en ledning 10 anbrakt under punktet for gjeninnføring av polymeren i stigerøret 1.
10 Ledning 10 kan om hensiktsmessig være utstyrt med en anordning for fordeling av gassen, som f.eks. en fordelingsrist.

Hastigheten på transportgassen som injiseres i stigerøret 1, må være større enn transporthastigheten under driftsbetingelser, og avhenger av gassens tetthet og partikkelstørrelsesfordelingen for det faste stoff. Den er fortrinnsvis mellom 0,5 og
15 15 m/s, mer foretrukket mellom 0,8 og 5 m/s.

Reguleringen av polymermengden som sirkulerer mellom de to polymerisasjonszoner, kan foretas ved å måle mengden polymer som forlater nedløpet 2. Dette kan gjøres ved å benytte innretninger som er egnet for å regulere strømmer med fast stoff, som f.eks. mekaniske ventiler (glideventil, spjeldventil, V-kuleventil etc.) eller
20 ikke-mekaniske ventiler (L-ventil, J-ventil, vendeventil etc.). Sammenkoblingsseksjonen 5 kan være horisontal eller skråstilt. Et gitter kan være anbrakt hovedsakelig langsgående i seksjon 5 slik at bunndelen skyldes fra den øverste del hvor det faste stoff strømmer: minst en del av den resirkulerte gass innføres under gitteret slik at det oppnås en viss fluidisering av det faste stoff i seksjon 5 for at dette skal strømme
25 lettere.

Polymeren og gassblandingen som forlater stigerøret 1, føres til en faststoff/gass-separasjonszone 4. Faststoff/gass-separasjonen kan utføres ved å benytte konvensjonelle separasjonsinnretninger, som f.eks. en separator av treghetstype eller sentrifugalttype eller en kombinasjon av de to. Sentrifugalseparatoren (syklonen) kan
30 være av aksial-, spiral-, skrue- eller tangensialtype. Det kan være viktig å unngå for stort trykktap i faststoff-separasjonszonen 4, slik at det er tilstrekkelig trykk i bunnen av nedløpet 2 til å unngå mulig tilbakestrømning av gasstrømmen. Det er derfor særlig foretrukket å anvende separasjoner som ikke gir noen stor strømningsmotstand for gasstrømmen, så som sykkloner med aksial strømming og sedimenteringskammeret. I
35 denne sammenheng skal bemerkes at det tolereres en viss grad av tilstedeværende støvpartikler i resirkuleringsledning 6. Følgelig kan seksjon 3 være en sirkulær forbindelse som ender i en syklon med aksial strømming, for således å unngå skarpe avbøyinger i strømningsmønsteret ved utgangen av stigerøret 19 og ved inngangen til nedløpet 2.

Fra separasjonssonen 4 kommer polymeren inn i nedløpet 2. Gassblandingen som forlater separasjonssonen 4, komprimeres, avkjøles og overføres, om hensiktsmessig sammen med en kompletterende mengde monomerer og/eller molekylveksregulatorer og/eller inerte gasser, til stigerøret 1 via ledning 9. Denne overføring gjennomføres ved hjelp av en resirkuleringsledning 6 for gassblandingen, utstyrt med innretninger for komprimering 7 og avkjøling 8, og en ledning 13 for tilføring av monomerer, molekylveksregulatorer og eventuelt inerte gasser. En del av den gassformige blanding som forlater separasjonssonen 4, kan etter å ha blitt komprimert og avkjølt, bli ført til bunnen av stigerøret 1 gjennom ledning 10. Nesten all gass som sendes til stigerøret 1, kan tilføres gjennom ledning 10, mens en mindre mengde som behøves for å regulere polymerstrømmen fra nedløpet og transportere denne gjennom seksjon 5, kan innføres gjennom ledning 9. Pga. denne funksjon kan det være foretrukket at gassen sendt gjennom ledning 9, ikke inneholder kondenserte komponenter: i dette tilfellet bør avkjølingsinnretning 8 anbringes i ledning 10.

Innretninger for avkjøling av reaksjonsgassene kan anbringes på ethvert hensiktsmessig punkt i henhold til det som er kjent på fagområdet. F.eks. kan en mantelvarmeveksler anbringes rundt hvilke som helst av polymerisasjonssonene for lettere å regulere temperaturprofilen i sonene.

Generelt blir de forskjellige katalysatorbestanddeler matet inn i stigerøret 1 gjennom en ledning 12 som fortrinnsvis er anbrakt på den nederste del av stigerøret 1. Imidlertid kan de tilføres på hvilke som helst punkt på stigerøret 1, samt på hvilke som helst punkt på nedløpet 2 eller på forbindelsesseksjoner 3 og 5.

Polymeren kan tas ut gjennom en ledning 11 som med fordel går ut fra nedløpet 2 hvor polymerpartiklene strømmer i en mer sammenpakket form for således å minimere mengden medrevet gass. Ved å sette inn en reguleringsventil i et egnet punkt ovenfor det området hvor polymeren tas ut fra nedløpet, blir det mulig å regulere kontinuerlig uttaket av dannet polymer. Gassmengden som følger med uttatt polymer, er svært liten og bare svakt større enn det som kan oppnås ved å sette inn en serie med trakter i en vekslende, trinnvis utførelse.

I henhold til den foreliggende oppfinnelse må gassblandingen som skilles fra det sirkulerende faste stoff i separasjonssone 4, hindres i å komme inn i nedløpet 2. Ifølge en særlig fordelaktig utførelsesform av den foreliggende oppfinnelse kan dette oppnås ved å tilføre en gass og/eller væske i nedløpet 2 gjennom en ledning 15 anbrakt i et egnet punkt på nedløpet 2, fortrinnsvis på den øverste del av dette. Gass- og/eller væskeblandingen som skal mates inn i nedløpet 2, bør ha en passende sammensetning og med en annen sammensetning enn gassblandingen som er til stede i stigerøret 1. Gass- og/eller væskeblandingen vil helt eller delvis erstatte gassblandingen som følger med polymerpartiklene som kommer inn i nedløpet. Strømningshastigheten for denne gasstilførsel kan reguleres slik at det dannes en gasstrøm i motstrøm til strømmen med

polymerpartikler som kommer inn i nedløpet 2, særlig i toppen av nedløpet, for således å virke som en barriere mot gassblandingen som kommer fra stigerøret 1 og som følger med polymerpartiklene.

Det er også mulig å anbringe flere tilførselsledninger 17 i nedløpet 2 i forskjellige høyder, for således bedre å regulere gassfasens sammensetning langs nedløpet. Sammensetningen på gassen og/eller væsken som innføres gjennom disse tilførselsledninger, kan være lik eller forskjellig fra sammensetningen på strømmen som tilføres i 15. Disse ekstra tilførselsledninger, likeså vel som ledning 15, kan anvendes til å tilføre kondenserte monomerer eller inerte komponenter. Fordampningen av disse i nedløpet 2 bidrar til å fjerne reaksjonsvarme og gjør det således mulig å regulere temperaturprofilen i nedløpet 2 på en pålitelig måte.

Temperaturprofilen i nedløpet 2 kan også reguleres ved hjelp av en kjølekappe anbrakt rundt den ytre vegg. Nedløpet 2 kan også ha form av et rørknippe for således å slippe ut varmen bedre.

For å regulere resirkulasjonen av fast stoff mellom de to soner og for å oppnå større motstand mot tilbakestrømning av gass i seksjonen hvor nedløpet 2 bunner ut i forbindelsesseksjonen 5, kan seksjonen i bunnen av nedløpet 2 bli begrenset på hensiktsmessig måte, f.eks. utformet som en trakt. Det kan med fordel benyttes justerbare, mekaniske ventiler, som f.eks. en strupeventil, så som en spjeldventil. En annen egnet anordning er den såkalte "klem-ventil", som reduserer muligheten for tetting i reaktorseksjonen. Denne ventil består av en fleksibel membran festet til reaktorveggen, slik at når en gass føres inn i åpningen mellom veggen og membranen, vil den sist nevnte begrense reaktorseksjonen i ønsket grad.

For bedre regulering av polymerstrømmen gjennom bunnen av nedløpet 2, kan det være fordelaktig å føre inn en gasstrøm ("doseringsgass") i den nedre del av nedløpet 2 gjennom en passende ledning 16, i et punkt akkurat over den del hvor nedløpet 2 munner ut i seksjon 5. Dette betyr at denne gasstrøm føres inn ovenfor restriksjonen beskrevet over, dersom en slik benyttes. Tilstedeværelsen av både restriksjonen og gasstrømmen er særlig fordelaktig for reguleringen av prosessen, særlig med hensyn til strømmen av resirkulert polymer og trykket i endeseksjonen av nedløpet 2. Gassen som skal føres inn gjennom ledning 16, kan tas fra resirkuleringsledning 6, fortrinnsvis ovenfor kjøleinnretningen 8, likeledes som gassen som tilføres gjennom ledning 9. Det kan så være nødvendig å regulere polymerstrømmen i nedløpet og gassen som tilføres gjennom ledninger 9 og/eller 16, særlig 16, for å unngå at denne doseringsgass strømmer oppover i nedløpet 2.

Det kan benyttes forskjellige metoder for å øke densiteten på polymeren som er suspendert i stigerøret 1, i den hensikt å øke oppholdstiden for de voksende partikler i stigerøret. Det er således mulig med bedre utnyttelse av reaktorvolumet, foruten regulering av de relative mengder av polymer produsert i stigerøret 1 og

polymer produsert i nedløpet 2. F.eks. kan utløpet fra stigerøret 1 være formet som en brå begrensning og forbindelsesseksjon 3 kan ha mindre diameter enn stigerør 1, eller stigerør 1 og seksjon 3 kan danne en skarp vinkel.

En del av stigerøret 1 kan ha så stor diameter at hastigheten på
 5 gasstrømmen ikke gjør det mulig å oppnå hurtig fluidisering. Denne seksjon fungerer således som et konvensjonelt fluidisert sjikt, og oppholdstiden for det faste stoff blir økt betraktelig.

I henhold til en annen utførelsesform av fremgangsmåten ifølge opp-
 finnelsen, tilveiebringes mer enn én polymerisasjonssone som de voksende polymer-
 10 partikler kan strømme ned gjennom under tyngdekraftens innvirkning (nedløp), og gassblandingen som kommer fra stigerøret hindres i å komme inn i bare noen av nedløpene, mens i andre nedløp tillates sirkulasjon av gassblandingen. Ved hensiktsmessig regulering av nivået i nedløpene er det mulig å justere de relative oppholdstider for de voksende polymerpartikler i soner hvor det dannes forskjellige polymerer i
 15 henhold til egenskapene hos målproduktene. Siden denne nivåregulering oppnås lettest i nedløpene hvor det tillates sirkulasjon av gassblandingen som kommer fra stigerøret, så vil denne utførelsesform faktisk tillate større driftsfleksibilitet.

Den ovenfor beskrevne utførelsesform er illustrert på figur 2. Med hen-
 visning til denne figur, blir gasstrømmen med medrevet faststoff som kommer fra
 20 stigerøret 1, splittet i to deler og sendt til faststoff/gass-separatorene 4 og 4'. Gassen som skilles fra i begge separatorene sendes til en resirkuleringsledning 6, den blir komprimert med en vifte 7, avkjølt i en varmeveksler 8 og på ny ført inn i forbindelsesseksjoner 5 og 5' gjennom ledninger 9 og 9', og også eventuelt i bunnen av stigerøret 1 gjennom ledning 10. Det faste stoff skilt fra i separasjonssoner 4 og 4', faller ned i
 25 nedløp 2 og 2', hvor de strømmer nedover i fortettet form under tyngdekraftens innvirkning. Gjennom en tilførselsledning 15 føres inn i nedløpet 2 en gasstrøm med annen sammensetning enn i stigerøret 1, mens gassblandingen som er til stede i nedløpet 2', utgjøres av gass som kommer fra stigerøret 1 og rives med av polymerpartiklene som strømmer i fortettet form. Kompletterende mengde monomerer og andre
 30 reaktanter kan mates inn gjennom ledning 13.

Et annet eksempel på den ovenfor beskrevne utførelsesform er illustrert på figur 3. Med henvisning til denne figur, blir gasstrømmen som kommer fra stigerøret 1, sendt til gass/faststoff-separatoren 4. Mengde faststoff som overskrider strømmingsmengden etablert i nedløp 2, renner over ned i nedløp 2'. Nivået med
 35 faststoff i nedløp 2 holdes derfor konstant ved at det renner over, mens nivået i nedløp 2' justeres med én av metodene beskrevet over. Det er anordnet en ledning 15 for å tilføre gass inn i nedløp 2 for å hindre gasser som kommer fra stigerøret 1 i å komme inn i sonen. Gassen skilt fra i gass/faststoff-separatoren 4, resirkuleres fra toppen av reaktoren, som beskrevet med henvisning til de andre figurer.

Alle mulige kombinasjoner av stigerør og nedløp er ment å falle innen rammen for fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen.

Det er mulig at mengden gass og/eller væske (barrierestrøm) som behøves for å hindre at gassblandingen som følger med de faste partikler og som forlater gass/faststoff-separatoren, vil komme ned i nedløpet, er større enn mengden av komponenter som er nødvendig som kompletteringsstrøm. Det kan derfor være nødvendig at en del av gasstrømmen som skilles fra det faste stoff i gass/faststoff-separatoren 4 (det henvises til figur 1), tilføres gjennom ledning 15 som barrierestrøm, etter fjerning eller tilstrekkelig reduksjon av de komponenter som må hindres i å komme inn i nedløpet 2.

På figur 4 vises et prosesskjema som særlig fordelaktig benyttes når flyktigheten av de komponenter som må tilføres som barrierestrøm (gjennom ledning 15) og de komponenter som må hindres i å komme inn i nedløpet 2, er avgjørende forskjellig, nærmere bestemt når de sist nevnte er mest flyktige. Dette skjema er særlig egnet når fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen anvendes til å fremstille olefinpolymerer med bred molekylvekt, og når hydrogen anvendes som molekylvektsregulator i stigerør 1.

Etter at den hydrogenholdige resirkuleringsstrøm i ledning 6 er blitt komprimert, blir en del av denne sendt gjennom ledning 18 til en kondensator 19 hvor den avkjøles til en temperatur hvor monomerene og eventuelt inerte hydrokarbonkomponenter kondenserer. Hydrogenets løselighet i væsken er da lav nok til at den oppnådde væske hensiktsmessig mates gjennom ledning 15 inn i den øvre del av nedløpet 2, som beskrevet tidligere. Fortrinnsvis finnes også et separasjonskar 22 etter kondensatoren 19. Den fraskilte gassblanding som er rik på hydrogen, blir fordelaktig resirkulert gjennom ledning 20 til resirkulasjonsledning 6. Når dette bestemte skjema benyttes, kan kompletteringskomponentene som er til stede i nedløpet 2, bli matet direkte inn i ledning 15 på ethvert hensiktsmessig punkt. Et egnet punkt for tilførsel av komponentene i flytende tilstand, er direkte inn i kar 22, gjennom ledning 21. Væsken kan mates inn i nedløpet ved hjelp av tyngdekraften ved å anbringe kar 22 i en hensiktsmessig høyde, eller ved å benytte andre hensiktsmessige innretninger, så som en pumpe 23.

I henhold til en foretrukket utførelsesform, spesielt når dette bestemte skjema benyttes, vil den øvre del 25 av nedløpet 2 virke som en strippekolonnie for ytterligere fjerning av den flyktige bestanddel, f.eks. hydrogen, fra gasstrømmen som flyter gjennom nedløpet 2. Barrierestrømmen mates inn gjennom ledning 15 i flytende tilstand. Den nødvendige varme for strippeprosessen tilføres kontinuerlig med polymerpartiklene, som kommer fra separator 4, fordi det utvikles polymerisasjonsvarme. Det er åpenbart at temperaturen på polymerpartiklene må være over kokepunktet for væsken tilført gjennom ledning 15. En måte å oppnå dette på, er å benytte høy nok

driftstemperatur i stigerøret 1. Med en nøyaktig balanse mellom faststoffstrømmen gjennom denne seksjon og væsketilførselen gjennom ledning 15, kan den fordampede hydrogenrike gass bringes til å strømme oppover (mot separator 4 hvor den vil bli sendt til ledning 6). Hydrogeninnholdet i væsken som flyter nedover, avtar ettersom denne kommer nedover i de nedre deler, slik det vil skje i en normal fylt destillasjonskolonne. Væskeblandingen, gjort tilstrekkelig hydrogenfri, flyter med de faste partikler ned i nedløp 2, hvor den gradvis fordamper.

En varmer 24 kan også anbringes i ledning 15 for å fremkalle en delvis fordampning av væsken som skal mates inn i nedløpet, slik at det allerede her dannes en hydrogenrik gass som lettere fjernes og som gjør en påfølgende fraksjonering enklere. Enhver hensiktsmessig kombinasjon av varmere, kondensatorer og fraksjoneringsinnretninger i ledning 15, faller klart innen rammen for den foreliggende oppfinnelse.

Væsken eller gass-væskeblandingen kan mates inn i den øvre del 25 av nedløpet 2 ved hjelp av enhver hensiktsmessig innretning. F.eks. kan den dusjes over toppen av det fylte sjikt som er til stede i seksjon 25, eller føres inn gjennom ett eller flere rør som stikker inn i seksjonen.

For å sikre at det i seksjon 25 ikke forekommer fluidisering, men at seksjonen virker som en pakket, væskefylt kolonne, så har den fortrinnsvis større diameter enn resten av nedløpet 2. Den nederste del kan være traktformet.

Utførelsesformene vist på figur 4 er også egnet for andre fremgangsmåter enn produksjon av polymerer med bred molekylvektfordeling (MWD) ved anvendelse av hydrogen. Den kan f.eks. anvendes til produksjon av blandinger av en propylenhomopolymer og en randomisert kopolymer av propylen og etylen. I dette tilfellet benyttes samme skjema, med etylen som den flyktige komponent, slik at homopolymeren produseres i nedløpet. Dette skjema kan også være anvendelig når en tyngre komponent må være til stede i høyere konsentrasjon i nedløpet, f.eks. når en propylenhomopolymer eller kopolymer med lavt innhold av 1-buten skal fremstilles i stigerøret og en propylenkopolymer med høyt innhold av 1-buten, skal fremstilles i nedløpet. Nærmere bestemt kan den øverste del 25 av nedløpet 2 anvendes som en seksjon for anriking av 1-buten i væskeblandingen som flyter nedover i nedløpet.

Et annet eksempel på anvendelse av denne utførelsesform er når etylen (ko)polymeriseres i nærvær av en mindre fuktig, inert komponent, så som propan, som kan kondenseres ved driftstrykket og anvendes som barrierevæske for å hindre hydrogen i å komme inn i nedløpet. I dette tilfellet kan etylen gjeninnføres direkte i nedløpet i forskjellige posisjoner.

Fremgangsmåten ifølge den foreliggende oppfinnelse kan kombineres med konvensjonelle polymerisasjonsteknologier (i bulk eller i gassfase, enten med

fluidisert sjikt eller omrørt sjikt) for å oppnå enhver mulig sekvensiell eller avbrutt flertrinnsprosess.

Når det benyttes to eller flere nedløp er det mulig å tilføre til de ulike nedløp, gassblandinger som har forskjellig sammensetning og som også er forskjellig
5 fra sammensetningen av gassblandingen i stigerøret.

Videre er det med den foreliggende fremgangsmåte tatt i betraktning at hver polymerisasjonssone kan utgjøres av én eller flere reaktorer.

Siden støvpartikler kan tolereres i resirkuleringsstrømmen 6 som skal mates inn i stigerøret, men kan ødelegge driften dersom de mates inn i transportsek-
10 sjon 5 eller inn i nedløpet gjennom ledning 16, eller til kondensatoren 19, så kan gassen som separeres fra ledning 6 og mates inn i tilførselsledninger 16 og 18, hensiktsmessig behandles i en støvseparator av enhver egnet type. Støvpartiklene kan resirkuleres inn i ledning 6, eller sendes sammen med gasstrømmen som mates inn i stigerøret, gjennom ledning 10.

15 Alle typer egnede katalysatorer kan anvendes ved fremgangsmåten ifølge den foreliggende oppfinnelse, siden det ikke er viktig at katalysatoren er i noen bestemt fysisk tilstand og katalysatorer i enten fast eller flytende form kan bli anvendt. I motsetning til de konvensjonelle gassfaseprosesser med fluidisert sjikt, er det ved fremgangsmåten ifølge den foreliggende oppfinnelse faktisk ikke påkrevd å anvende
20 katalysatorer hvor minst én komponent er i granulert form, men den kan utføres med katalysatorer hvor de forskjellige komponenter er i løsning. F.eks. kan det anvendes katalysatorer for polymerisasjon av olefiner basert på titan, krom, vanadium eller zirkonium, enten i båret eller ikke-båret form. Eksempler på katalysatorer som kan anvendes, er beskrevet i patentskriftene US 4 748 272, US 4 302 566, US 4 472 520
25 og US 4 218 339. Særlig egnet er katalysatorer med kontrollert morfologi, hvilke er beskrevet i patentskriftene US 4 399 054, US 5 139 985, EP 395 083, EP 553 805, EP 553 806 og EP 601 525 og i allmennhet katalysatorer med evne til å gi polymerer i form av sfæroidale partikler med en midlere dimensjon mellom 0,2 og 5 mm, fortrinnsvis mellom 0,5 og 3 mm. Fremgangsmåten ifølge den foreliggende oppfinnelse
30 er særlig egnet for anvendelse av metallocenkatalysatorer, enten i løsning eller båret. De forskjellige katalysatorkomponenter kan innføres i samme punkt eller i forskjellige punkter på stigerøret og/eller nedløpet. Katalysatoren kan tilføres enten uten forbehandling eller i en prepolymerisert form. I tilfelle det er anordnet andre polymerisasjonstrinn oppstrøms, så er det også mulig å tilføre til polymerisasjonssonene, en
35 katalysator dispergert i en polymersuspensjon som kommer fra en oppstrøms massepolymerisasjonsreaktor, eller en katalysator dispergert i en tørr polymer som kommer fra en oppstrøms gassfasereaktor. Dersom det benyttes en katalysator i løsning, er det fordelaktig å mate løsningen inn i nedløpet. I dette tilfellet er det også nødvendig å tilføre en fast bærer i form av partikler, f.eks. prepolymerpartikler. De faste bærer-

partikler blir fortrinnsvis matet inn i stigerøret. Polymerkonsentrasjonen i de reaktive soner kan kontrolleres ved å anvende metoder som er vanlig kjent i faget, f.eks. ved å måle trykkforskjellen mellom to egnede punkter langs polymerisasjonssonenes akser, eller ved å måle densiteten med kjernedetektorer (f.eks. γ -stråler).

5 Driftsparameterene, som f.eks. temperatur og trykk, er de som er vanlige ved katalytiske polymerisasjonsprosesser i gassfase. F.eks. er temperaturen i gassfaseprosesser for polymerisasjon av olefiner vanligvis i området mellom 50 °C og 120 °C.

10 Fremgangsmåten ifølge den foreliggende oppfinnelse kan med fordel anvendes ved fremstilling av et stort antall olefinpolymerer, uten ulempene beskrevet over. Eksempler på polymerer som kan oppnås, er:

- høydensitetspolyetylen (HDPE med relative densiteter over 0,940), innbefattende etylenhomopolymerer og etylenkopolymerer med α -olefiner som har fra 3 til 12 karbonatomer;
- 15 - lineære lavdensitetspolyetylen (LLDPE med relative densiteter under 0,940) og med svært lav densitet og ultralav densitet (VLDPE og ULDPE med relative densiteter lavere enn 0,920 og ned til 0,880) bestående av etylenkopolymerer med ett eller flere α -olefiner som har fra 3 til 12 karbonatomer;
- 20 - elastomere terpolymerer av etylen og propylen med mindre andeler dien eller elastomere kopolymerer av etylen og propylen med et innhold av enheter fra etylen på mellom 30 og 70 vekt%;
- isotaktisk polypropylen og krystallinske kopolymerer av propylen og etylen og/eller andre α -olefiner med et innhold av enheter fra propylen på
- 25 mer enn 85 vekt%;
- isotaktiske kopolymerer av propylen og α -olefiner, så som 1-buten, med et innhold av α -olefin på opp til 30 vekt%;
- slagfaste propylenpolymerer fremstilt ved sekvensiell polymerisasjon av propylen og blandinger av propylen med etylen, og som inneholder opp
- 30 til 30 vekt% etylen;
- ataktisk polypropylen og amorfe kopolymerer av propylen og etylen og/eller andre α -olefiner og som inneholder mer enn 70 vekt% av enheter fra propylen;
- polybutadien og andre polydien-gummier.

35

Dersom målet er polymerer med bred molekylvektfordeling, kan en molekylvektregulator, så som hydrogen, mates inn i stigerøret for å oppnå lavmolekylære kjeder. Molekylvektregulatoren bør hindres i å komme inn i nedløpet (eller tillates i kun en mye lavere konsentrasjon). Dette kan oppnås ifølge oppfinnelsen ved å

mate inn i nedløpet en gassblanding som er fri for molekylveksregulator og som f.eks. består av monomerer og inerte gasser. Ved å holde nedløpet i det vesentlige fri for molekylveksregulator, vil det i de to soner dannes polymerkjeder med betraktelig forskjellige molekylvekter. Den hurtige sirkulasjon av fast stoff mellom de forskjellige polymerisasjonssoner, gjør det mulig å oppnå et produkt med høy homogenitet. Dette er et viktig trekk, særlig når polymeren er beregnet for visse anvendelser, som produksjon av filmer.

En særlig interessant anvendelse av den foreliggende fremgangsmåte er fremstilling i reaktoren av polymerblandinger som har forskjellige sammensetninger. Dersom gassblandingen som føres inn i nedløpet, inneholder andre monomerkonsentrasjoner og/eller -typer enn gassblandingen som er i stigerøret, vil produktet faktisk bli en intim blanding av polymerkjeder med forskjellige sammensetninger.

Det kan vise seg å være fordelaktig at en del av gassblandingen som er til stede i stigerøret, blir hindret i å komme inn i nedløpet. Et eksempel på denne utførelsesform er fremstilling av en blanding av kopolymerer med forskjellige konsentrasjoner av samme komonomer i de to polymerisasjonssoner. Ved å mate en blanding som er fri for komonomeren inn i nedløpet, vil konsentrasjonen der av komonomeren bli lavere enn i stigerøret. Det vil således oppnås en blanding av to forskjellige kopolymerer.

Med fordel vil det være til stede én eller flere inerte gasser i polymerisasjonssonene, i slike mengder at summen av partialtrykkene av de inerte gasser fortrinnsvis er mellom 5 og 80 % av gassenes totaltrykk. Den inerte gass kan være nitrogen eller et alifatisk hydrokarbon med 2-6 karbonatomer, fortrinnsvis propan. At inert gass er til stede, har mange fordeler. Dette gjør det mulig å moderere reaksjonskinetikken samtidig som de totale reaksjonstrykk er tilstrekkelige til at trykkforskjellen i sirkulasjonskompressoren holdes lav. Dette sikrer en adekvat massestrøm for varmeveksling av partiklene i sjiktet og for den sirkulerende gassblanding gjennom kjøleren, fjerning av reaksjonsvarme som ikke er blitt fjernet gjennom veggene. En annen fordel med tilstedeværelse av inert gass er at dette gjør det mulig å begrense temperaturøkningen i nedløpet, som kjøres med en hovedsakelig adiabatisk modus.

Det må også nevnes at ved å anvende en apparatur hvori det faste stoff sirkulerer kontinuerlig, og særlig transporteres kontinuerlig slik det skjer både i stigerøret og nedløpet, kan fjerning av varme være mer effektiv enn i et konvensjonelt fluidisert sjikt. Dette tillater høyere spesifikk produktivitet enn det som kan oppnås med et konvensjonelt fluidisert sjikt.

Den foreliggende oppfinnelse angår også en apparatur for katalytisk polymerisasjon i gassfase, omfattende en første vertikal, fortrinnsvis sylindrisk, reaktor 1, en andre vertikal, fortrinnsvis sylindrisk, reaktor 2, den øvre del av reaktor 1 er forbundet via en forbindelsesdel 3 (dvs. et rør) med en faststoff/gass-separator 4

som i sin tur er forbundet med den øvre del av den andre reaktor 2; den nedre del av den andre reaktor 2 er forbundet med den nedre del av den første reaktor 1 via en forbindelsesdel 5; og faststoff/gass-separatoren 4 er via en resirkuleringsledning 6 forbundet med ett eller flere punkter for resirkulasjon inn i forbindelsesdelen 5 eller til reaktoren 1; apparaturen har en ledning 12 for å mate en katalysator inn i reaktoren 1, et system 11 for å ta ut polymer fra reaktoren 2, og en ledning 13 for monomertilførsel; kjennetegnet ved at apparaturen omfatter en ledning 15 for å mate gass eller væske inn i reaktoren 2. Fortrinnsvis er ledning 15 anbrakt i den øvre del av reaktor 2.

Ifølge en foretrukket utførelsesform omfatter apparaturen også en ledning 18 som forbinder ledning 6 med en kondensator 19, som via ledning 15 er forbundet med reaktoren 2 og også omfatter en resirkuleringsledning 20 for å føre ikke-kondenserte komponenter tilbake til resirkuleringsledningen 6.

Fortrinnsvis er ledning 15 også utstyrt med et kar 22 og en ledning 20 som forbinder den øverste del av karet med ledning 6. Ledning 15 kan også være utstyrt med en varmer 24.

Ifølge en ytterligere utførelsesform er utløpet fra stigerøret 1 formet med en brå restriksjon, eller seksjon 3 som forbinder stigerøret 1 med separator 4, har mindre diameter enn stigerøret 1, eller stigerøret 1 og seksjonen 3 danner en skarp vinkel.

For å gi en bedre forståelse av oppfinnelsen, rapporteres følgende eksempler for å belyse oppfinnelsen.

Eksempler

Karakteriseringer

De angitte egenskaper ble bestemt i henhold til følgende metoder:

Smelteindeks E (MIE): ASTM-D 1238 metode E.

Smelteindeks F (MIF): ASTM-D 1238 metode F.

Smelteindeks L (MIL): ASTM-D 1238 metode L.

Gradsforhold (F/E): forholdet mellom smelteindeks E og smelteindeks F.

Densitet: ASTM-D 792.

Bøyeelastisitetsmodul (MEF): prøvene ble kimdannet med 0,85 vekt% talkum i eksempler 1-34; med 0,16 vekt% "Millad 3988" i eksempel 44; ikke kimdannet i eksempel 45. Testene ble utført i henhold til ASTM D-790.

Hardhet "Shore D": ISO 868.

Uløselighetsindeks: i xylen ved 25 °C.

Grenseviskositet (I.V.): i tetrahydronaftalen ved 135 °C.

Differensiell skanningkalorimetri(DSC)-målinger ble utført med en apparatur "DSC-7" fra Perkin Elmer Co. Ltd. med følgende fremgangsmåte. Ca. 10 mg prøve ble oppvarmet til 180 °C med en hastighet lik 10 °C/minutt; prøven ble holdt

ved 180 °C i 5 min og deretter avkjølt med en hastighet lik 10 °C/min. Det ble deretter utført en andre skanning under de samme betingelser som første gang. Verdiene som er rapportert, ble oppnådd ved den andre skanning.

Polydispersitetsindeks (PI): denne egenskap henger nøye sammen med molekylvektfordelingen for den aktuelle polymer. Spesielt er den omvendt proporsjonal med krypfastheten for polymeren i smeltet tilstand. Bestandigheten, kalt modulseparasjon med lav modulverdi, dvs. 500 Pa, ble bestemt ved en temperatur på 200 °C ved å anvende et reometer med parallelle plater av modell "RMS-800" fra RHEOMETRICS (USA), med utførelse med en oscillerende frekvens som økte fra 0,1 rad/s til 100 rad/s. Ut fra modulseparasjonsverdien kan man komme frem til PI ved hjelp av ligningen:

$$PI = 54,6 \cdot (\text{separasjonsmodul})^{-1,76}$$

Modulseparasjonen er definert som:

Modulseparasjon = frekvens ved $G' = 500$ Pa/frekvens ved $G'' = 500$ Pa
 hvor G' er lagringsmodulen og G'' er den lave modul.

Generell fremgangsmåte

Polymerisasjoner ble utført under kontinuerlige betingelser i et anlegg omfattende en gassfasepolymerisasjonsapparat av typen vist på figur 1.

Katalysatoren ble sendt til gassfasepolymerisasjonsapparaturen. Den sist nevnte omfattet to sylindriske reaktorer, stigerør 1 og nedløp 2, forbundet med seksjoner 3 og 5. Betingelser med hurtig fluidisering ble etablert i reaktor 1 ved å resirkulere gass fra gass/faststoff-separatoren 4 gjennom resirkuleringsledning 6 (utstyrt med en kompressor 7 og en varmeveksler 8) i punkt 9 i begynnelsen av seksjon 5, og eventuelt delvis gjennom ledning 10 til bunnen av reaktor 1. Katalysatoren, prepolymerisert med propylen, ble tilført gjennom ledning 12. Kompletterende mengde monomerer og hydrogen som molekylvektregulator, ble tilført gjennom ledning 13.

En gasstrøm (barrieretilførsel) ble matet inn i reaktoren gjennom ledning 15 i driftseksemplene, med unntak av sammenligningseksemplene hvor slik barrieretilførsel ikke forekom. Den produserte polymer ble kontinuerlig tatt ut gjennom ledning 11. Polymerstrømmen ut fra nedløp 2 ble kontrollert med en Q-kuleventil drevet med en gasstrøm tatt fra resirkuleringsstrøm 9.

Så sant annet ikke er angitt er "barrieretilførselen" ment å være i gassformig tilstand.

Mengden polymer resirkulert i apparaturen under testene, var mellom 500 og 5 000 kg/h.

Eksempler 1-11 (polymerisasjon av propylen)

En apparatur som beskrevet over, ble benyttet for å polymerisere propylen. Både stigerør og nedløp hadde nominell diameter DN 100. Den benyttede katalysator omfattet en katalysatorkomponent fremstilt i henhold til fremgangsmåten beskrevet i EP A 728 769, eksempel 1, og trietylaluminium (TEAL) i et molforhold TEAL/Ti på 280. Den resirkulerte gass ble fullstendig gjeninnført gjennom ledning 9. Temperaturen i hele reaktoren ble holdt på ca. 80 °C og trykket på ca. 30 bar. Andre driftsbetingelser og den produserte polymerens egenskaper er angitt i tabell 1.

Eksempler 12 til 19 (polymerisasjon av propylen)

En apparatur som beskrevet over, ble benyttet for å polymerisere propylen. Både stigerør og nedløp hadde nominell diameter DN 100. Den benyttede katalysator omfattet en katalysatorkomponent fremstilt som beskrevet i EP A 728 769, eksempel 5, linjer 46-53. En slik katalysatorkomponent ble anvendt sammen med disyklopentyldimetoksysilan som ytre donor og med trietylaluminium (TEAL). Molforholdet TEAL/Ti var 280, molforholdet TEAL/ytre donor var 8. Den resirkulerte gass ble fullstendig gjeninnført gjennom ledning 9. Temperaturen i hele reaktoren ble holdt på ca. 80 °C og trykket på ca. 30 bar. Andre driftsbetingelser og karakteristika for den produserte polymer, er angitt i tabell 1.

Eksempler 20 til 25 (polymerisasjon av propylen)

En apparatur som beskrevet over, ble benyttet til å polymerisere propylen. Stigerøret hadde nominell diameter DN 150, nedløpet hadde nominell diameter DN 100. Den benyttede katalysator ble fremstilt som beskrevet over i eksempler 12-19. Den resirkulerte gass ble gjeninnført gjennom ledning 10, med unntak av en mindre mengde som ble resirkulert gjennom ledning 9 for å føre den sirkulerende polymer gjennom seksjon 5. Temperaturen i hele reaktoren ble holdt på ca. 80 °C og trykket på ca. 32 bar. Andre driftsbetingelser og karakteristika for den produserte polymer, er angitt i tabell 1.

Eksempler 26 til 34 (polymerisasjon av propylen)

En apparatur som beskrevet over, ble benyttet til å polymerisere propylen. Stigerøret hadde nominell diameter DN 200, nedløpet hadde nominell diameter DN 100. Den benyttede katalysator ble fremstilt som beskrevet over i eksempler 12-19. Den resirkulerte gass ble gjeninnført gjennom ledning 10, med unntak av en mindre mengde som ble resirkulert gjennom ledning 9 for å føre den sirkulerende polymer gjennom seksjon 5. Temperaturen i hele reaktoren ble holdt på ca. 85 °C og trykket på ca. 30 bar. Andre driftsbetingelser og karakteristika for den produserte polymer, er angitt i tabell 1.

Eksempler 35-38 (homo- og kopolymerisasjon av etylen)

En apparatur som beskrevet over, ble benyttet til å polymerisere etylen og til å kopolymerisere etylen med buten. Både stigerør og nedløp hadde nominell diameter DN 100. Den benyttede katalysator ble fremstilt som beskrevet over i eksempler 1-11. Den resirkulerte gass ble gjeninnført gjennom ledning 10, med unntak av en mindre mengde som ble resirkulert gjennom ledning 9 for å føre den sirkulerende polymer gjennom seksjon 5. Kompletterende mengde etylen ble matet inn gjennom ledning 13, med unntak av en mindre mengde som ble matet direkte inn i nedløpet. Temperaturen i hele reaktoren ble holdt på ca. 85 °C og trykket på ca. 25 bar. Andre driftsbetingelser og karakteristika for den produserte polymer er angitt i tabell 2.

Eksempel 39 (fremstilling av en blanding av propylen-homopolymer og etylenmodifisert polypropylen)

En apparatur som beskrevet over, ble benyttet til å polymerisere propylen og til å kopolymerisere propylen med etylen. Stigerøret hadde nominell diameter DN 200, nedløpet hadde nominell diameter DN 100. Den benyttede katalysator ble fremstilt som beskrevet over i eksempler 12-19. Den resirkulerte gass ble gjeninnført gjennom ledning 10, med unntak av en mindre mengde som ble resirkulert gjennom ledning 9 for å føre den sirkulerende polymer gjennom seksjon 5. Temperaturen i hele reaktoren ble holdt på ca. 80 °C og trykket på ca. 30 bar. Andre driftsbetingelser og karakteristika for den produserte polymer, er angitt i tabell 3.

Eksempler 40 til 42 (polymerisasjon av propylen)

For å polymerisere propylen ble det benyttet en apparatur som beskrevet over, med unntak av posisjonen for varmeveksleren som nå var anbrakt i ledning 10. Stigerøret hadde nominell diameter DN 200, nedløpet hadde nominell diameter DN 100. Den benyttede katalysator omfattet en katalysatorkomponent fremstilt som beskrevet i EP A 728 769, eksempel 5, linjer 46-53. En slik katalysatorkomponent ble anvendt sammen med disyklopentyldimetoksysilan som ytre donor og med trietylaluminium (TEAL). Molforholdet TEAL/Ti var 105, molforholdet TEAL/ytre donor var 8. Den resirkulerte gass ble fullstendig gjeninnført gjennom ledning 10, med unntak av en mindre mengde som ble resirkulert gjennom ledning 9 for å føre den sirkulerende polymer gjennom seksjon 5. Temperaturen i hele reaktoren ble holdt på ca. 85 °C og trykket på ca. 26 bar, unntatt i eksempel 42 hvor trykket ble holdt på ca. 30 bar.

For å bekrefte muligheten av å anvende den øverste del av nedløpet 2 som en fraksjoneringskolonne, ble barrieretilførselen tilført overveiende i flytende

tilstand og den inneholdt 1 mol% hydrogen. For å produsere en polymer med bred MWD, måtte hydrogenkonsentrasjonen i nedløpet være svært lav.

Andre driftsbetingelser og karakteristika for den produserte polymer, er angitt i tabell 4.

5

Eksempel 43 (fremstilling av en blanding av propylenhomopolymer og etylenmodifisert polypropylen)

For å fremstille det ovennevnte produkt ble det benyttet en apparatur som beskrevet over, med unntak av posisjonen for varmeveksleren som nå var anbrakt i ledning 10. Stigerøret hadde nominell diameter DN 200, nedløpet hadde nominell diameter DN 100. Den benyttede katalysator omfattet en katalysatorkomponent fremstilt som beskrevet i EP A 728 769, eksempel 5, linjer 46-53. En slik katalysatorkomponent ble anvendt sammen med disyklopentyldimetoksysilan som ytre donor og med trietylaluminium (TEAL). Molforholdet TEAL/Ti var 110, molforholdet TEAL/ytre donor var 8. Den resirkulerte gass ble fullstendig gjeninnført gjennom ledning 10, med unntak av en mindre mengde som ble resirkulert gjennom ledning 9 for å føre den sirkulerende polymer gjennom seksjon 5. Temperaturen i hele reaktoren ble holdt på ca. 85 °C og trykket på ca. 30 bar.

Barrieretilførselen ble innført i flytende tilstand i den øvre del av nedløpet.

Andre driftsbetingelser og karakteristika for den produserte polymer, er angitt i tabell 5.

Eksempel 44 (fremstilling av en blanding av to forskjellige etylenmodifiserte polypropylenpolymerer)

For å fremstille det ovennevnte produkt ble det benyttet en apparatur som beskrevet over, med unntak av posisjonen for varmeveksleren som nå var anbrakt i ledning 10. Stigerøret hadde nominell diameter DN 200, nedløpet hadde nominell diameter DN 100. Den benyttede katalysator omfattet en katalysatorkomponent fremstilt som beskrevet i EP A 728 769, eksempel 5, linjer 46-53. En slik katalysatorkomponent ble anvendt sammen med disyklopentyldimetoksysilan som ytre donor og med trietylaluminium (TEAL). Molforholdet TEAL/Ti var 105, molforholdet TEAL/ytre donor var 8. Den resirkulerte gass ble fullstendig gjeninnført gjennom ledning 10, med unntak av en mindre mengde som ble resirkulert gjennom ledning 9 for å føre den sirkulerende polymer gjennom seksjon 5. Temperaturen i hele reaktoren ble holdt på ca. 70 °C og trykket på ca. 24 bar.

Barrieretilførselen ble innført i flytende tilstand i den øvre del av nedløpet. I dette eksempel ble barrieretilførselen (propylen) regulert slik at en mindre mengde av den etylenholdige gass som fulgte med polymeren som skulle til nedløpet,

fikk komme inn i sistnevnte. Propylenkopolymeren produsert i nedløpet, hadde således en mindre mengde bundet etylen enn kopolymeren produsert i stigerøret.

Andre driftsbetingelser og karakteristika for den produserte polymer, er angitt i tabell 6.

5

Eksempel 45 (fremstilling av en blanding av propylen-homopolymer og etylenmodifisert polypropylen, "myk kvalitet")

For å fremstille det ovennevnte produkt ble det benyttet en apparatur som beskrevet over, unntatt posisjonen for varmeveksleren som nå var anbrakt i ledning 10.

10 Stigerøret hadde nominell diameter DN 200, nedløpet hadde nominell diameter DN 100. Den benyttede katalysator omfattet en katalysatorkomponent fremstilt i henhold til fremgangsmåten beskrevet nedenfor.

Et addukt Mg/alkohol i form av sfæriske partikler, ble fremstilt som beskrevet i eksempel 2 i US 4 399 054, men utførelse med 3 000 opm i stedet for
15 10 000 opm, og adduktet ble delvis dealkoholert ved oppvarming ved økende temperaturer fra 30 °C til 180 °C med utførelse i nitrogenstrøm inntil det var oppnådd et addukt $\text{EtOH/MgCl}_2 = 1$. I en 1 l kolbe utstyrt med kjøler og mekanisk rører, ble det under nitrogenstrøm innført 625 ml TiCl_4 . Ved 0 °C under omrøring ble det tilsatt 25 g av det delvis dealkoholerte addukt. Dette ble deretter oppvarmet til 100 °C i løpet av 1
20 t, og da temperaturen nådde 40 °C ble diisobutylftalat (DIBF) tilsatt i et molforhold $\text{Mg/DIBF} = 8$. Temperaturen ble holdt ved 100 °C i 2 t, og det fikk deretter henstå for bunnfelling, hvorefter den varme væske ble sugd av. Det ble tilsatt 550 ml TiCl_4 og varmet ved 120 °C i 1 t. Til slutt ble det hensatt for bunnfelling og væsken ble sugd av mens den var varm. Det tilbakeværende faste stoff ble vasket 6 ganger med 200 ml
25 aliquoter av vannfritt heksan ved 60 °C, og 3 ganger ved romtemperatur. Det faste stoff ble deretter tørket under vakuum. Det ble oppnådd en sfærisk katalysatorkomponent med et Ti-innhold på 2,2 vekt% og et DIBF-innhold på 6,8 vekt%.

Denne katalysatorkomponent ble anvendt sammen med disyklopentyl-dimetoksysilan som ytre donor og med trietylaluminium (TEAL). Molforholdet
30 TEAL/Ti var 250, molforholdet TEAL/ytre donor var 9. Den resirkulerte gass ble fullstendig gjeninnført gjennom ledning 10, med unntak av en mindre mengde som ble resirkulert gjennom ledning 9 for å føre den sirkulerende polymer gjennom seksjon 5. Temperaturen i hele reaktoren ble holdt på ca. 65 °C og trykket på ca. 18 bar.

Andre driftsbetingelser og karakteristika for den produserte polymer, er
35 angitt i tabell 7.

Tabell 1

Eks- empel	Barrierediffrøsel propylen Kg/h	Gass-strøm (stigerør) Kg/h	H ₂ -til-H ₂ /propylen fjølrel (stigerør) g/h	Molforhold	MIL g/10'	% uløst.	PI	MEF MPa	Utbytte g _{net} /g _{ret}
1*	0	8400	180	0.042	10	98.71	3.5	2000	34000
2	280	6250	2000	0.31	2	98.48	7.78	2170	28000
3	280	5300	3500	0.54	7	97.67	8.18	2070	27000
4	280	5300	4100	0.56	10	97.90	9.14	2240	25000
5	280	5900	3300	0.29	10	97.95	9.31	2230	40000
6	280	8100	780	0.1	10	98.29	8.19	2110	33000
7*	0	8800	260	0.050	8	99.13	4.29	2140	33000
8	280	6000	3400	0.36	11	99.00	5.85	2270	26000
9	280	4250	4000	0.43	3.2	98.97	9.18	2005	27000
10*	0	6625	350	0.048	10	99	4.32	1935	33000
11	280	4284	3400	0.35	10	99	6.28	1960	28000
12	280	3800	3700	0.38	14	99	8.19	2370	25000
13	300	3800	3500	0.33	11	98.9	7.83	n.d.	23000
14*	0	5000	270	0.047	11	99.2	3.97	2121	31000
15	280	3210	4000	0.47	3.5	98.6	11.9	2226	26000
16	280	2000	6000	0.55	5.7	n.d.	12.3	n.d.	25000
17	280	2100	5500	0.70	3.5	98.3	9.79	1910	26000
28	200	2100	4300	0.62	4.0	98.5	11.2	1900	26000
19	180	2100	4300	0.67	5.0	98.5	10.2	1890	26000
20	180	5200	1500	0.45	2.5	98.4	16.38	2290	30000
21	180	3720	2200	0.55	0.6	98.8	15.67	2155	25000
22	180	6000	2000	0.53	4.5	98.6	25.17	2100	22000
23	80	6000	1190	0.58	7.0	98.4	19.0	1970	21000
24	60	5900	1130	0.70	6.6	98.8	22.68	2350	22000
25	150	3300	2600	0.53	16	99	14.5	2580	16100
26	200	5100	1600	0.15	3	98.7	22.27	2360	15000

*sammenligningseksempel; n.d. = ikke bestemt

Tabell 1 (forts.)

Eks- empel	Bærreretikf- sel propylen Kg/h	Gass-strøm (stigerør) Kg/h	H ₂ -til-E ₂ /propylen førsel (stigerør) g/h	Molforhold	MIL g/10'	% uløs. wt. %	PI	MEF	Utbytte g _{mol} /g _{cat}
27	200	5050	3500	0.3	15	98.4	30.42	2460	15000
28	140	4500	3400	0.37	4	98	35.58	2500	13300
29	140	4440	4100	0.38	22	98	11.37	2460	4000
30	140	5050	1100	0.15	29	98	7.39	2250	20500
31	140	5050	1350	0.15	10	98.4	15.4	2240	17700
32	140	4650	2100	0.25	13	98.3	44	2480	17000
33	140	4700	3000	0.3	22	98.4	8.88	2335	11000
34*	0	7200	400	0.055	40	98.9	3.95	1835	19300

*sammenligningseksempel; n.d. = ikke bestemt

Tabell 2

Eksempel	Barriertilførsel			Resirkulert gasstrøm	H ₂ /etylen (stigerør)	MIE	F/E	Polymerdensitet	Utbytte
	Etylen	Propan	Buten						
	kg/h	kg/h	g/h						
35*	0	0	0	4 100	molforhold 0,155	0,18	31	kg/m ³ n.d.	g _{pol} /g _{cat} 13 500
36	10	100	0	3 900	0,8	0,14	71,4	n.d.	7 500
37	9	120	0	3 165	1,8	0,20	105	0,9555	11 300
38	5	130	125	3 000	2,2	0,15	157	0,9475	8 400

* = sammenligningseksempel

Tabell 3

Eksempel	Barriere-tilførsel propylen	Gasstrøm (stigerør)	H ₂ -tilførsel	H ₂ /propylen (stigerør)	C ₂ /(C ₂ +C ₃) (stigerør)	MIL	% uløs.	Bundet etylen	Utbytte
	kg/h	kg/h	g/h	molforhold	molforhold	g/10'	vekt%	vekt%	g _{pol} /g _{cat}
39	200	7 000	400	0,02	0,025	1,2	98,5	1,4	15 000

Tabell 4

Eksempel	Barriere-tilførsel propylen + H ₂ 1 % mol.		Gasstrøm (stigerør)	H ₂ - tilførsel	H ₂ /propylen (stigerør)	H ₂ /propylen (nedløp)	MIL	% uløs.	PI	Utbytte
	kg/h	g/h								
40	235	3 000	5 500	3 000	0,35	0,0098	24	98,3	11,7	19 100
41	235	3 000	5 650	3 000	0,33	0,0098	28	98,3	7,8	18 500
42	450	3 000	6 600	3 000	0,31	0,0052	33	98,4	6,4	17 900

Tabell 5

Eks.	Barriere- tilførsel propylen		Gasstrøm (stige-rør)	H ₂ /propylen (stigerør)	etylen/ etylen+propylen (stigerør)	MIL	% uløs.	PI	DSC	Utbytte
	kg/h	kg/h								
43	120	7 340	7 340	0,027	0,013	2,3	98,2	4,92	160,3	26 300

Tabell 6

Eks.	Barriere-tilførsel propylen kg/h	Gass-strøm (stigerør) kg/h	H ₂ /propylen (stigerør) molforhold	etylen/etylen+propylen (stigerør) molforhold	H ₂ /propylen (nedløp) molforhold	etylen/etylen+propylen (nedløp) molforhold	MIL g/10'	% uløs. vekt%	PI	DSC °C	Bundet etylen vekt%	MEF MPa	Utbytte g _{pol} /g _{cat}
44	140	5 625	0,045	0,055	0	0,006	1,6	86,5	4,8	142,6	5,6	780	20 500

Tabell 7

Eks.	Barriere-tilførsel propylen kg/h	Gass-strøm (stigerør) kg/h	H ₂ /etylen (stigerør) molforhold	etylen/etylen+propylen (stigerør) molforhold	H ₂ -propylen (nedløp) molforhold	MIL g/10'	% uløs. vekt%	IV for løselig fraksjon dl/g	Hardhet Shore D punkter	DSC °C	Bundet etylen vekt%	MEF MPa	Utbytte g _{pol} /g _{cat}
45	200	3 800	0,03	0,2	0,03	0,65	48,7	3,66	45	160,3	21,5	400	16 600

P a t e n t k r a v

- 5 1. Fremgangsmåte for katalytisk polymerisasjon i gassfase utført i minst to sammenbundne polymerisasjonssoner, hvor fremgangsmåten omfatter å tilføre én eller flere monomerer til polymerisasjonssonene i nærvær av katalysator under reaksjonsbetingelser, og så samle opp polymerproduktet fra polymerisasjonssonene, karakterisert ved at de voksende polymerpartikler bringes til å strømme oppover gjennom én av polymerisasjonssonene (stigerør) under hurtig fluidisering eller transportbetingelser, de bringes til å forlate stigerøret og komme inn i en annen polymerisasjonssone (nedløp) hvor de flyter nedover under tyngdekraftens innvirkning, forlater nedløpet og innføres på nytt i stigerøret, slik at det etableres en sirkulasjon av polymer mellom stigerøret og nedløpet, og
- 10 - det tilveiebringes innretninger som helt eller delvis hindrer gassblandingen som er til stede i stigerøret, i å komme inn i nedløpet, og
- en gass- og/eller væskeblanding med en annen sammensetning enn gassblandingen som er til stede i stigerøret, innføres i nedløpet.
- 20 2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, hvor gass- og/eller væskeblandingen med en annen sammensetning enn gassblandingen som er til stede i stigerøret, innføres i nedløpet slik at det effektivt hindrer den sistnevnte blanding i å komme inn i nedløpet.
3. Fremgangsmåte ifølge krav 2, hvor gass- og/eller væskeblandingen med en annen sammensetning føres inn i nedløpet slik at det etableres en netto gasstrøm oppover i den øvre grensedel av nedløpet.
- 25 4. Fremgangsmåte ifølge krav 2 eller 3, hvor gass- og/eller væskeblandingen med en annen sammensetning innføres i nedløpet gjennom én eller flere tilførselsledninger anbrakt inn i nedløpet.
- 30 5. Fremgangsmåte ifølge krav 4, hvor én eller flere av tilførselsledningene er anbrakt i et punkt nær den øvre grene for volumet okkupert av det fortettede faststoff.
- 35 6. Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2, hvor gass- og/eller væskeblandingen som har en annen sammensetning enn gassblandingen som er til stede i stigerøret, føres inn i nedløpet helt eller delvis i form av væske.

7. Fremgangsmåte ifølge krav 6, hvor blandingen i helt eller delvis væskeform dusjes over den øvre overflate av sjiktet med fortettede polymerpartikler.
8. Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2, hvor det er anordnet mer enn ett nedløp, og at gassblandingen som kommer fra stigerøret, hindres i å komme inn i kun noen av nedløpene, mens det tillates sirkulasjon av gassblandingen i det/de andre nedløp.
9. Fremgangsmåte ifølge krav 8, hvor gass- og/eller væskeblandinger med forskjellige sammensetninger og også med annen sammensetning enn gassblandingen som er til stede i stigerøret, mates inn i de forskjellige nedløp.
10. Fremgangsmåte ifølge krav 6, hvor gassblandingen som sirkulerer i stigerøret, består av komponenter med forskjellig flyktighet og en del av gassblandingen komprimeres og avkjøles slik at den delvis kondenserer, og den således oppnådde væskedel sendes til nedløpet.
11. Fremgangsmåte ifølge krav 10, hvor gassblandingen som sirkulerer i stigerøret, inneholder hydrogen.
12. Fremgangsmåte ifølge krav 10, hvor gassblandingen som sirkulerer i stigerøret, inneholder etylen, propylen og eventuelt et inert alkan.
13. Fremgangsmåte ifølge krav 10-12, hvor den øvre del av nedløpet anvendes som en strippekolonne for å fjerne de mest flyktige komponenter fra væsken som er tilført til nedløpet, og komponentene bringes til å strømme oppover.
14. Apparat for katalytisk polymerisasjon i gassfase, omfattende en første vertikal reaktor (1), en andre vertikal reaktor (2), den øvre del av reaktoren (1) er forbundet via en forbindelsesdel (3) med en faststoff/gass-separator (4) som i sin tur er forbundet med den øvre del av den andre reaktor (2), og den nedre del av den andre reaktor (2) er forbundet med den nedre del av den første reaktor (1) via en forbindelsesdel (5), og faststoff/gass-separatoren (4) er via en resirkuleringsledning (6) forbundet med ett eller flere punkter for resirkulasjon inn i forbindelsesdelen (5) eller reaktoren (1), og apparaturen har en ledning (12) for katalysatortilførsel inn i reaktoren (1), et system (11) for å ta ut polymer fra reaktoren (2), og en ledning (13) for monomertilførsel, karakterisert ved at apparaturen omfatter en ledning (15) for å mate gass eller væske inn i reaktoren (2).

15. Apparatur ifølge krav 14, hvor ledningen (15) for å mate gass eller væske inn i reaktoren (2), er anbrakt i den øvre del av reaktoren (2).
- 5 16. Apparatur ifølge krav 13 eller 14, hvor den omfatter en ledning (18) som forbinder resirkuleringsledningen (6) med en kondensator (19) som er forbundet med reaktoren (2) gjennom ledningen (15) for å mate gass eller væske inn i reaktoren (2) og tilbake til ledning (6) gjennom en ledning (20) for resirkuleringsgasser.
- 10 17. Apparatur ifølge krav 14 eller 15, hvor den omfatter en ledning (18) som forbinder resirkuleringsledningen (6) med en kondensator (19) forbundet med et separasjonskar (22) som er forbundet med reaktoren (2) gjennom ledningen (15) for mating av gass eller væske inn i reaktoren (2) og gjennom en ledning (20) for resirkulerende gasser tilbake til ledning (6).
- 15 18. Apparatur ifølge krav 16 eller 17, hvor ledningen (15) for å mate gass eller væske inn i reaktoren (2) er utstyrt med en varmer (24).
- 20 19. Apparatur ifølge krav 14, hvor den øvre del (25) av reaktoren (2) har større diameter enn resten av reaktoren.
- 20 20. Apparatur ifølge krav 14, hvor utløpet fra stigerøret (1) er utformet med en brå begrensning.
- 25 21. Apparatur ifølge krav 14, hvor seksjonen (3) som forbinder stigerøret (1) med separatoren (4) har mindre diameter enn stigerøret (1).
22. Apparatur ifølge krav 14, hvor stigerøret (1) og seksjonen (3) danner en skarp vinkel.

Fig. 1

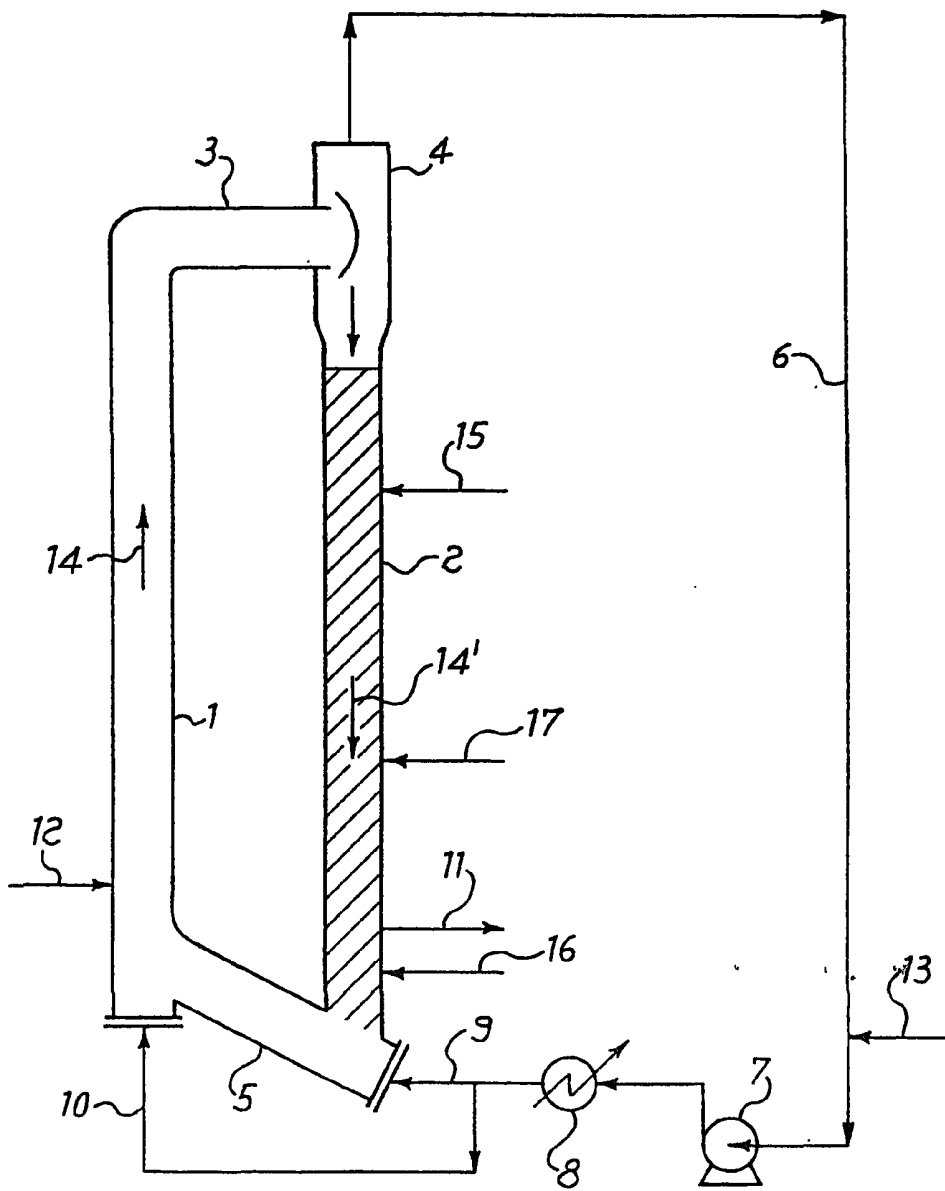


Fig. 2

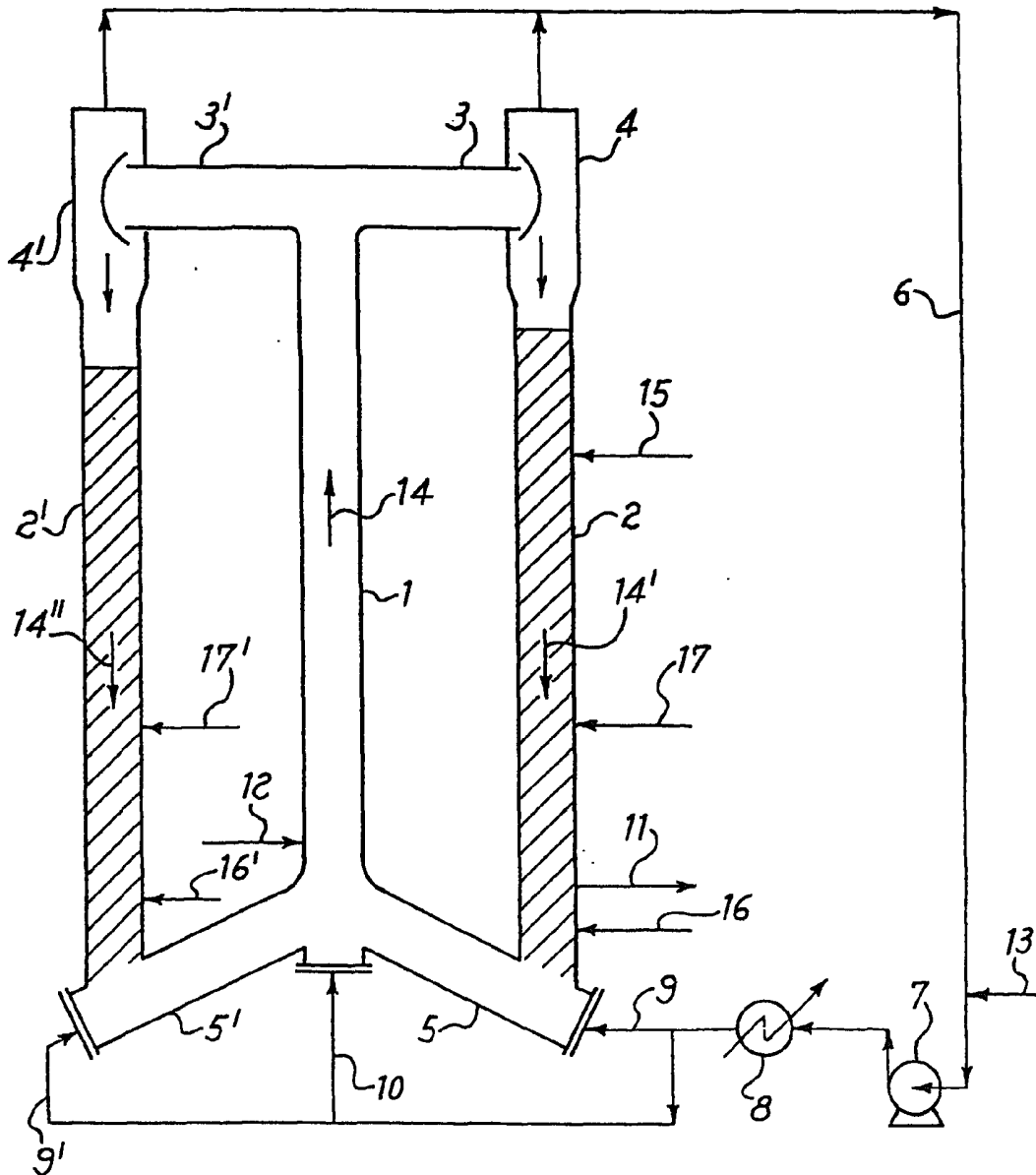


Fig. 3

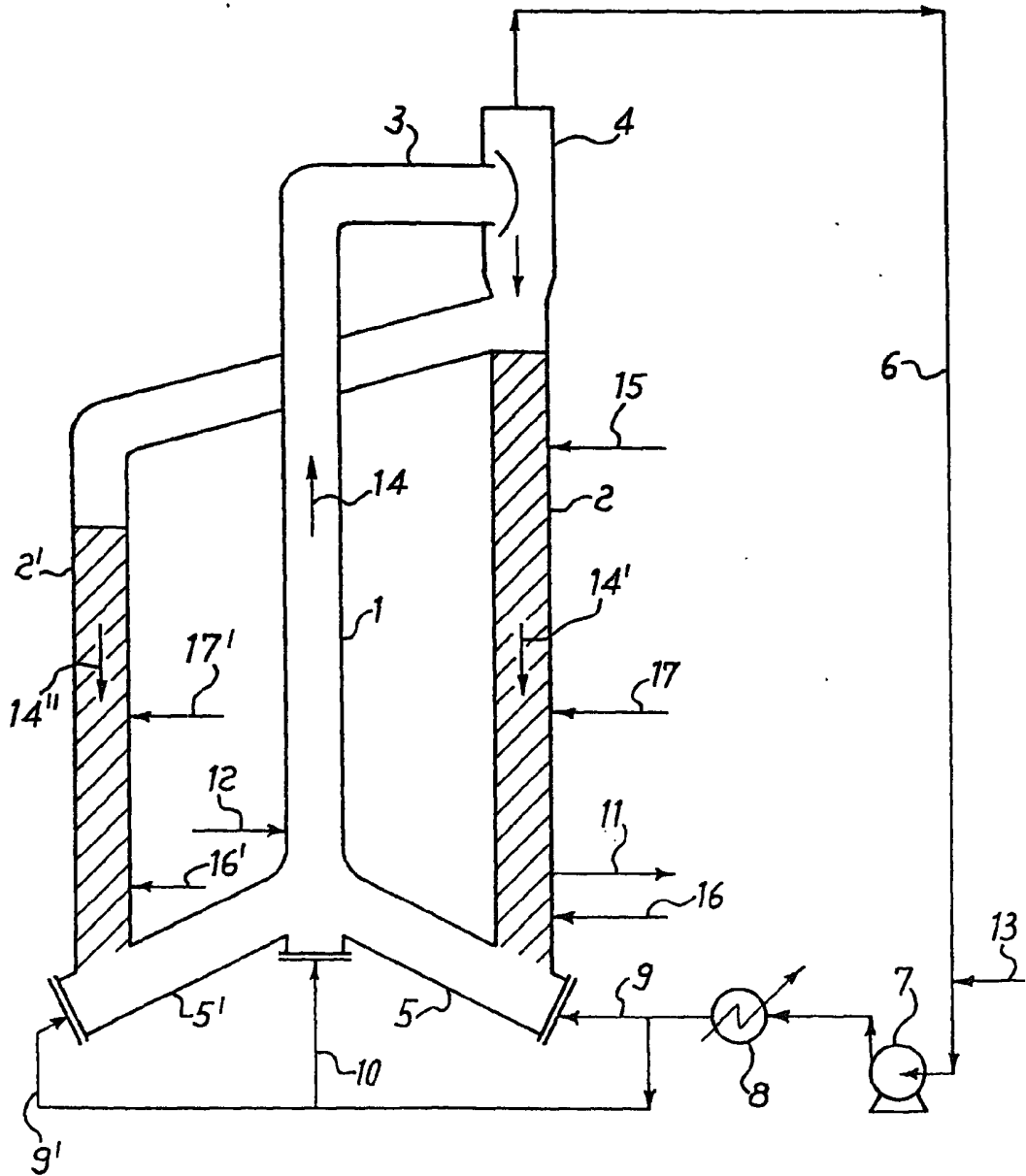


Fig. 4

