

MASTER

**Polymerisatie van etheen volgens het Phillipsproces
vergelijking van enkele technische werkwijzen**

Duijsens, E.M.J.

Award date:
1964

[Link to publication](#)

Disclaimer

This document contains a student thesis (bachelor's or master's), as authored by a student at Eindhoven University of Technology. Student theses are made available in the TU/e repository upon obtaining the required degree. The grade received is not published on the document as presented in the repository. The required complexity or quality of research of student theses may vary by program, and the required minimum study period may vary in duration.

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain

TECHNISCHE HOGESCHOOL EINDHOVEN

SECTIE CHEMISCHE TECHNOLOGIE.

Polymerisatie van etheen volgens het Phillipsproces.

Afstudeerverslag van: E.M.J. Duijsens.

Juli 1964.

Technische Hogeschool Eindhoven.

Sectie Chemische Technologie.

Onderwerp: De continue polymerisatie van etheen volgens het Phillipsproces. Vergelijking van enkele technische werkwijzen.

Afstudeerverslag van: E.M.J. Duijsens.

Datum: Juli 1964.

Samenvatting en conclusies:

De bereiding van polyetheen wordt uitgevoerd in een roterende autoclaaf, in een magnetisch geroerde autoclaaf en in een buisreaktor. Uit de proeven in de autoclaven uitgevoerd, met $\text{CrO}_3/\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ($2\frac{1}{2}$ gew.% Cr) als katalysator, blijkt dat een suspensie van de katalysator in iso-octaan of benzeen als reaktiemedium goed voldoet.

Bij de continue polymerisatie in de buisreaktor met een vast katalysatorbed blijkt uit het vergelijken van de werkwijzen dat een opwaartse stroom van het reaktiemedium de beste resultaten geeft en technisch goed uitvoerbaar is. Bij de continue uitvoering in de buisreaktor blijkt de conversie af te nemen bij:

- a) Een verhoging van de concentratie van het etheen in het reaktiemedium bij konstante doorvoersnelheid hiervan.
- b) Een konstante concentratie van het etheen als de invoersnelheid van het etheen en gelijktijdig de doorvoersnelheid van het reaktiemedium wordt verhoogd.

De conversie blijkt ongeveer bij 150 °C maximaal te zijn; de invloed van de temperatuur op de polymerisatiegraad is vrij groot. De polymerisatie-activiteit van de katalysator neemt snel af met de tijd onder invloed van het reaktiemedium en wel des te sneller naarmate de temperatuur hoger is.

Suggesties voor verder onderzoek.

- 1) Verdere optimalisering van het proces in de buisreaktor.
- 2) Het aanbrengen van een peilglas en bodemaftap aan de afscheider.
- 3) Aansluiting van een buffervat aan de afscheider om fluctuaties in de druk beter op te vangen.
- 4) Aanbrengen van filters op de plaats waar het reaktiemedium de reaktor verlaat en voor de regelkraan van de aftap.
(2, 3, 4, mede om een meer stationaire uitvoering bij de continue uitvoeringswijze mogelijk te maken).
- 5) Regeneratie van de katalysator in situ.
- 6) Polymerisatie van propeen eventueel copolymerisatie van etheen met propeen met de gebruikte katalysator.

Inhoudsopgave:

1. Inleiding en doel van het onderzoek.
 - 1.1. Polyetheen. Eigenschappen en toepassingen.
 - 1.2. Technische bereidingsmethoden van polyetheen.
 - 1.3. Het Phillipsproces.
 - 1.4. Doel van het onderzoek.

2. Theoretisch gedeelte.
 - 2.1. Reacties.
 - 2.2. Katalysator en reaktiemechanisme.
 - 2.3. Invloed van de reactieomstandigheden.
 - 2.4. Bepaling van enkele eigenschappen van polyetheen.

3. Praktisch gedeelte.
 - 3.1. Algemene aanpak van het onderzoek.
 - 3.2. Bereiding van polyetheen.
 - 3.2.1. In roterende autoclaaf.
 - 3.2.2. In autoclaaf met magnetische roerder.
 - 3.2.3. In buisreaktor.
 - 3.3. Resultaten.

4. Conclusies.
5. Suggesties voor verder onderzoek.
6. Literatuurlijst.

1 Inleiding en probleemstelling.

1.1. Polyetheen. Eigenschappen en toepassingen.

Polyetheen, wat de verzamelnaam is voor de vaste etheepolymeren, werd in 1933 ontdekt in de laboratoria van de I.C.I. door Fawcett en Gibson tijdens de studie van reacties tussen organische verbindingen onder hoge druk (1). Binnen de algemene formule $(CH_2)_n$ kunnen deze thermoplasten verschillen in gemiddeld molekuulgewicht en in vertakkingsgraad. De eigenschappen van polyetheen worden in principe bepaald door: 1) het gemiddeld molekuulgewicht, 2) de spreiding in het molekuulgewicht, 3) het gemiddeld aantal vertakkingen, 4) dubbele bindingen en de eventuele aanwezigheid van zuurstofhoudende groepen en katalysatorresten. In het algemeen kan gezegd worden dat het molekuulgewicht en de spreiding hierin hoofdzakelijk een invloed hebben op die eigenschappen, waarbij grote deformaties een belangrijke rol spelen, zoals de treksterkte, de scheur- en buigweerstand, de brosheid enz. (2). Men maakt momenteel een onderscheid tussen hoge- en lage-druk polyethenen die respectievelijk een lage en hoge dichtheid bezitten n.l. van 0,91 tot 0,98 g/cm³.

De smeltpunten van de meest gebruikte polyethenen liggen tussen de 100 en 135 °C. Met de styreen- en vinylpolymeren behoren de polyethenen tot de meest toegepaste thermoplasten. Ze zijn chemisch bijzonder inert hetgeen hieruit blijkt dat ze o.a. bestand zijn tegen zuren, basen en oxidatiemiddelen, uitgezonderd rokend zwavelzuur, geconcentreerd salpeterzuur en nitreerzuur.

Bij kamertemperatuur veroorzaken aromatische, alifatische en gechloreerde koolwaterstoffen zwellings van het polyetheen, hetgeen veranderingen in de eigenschappen veroorzaakt.

Bij temperaturen boven 70 °C lost de stof enigszins op in genoemde koolwaterstoffen, echter ze blijft onoplosbaar in water, alcoholen, aceton en ether.

De toepassingen van polyethenen zijn gebaseerd op de gunstige mechanische en diëlektrische eigenschappen, de chemische inertie, de betrekkelijke lage dichtheid en de geringe vocht-adsorptie en waterdampdoorlaatbaarheid.

Als voornaamste toepassingen van polyetheen kunnen worden gezien:

- 1) Films en folies of als deklaag op papier.
- 2) Verwerking door spuitgieten tot flessen, vaten, platen en pijpen.
- 3) Verwerking tot monofilamenten.
- 4) Isolatiemateriaal. (3,4).

Opgemerkt kan nog worden dat de produktie van lage-druk polyethenen, die bijzonder geschikt blijken te zijn voor de vormgeving, de laatste tijd sterk toeneemt (5).

Enkele bekende namen waaronder polyetheen op de markt wordt gebracht zijn:

Lupolen, Epolene, Tenite, Alkathene, Polythene (hoge-druk polyethenen); Hostalen, Hi-fax, Super Dylan, Stanylan (Ziegler-polyethenen); Marlex (Phillips procédé).

1.2. Technische bereidingsmethoden van polyetheen.

Momenteel zijn vier processen voor de bereiding van polyetheen technisch belangrijk. Het zijn de processen van de Imperial Chemical Industries of hoge-druk proces, van de Standard Oil Company of Indiana, van Ziegler en van de Phillips Petroleum Company.

Het I.C.I. proces verloopt bij hoge druk; het produkt dat ontstaat wordt hoge-druk polyetheen genoemd. De drie andere genoemde processen leveren de lage-druk polyethenen, zo genoemd in verband met de betrekkelijk lage druk waarbij ze ontstaan. Er wordt ook wel gesproken van polyethenen met een lage respectievelijk hoge dichtheid. De dichtheid van het I.C.I. polyetheen is namelijk lager, dan die van de produkten verkregen volgens een van de lage-druk processen.

Na de ontdekking in 1933 duurde het tot 1937 voordat polyetheen volgens het I.C.I. proces op semi-technische schaal bereid werd. Dit in verband met het optreden van explosies t.g.v. de sterke exotherme polymerisatiereactie en het werken bij 1000-2000 atfosfeer.

Daarna duurde het tot begin 1956 voor de eerste publikaties over de lage-druk processen verschenen. Deze processen kwamen langzaam op gang vooral door moeilijkheden bij de verwerking van de produkten. In tabel I zijn de reactieomstandigheden en enkele eigenschappen van de produkten voor de verschillende processen weergegeven.

Tabel I

	Hoge-druk polyetheen	Lage-druk polyethenen.		
	I.C.I.	S.O.C.of I.	Ziegler	Phillips.
<u>Bereiding:</u>				
Katalysator	sporen zuurstof	MoO ₃ /Al ₂ O ₃ Ni/act.kool	Al(C ₂ H ₅) ₃ + TiCl ₄	CrO ₃ /SiO ₂ .Al ₂ O ₃
Temperatuur (°C)	200-300	130-260	<70	135
Druk (atm).	1000- 2000	70	<10	35
<u>Eigenschappen:</u>				
Molekuulgewicht:	10.000- 50.000	30.000- 250.000	50.000- 3.000.000	10.000- 150.000
Vertakkingsgraad (CH ₃ /100 C-at.)	2-5	0,2-2	0,3-0,5	<0,15
Dichtheid (g/cm ³)	0,91-0,93	0,94-0,98	0,94-0,96	0,96-0,98
Smeltpunt (°C)	100-120	130	125-135	125-135
Kristalliniteit (%)	40-60	75-95	65-85	>90
Treksterkte (kg/cm ²)	85-250	- -	200-390	270-320
<u>Literatuur:</u>	(3,6)	(7)	(4)	(2,8,9,10)

1.3. Het Phillipsproces.

De eerste publikaties (11,12) over dit proces voor de polymerisatie van α -olefinen tot vaste polymeren handelen voornamelijk over de propenpolymerisatie. Over de etheenpolymerisatie wordt nog betrekkelijk weinig vermeld.

Publikaties van later datum verschaffen ons een beter inzicht in dit proces (2,8,13,14,15).

De gebruikte katalysator bestaat uit chroomoxide op een SiO_2 - Al_2O_3 drager (75-90% silica).

Deze katalysator kan op verschillende manieren bereid worden. De meest geschikte methoden is de drager te impregneren met een oplossing van chroomzuur of chroom bevattende zouten zoals chroomnitraat, ammoniumchromaat of ammoniumbichromaat en te gloeien bij 500 °C. De invloed van de hoeveelheid chroom aanwezig op de katalysator is niet groot, echter blijkt dat bij 2 tot 3 gewichtsprocenten de omzetting maximaal is.

De in de techniek gebruikelijke kraakkatalysator blijkt zeer goed als drager te voldoen en na afloop van de polymerisatie niet sterk vergruisd te zijn.

Als reaktiemedium kunnen koolwaterstoffen gebruikt worden zoals xylenen, benzeen, n-heptaan en iso-octaan. Deze oplosmiddelen moeten echter zeer zuiver en droog zijn.

Het reaktiemedium heeft verschillende functies. Doordat in de vloeistoffase gewerkt wordt, is de warmteoverdracht beter dan indien in de gasfase gewerkt wordt, waardoor de temperatuur gemakkelijker in de hand te houden is. Bovendien voeren deze vloeistoffen het gevormde polymeer van het katalysatoroppervlak af waardoor desactivering door bedekking van het katalysatoroppervlak tegen-gewerkt wordt. Verder dienen ze als solvent voor het te polymeriseren gas en beschermen ze de groeiende polymeerketens voor ketenbrekers.

Voor de continue produktie bij dit proces wordt voornamelijk gebruik gemaakt van doorstroomde tankreactoren.

Hierbij wordt gewerkt met een suspensie van + 0,5 gewichtprocent katalysator in het oplosmiddel bij temperaturen van 130 tot 160 °C en drukken van 18 tot 35 atmosfeer. Een andere methode om te polymeriseren is het gebruik van een reaktor met een vast katalysatorbed. Het vloeibare reaktiemengsel stroomt over dit bed of het oplosmiddel alleen in een olefine atmosfeer al naar de uitvoering gelijk- of tegenstroom.

Het blijkt echter dat indien gewerkt wordt met een reaktor met een vast katalysatorbed, slechts laagmoleculaire produkten verkregen worden en dat dit gebeurt bij temperaturen tussen de 150 en 180 °C. De concentraties van het etheen in het oplosmiddel bedragen 2 tot 4 gewichtsprocenten.

In de regel werkt men niet bij hogere temperaturen, daar een snellere desactivering van de katalysator optreedt.

Voor de co-polymerisatie van etheen met propaan en buteen-1 blijkt dit proces ook geschikt te zijn.

1.4. Doel van het onderzoek.

Het doel van het onderzoek is om via ladingsgewijze proeven, uitgevoerd in autoclaven, te komen tot de bestudering van de continue etheempolymerisatie (Phillipsproces) in een hoge-druk buisreaktor.

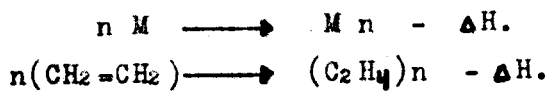
Verder is het de bedoeling deze hoge-druk reaktor, die bestemd was voor het onderzoeken van gas-vloeistofreacties over een vast katalysatorbed, zo goed mogelijk aan te passen aan deze lage-druk polymerisatie van etheen.

Opgemerkt dient nog te worden dat het opdoen van ervaring met deze apparatuur ook een belangrijke faktor is bij het onderzoek.

2. Theoretisch gedeelte.

2.1. Reacties.

Het proces is in principe bruikbaar voor de polymerisatie van olefinen en wel in het bijzonder voor alifatische(α)-olefinen met twee tot vijf C-atomen per molecuul zoals b.v. etheen en propreen. De optredende "over all" reactie kan voor etheen eenvoudig weergegeven worden door:

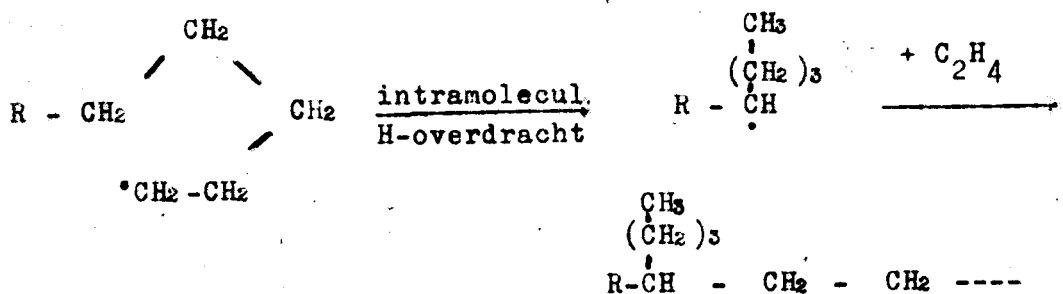
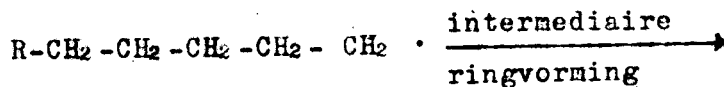


De etheenpolymerisatie blijkt een sterk exotherme reactie te zijn.

Om een inzicht te krijgen van de polymerisatiewarmte worden in onderstaande tabel enige waarden gegeven van enkele monomeren.

Monomeer	Pol.warmte(cal/g)	-ΔH (kcal/mol.)
Etheen	800	22,3
Isobutyleen	228	12,6
Styreen	164	16,4
Methylmetacrylaat	129	13

De reactie voor korte-keten vertakking, uitgedrukt in het aantal methylgroepen per 100 C-atomen, kan voorgesteld worden door het radicaalmechanisme (16):



2.2. Katalysator en reaktiemechanisme.

De katalysator bij dit proces bestaat uit de oxiden van chroom, aluminium en silicium. De $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ combinatie wordt als drager beschouwd en hierop wordt het CrO_3 gebracht. Aanvankelijk werd aangenomen dat het hexavalente Cr op $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ de werkzame combinatie was en dat de gunstigste verhouding voor de drager $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 87 : 13$ bedroeg (2,8).

Onderzoekingen van later datum wijzen erop dat het Cr op de katalysator gedeeltelijk in een valentiestaat kleiner dan zes aanwezig moet zijn n.l. zeer waarschijnlijk voor een gedeelte in de valentiestaat vijf (14,17,22).

De gewichtsverhouding van Al_2O_3 en SiO_2 in de drager is het gunstigste wanneer deze ligt tussen 5 : 95 en 65 : 35.

De beste verhouding blijkt te zijn 25 : 75 (High Alumina kraak-katalysator).

We zien dan ook dat deze drager dezelfde is als de technische kraakkatalysator waarin geen apart aanwezige Al_2O_3 - fase voorkomt en die gerekend kan worden tot de vaste sterke zuren.

De bereiding geschiedt door een berekende hoeveelheid CrO_3 in waterige oplossing op het $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (oppervlakte drager + $400 \text{ m}^2/\text{g}$) te brengen. Daarna wordt de katalysator gedroogd bij 120°C en vervolgens onder doorvoeren van droge lucht gedurende vijf uren geactiveerd bij 500°C in een glazen buis.

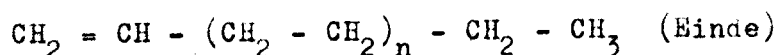
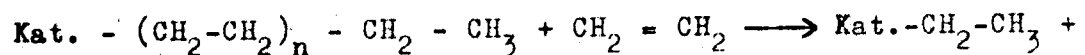
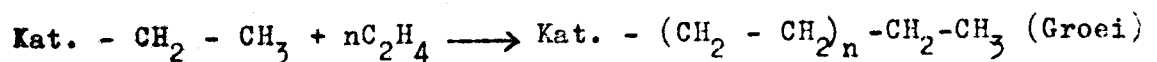
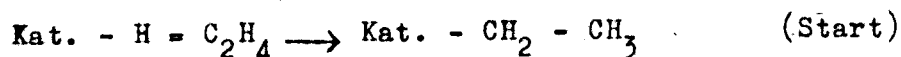
De invloed van de aanwezige hoeveelheid chroom blijkt gering te zijn. De beste resultaten blijken te ontstaan bij de aanwezigheid van twee tot drie gewichtsprocenten.

Als voornaamste katalysatorvergiften kunnen aangemerkt worden, acetyleen, koolmonoxide en verder zuurstof- en zwavelhoudende verbindingen en water. Het is daarom uitermate belangrijk dat met zeer zuivere en droge grondstoffen gewerkt wordt. Het ongunstige effect van zuurstof moet zeer waarschijnlijk gezocht worden in het feit dat zuurstof als ketenbreker kan fungeren. Een grote slijtvastheid van de katalysator is bij de polymerisatie met een vast bed ook een gewenste eigenschap.

Over het mechanisme van de reactie is nog niet veel met zekerheid bekend. Zoals reeds vermeld blijkt het Cr gedeeltelijk in de Cr^{5+} toestand voor te komen in actieve katalysatoren. Zeer waarschijnlijk moet gedacht worden aan een gedeeltelijk analoog mechanisme als bij de Zieglerpolymerisatie (18,22). Hierbij wordt een verbinding gevormd tussen de d-banen van het Ti^{3+} en de π -binding van het etheen, doordat de energieniveaus van π -"antibonding" van C_2H_4 en de bindende d-banen van Ti vrijwel op gelijke hoogte liggen. Door bij Cr^{5+} als liganden Cl^- door O^{--} te vervangen wordt een soortgelijke toestand gecreëerd en blijkt ook Cr een binding met C_2H_4 te kunnen aangaan.

Het probleem is nog hoe men de startende alkylgroep, die bij het Zieglerproces door $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ geleverd wordt, bij deze reactie ontstaan moet denken. Men zou kunnen aannemen dat de sterk zure drager hier nog de rol van H-donor speelt.

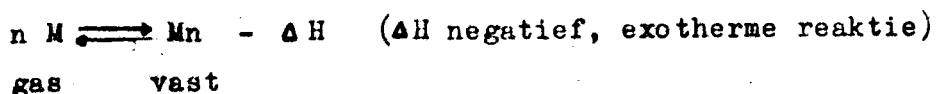
De start, groei en beëindiging van de polymeerketen kan weergegeven worden door (22):



Het door de katalysator geleverde H-atoom wordt bij de beëindiging aan de katalysator of aan een monomeer aangelegd.

2.3. Invloed van de reactieomstandigheden.

Theoretisch kan over de reactieomstandigheden in het algemeen iets gezegd worden door de volgende vergelijking van polymerisatie en depolymerisatie te beschouwen.



Hieruit blijkt dat een lage druk en hoge temperatuur een ongunstige invloed op de polymerisatie uitoefenen, terwijl hoge druk en lage temperatuur een gunstige effect hebben op de polymerisatie.

2.3.1. Invloed van de temperatuur.

Daar het gevormde polymeer aan het katalysatoroppervlak slechts bij temperaturen hoger dan 100 °C goed in het reaktiemedium oplosbaar is en nog beter naarmate de temperatuur hoger is, moet in eerste instantie hiernaar gestreefd worden. Een desactivering van de katalysator door bedekking met het polymeer zou zeer snel aanvangen.

Het blijkt dat bij temperaturen hoger dan 180 °C ook een snellere desactivering optreedt onder invloed van het reaktiemedium. De meest geschikte temperatuur voor de polymerisatie ligt dan ook tussen de 100 en 180 °C. Dit geldt in het bijzonder voor de polymerisatie in een vast bed.

Afgezien van allerlei ongunstige invloeden is een verhoging van de conversie te verwachten naarmate de temperatuur stijgt van 100 naar 180 °C.

2.3.2. Invloed van de druk en doorvoersnelheid van het reaktiemedium.

De druk in het reaktiesysteem blijkt (2) bij waarden tussen de 20 en 50 atmosfeer weinig invloed te hebben op de conversie en polymerisatiegraad.

De druk moet echter op een bepaald peil gehouden worden om de oplosbaarheid van de reaktant te bevorderen en kookverschijnselen in de reaktor uit te sluiten.

Aangezien de katalysator zeer gevoelig is voor verontreinigingen in het reaktiemedium zal een snellere desactivering optreden naarmate de doorvoersnelheid groter wordt.

Een grotere doorvoersnelheid houdt in een kortere verblijftijd van de reaktant in de reaktiezone waardoor een geringere conversie te verwachten is.

2.3.3. Grootte van de katalysatordeeltjes.

Daar de katalyse bij dit proces aan het oppervlak van de katalysatordeeltjes plaats vindt zal het zaak zijn om het transport van de molekulen van en naar het oppervlak zo snel mogelijk te laten gebeuren. Bij de reacties in een geroerde tankreaktor prefereert men dan ook een intensief geroerde suspensie van de katalysator in het oplosmiddel met een deeltjesgrootte van 20 tot 120 micron.

Bij de uitvoering van het proces in een kleine buisreaktor (diameter 2,5 cm), dit impliceert het gebruik van kleine katalysatordeeltjes, kunnen deeltjes van $\frac{1}{2}$ tot 1 mm reeds gevaar opleveren voor verstopping van de reaktor. Vandaar dat men meestal de voorkeur geeft aan grotere deeltjes n.l. van 2 tot 3 mm. Bij het ontwerpen van industriële reaktoren wordt wel als richtlijn gesteld dat de verhouding van de diameter van de kat.-deeltjes en de diameter van de reaktor kleiner dan 1 : 20 moet zijn.(19)

2.4. Bepaling van enkele eigenschappen van polyethen.

2.4.1. Intrinsieke viscositeit als maat voor de polymerisatiegraad.

Een veel gebruikte maat voor de polymerisatiegraad is de intrinsieke viscositeit $[\eta]$ dl/gram.

Deze is als volgt gedefinieerd:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{n - n_0}{n_0} / c = \lim_{c \rightarrow 0} n_{sp} / c.$$

c = concentratie van polymeer in oplosmiddel in g/dl.

n = viscositeit van een oplossing van het polymeer.

n_0 = viscositeit van het oplosmiddel.

$$\frac{n - n_0}{n_0} = \frac{t - t_0}{t_0} = n_{sp} = \text{de specifieke viscositeit.}$$

t en t_0 zijn de uitstroomtijden van oplossing resp. oplosmiddel. Men kan evenwel ook de intrinsieke viscositeit berekenen uit de volgende vergelijking:

$$[\eta] = \frac{n_{sp}}{(1 + k' n_{sp})c}$$

Hierin is k' een konstante afhankelijk van polymeer en oplosmiddel. Voor lage-druk polyethenen in decaline bij 135 °C blijkt $k' = 0,29$ te zijn (2,4).

Bij het onderzoek is van deze formule gebruik gemaakt. De viscositeiten van oplossing en oplosmiddel worden in een ostwald-viscosiemeter bepaald met uitstroomtijden groter dan 100 seconden. De concentratie bij 135 °C is hierbij steeds 0,1 g/100 ml genomen. Als antioxydants wordt bovendien aan 100 ml oplossing 0,1 g fenyl - B - naftylamine toegevoegd.

Wesslau (20) en Francis (21) bepaalden de intrinsieke viscositeit op dezelfde wijze en correleerden deze met het gewicht-gemiddelde molekuulgewicht.

Respectievelijk werd gevonden:

$$[\eta] = 9,76 \cdot 10^{-4} \cdot \bar{M}^{0,63}$$

$$[\eta] = 6,77 \cdot 10^{-4} \cdot \bar{M}^{0,67}$$

Deze vergelijkingen blijken echter alleen goed te voldoen wanneer men meet aan polyethenen met geringe spreiding in het molekuulgewicht en die bovendien van dezelfde herkomst zijn. Vandaar dan ook dat men momenteel de voorkeur geeft aan de intrinsieke viscositeit, bepaald onder standaardcondities, als maat voor de polymerisatiegraad, zonder de laatste te berekenen.

2.4.2. Het smeltpunt.

Het smeltpunt wordt bepaald uit de veranderingen in het uiterlijk van het polyetheen, zoals het afronden van scherpe hoeken en het doorzichtig en vloeibaar worden.

Bij de metingen wordt gebruik gemaakt van een smeltpuntsmicroscoop. Gemeten wordt steeds met een opwarmnelheid van 0,5 tot 1 °C per minuut en als smeltpunt wordt aangehouden de temperatuur waarbij het monster doorzichtig begint te worden.

2.4.3. De dichtheid.

Het bepalen van de dichtheid van polyetheenpoeders door het zweven ervan in een geschikt vloeistofmengsel levert nogal moeilijkheden op, daar het poeder gedeeltelijk gaat zweven, zinken en drijven. De oorzaak is het niet volledig homogeen zijn van het poeder en de lange tijdsduur die het poeder nodig heeft om geheel bevochtigd te worden. De bepalingen worden daarom gedaan in een pyknometer, gedeeltelijk gevuld met polyetheen en vervolgens tot de merkstreep te vullen met alcohol. Ook hierbij wordt nog een geruime tijd voor de bevochtiging genomen. De dichtheid kan dan berekend worden met:

$$d = \frac{a}{V - b/d_{alc.}}$$

V = volume pyknometer

a = gewicht van het polyetheen

d_{alc.} = dichtheid alcohol

b = gewicht van de alcohol.

2.4.4. Het wolkpunt.

Onder het wolkpunt wordt verstaan de temperatuur waarbij zich een vaste fase begint af te scheiden uit een oplossing van 0,1 g polyetheen in 100 ml decaline, wanneer men deze oplossing afkoelt met een snelheid van 0,8 tot 1 °C per minuut. De wolkpunten worden visueel waargenomen door oplossingen met een temperatuur van 120 °C langzaam af te koelen. De temperatuur waarbij troebeling begint op te treden wordt als wolkpunt aangehouden.

3. Praktisch gedeelte.

3.1. Algemene aanpak van het onderzoek.

Alvorens over te gaan tot de continue polymerisatie van etheen werden proeven uitgevoerd in roterende- en in magnetische geroerde autoclaven. Dit werd gedaan om informatie te krijgen over de geschiktheid van de bereide katalysator en de beschikbare oplosmiddelen en verder om een eerste indruk te krijgen van de invloed van temperatuur en druk.

Daar het zeer wenselijk is dat het oplosmiddel en het te polymeriseren gas zeer zuiver en droog zijn werd hier in eerste instantie naar gestreefd.

Als reaktiemedium werden gebruikt benzeen en iso-octaan. Voor gebruik werden deze oplosmiddelen nog gedurende enkele uren in aanwezigheid van Na gekookt en daarna onder doorleiden van N_2 afgedestilleerd om alle sporen water te verdrijven.

Daar het aanvankelijk beschikbare gas slechts uit 95 volume-percent etheen bestond werd een hoge-druk wasvatje geconstrueerd om het te zuiveren. Het zuiveren gebeurde door het gas door dit vaatje te leiden, waarin zich een ammoniakale oplossing van cuprochloride bevond. Hiermee kon het gas gezuiverd worden van C_2H_2 , O_2 en CO . Het gas passeerde hierna een droger waarin zich silicagel en P_2O_5 bevond. Deze combinatie bindt zowel het vocht als eventueel meegenomen NH_3 .

Bij proeven in een later stadium uitgevoerd was deze zuivering niet meer nodig omdat toen zeer zuiver C_2H_4 beschikbaar was, afkomstig van de Staatsmijnen.

De specificatie van dit gas luidt:

O_2 < 10 p.p.m. CO < 10 p.p.m.

H_2O < 10 p.p.m. C_2H_2 < 5 p.p.m.

aceton < 5 p.p.m.

Bij enkele inleidende proeven bestond de drager uit poeder-
vormige kraakkatalysator ($\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 87 : 13$), maar bij
alle volgende proeven werd gebruik gemaakt van getabletteerde
kraakkatalysator ($\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 75 : 25$). Deze laatste be-
stond uit cilindrische pillen met afmetingen van $3,5 \times 3,1$ mm
en het oppervlak was $395 \text{ m}^2/\text{gram}$. (Afkomstig van een specificatie
volgens Ketjen N.V.).

De katalysator werd bereid door de drager te impregneren met
een berekende hoeveelheid van een waterige CrO_3 -oplossing.
Voor het verkrijgen van een katalysator met $\pm 2,5$ gew.% Cr
werd aan 100 gram drager 100 ml van een 0,5M. CrO_3 -oplossing
toegevoegd. Na een half uur roeren werd de niet geabsorbeerde
vloeistoffase op een stoombad afgedampt.

Hierna werd de katalysator in een droogstoof bij 110°C ge-
droogd en vervolgens gedurende 5 uren bij 500°C in een
stroom droge lucht (250 l./l.kat.uur) geactiveerd. Voor ge-
bruik werd de katalysator nogmaals snel opgewarmd. De poeder-
vormige katalysator werd na het activeren meteen in glazen
vaatjes ingesmolten.

Voor overgegaan werd tot de definitieve proeven in de buis-
reaktor, zoals in 3.2.3. beschreven, zijn nog enkele proeven
gedaan waarbij de reaktor van boven naar beneden doorstroomd
werd. Bovendien werd hierbij van een beschikbare gasomloop-
pomp gebruik gemaakt.

Bij deze uitvoeringswijze bleken echter telkens verstoppingen
op te treden in de reaktor. Door een slechte vloeistofverdeling
in de reaktor was het tevens niet mogelijk om een uniforme
reaktortemperatuur en een goede polyetheenafvoer te verkrijgen.
Daarom werd de voorkeur gegeven aan een opwaartse stroom.
De katalysatordeeltjes zijn dan voortdurend omringd met vloeis-
stof, waardoor een betere produktafvoer wordt verkregen.

Bovendien is een betere warmteafvoer te verwachten, wat een meer uniforme temperatuur garandeert.

Van de gasomlooppomp werd bij de definitieve proeven geen gebruik meer gemaakt. Om n.l. een goede afvoer van het produkt te garanderen is het wenselijk dat al het oplosmiddel met opgelost polyetheen uit de afscheider afgetapt wordt bij een temperatuur van 130 °C.

Het bleek nu bij deze proeven dat ondanks de aangebrachte koeling de olie-afscheider van de gasomlooppomp na enkele uren geheel gevuld was met reaktiemedium.

Om storingen in de gastoevoer en moeilijkheden bij het aftappen van het produkt te voorkomen, werd van verder gebruik van de gasomlooppomp afgezien.

3.2. Bereiding van polyetheen.

3.2.1. In roterende autoclaaf.

De proeven zijn uitgevoerd in een autoclaaf met een inhoud van 1 liter.

Fabrikant: Andreas Hofer GmbH, Mülheim-Ruhr.

Nummer : 8614, bouwjaar 1961.

Bij deze proeven werd de hoeveelheid katalysator en de temperatuur gevariëerd.

De autoclaaf werd gevuld met 300 tot 400 ml oplosmiddel en enkele gew.% katalysator, waarna deze werd dichtgeschroefd.

De lucht in de overblijvende ruimte werd verwijderd door enkele malen met stikstof te spoelen. Vervolgens werd het etheen-gas gesuppleerd en wel tot een druk van 40 tot 45 atmosfeer.

Na een opwarmperiode van ongeveer een half uur werd de gewenste temperatuur bereikt en de autoclaaf werd dan gedurende enkele uren bij deze temperatuur geroteerd. Tijdens het opwarmen nam de druk toe maar vanaf een bepaald tijdstip werd een drukdaling waarneembaar tengevolge van het optreden van polymerisatie. Meestal werd 3 uur na het bereiken van de gewenste temperatuur de verwarming stopgezet, de autoclaaf kon dan gedurende de nacht afkoelen.

De hoeveelheid onomgezet etheen werd met een gasmeter gemeten. Het gevormde polymeer en de katalysator werden afgefiltreerd, gewassen met aceton en vervolgens gedroogd. Monsters zuiver polyetheen konden worden verkregen door het onzuivere produkt in een soxhlet-apparaat te extraheren met xyleen. Voor de resultaten wordt verwezen naar de tabellen 2 en 3.

3.2.2. In magnetisch geroerde autoclaaf.

Apparatuur: Een schets van de gebruikte apparatuur wordt gegeven in fig.1. Fabrikant: Andreas Hofer GmbH, Mülheim-Ruhr. Nummer 34825/3, bouwjaar 1962.

De apparatuur bestaat uit een roestvrij stalen autoclaaf met een inhoud van 2 liter.

1 = magnetische roerder.

2 = een regelthermometer, waarmee de autoclaaf op een bepaalde temperatuur kan worden ingesteld.

3 = manometer.

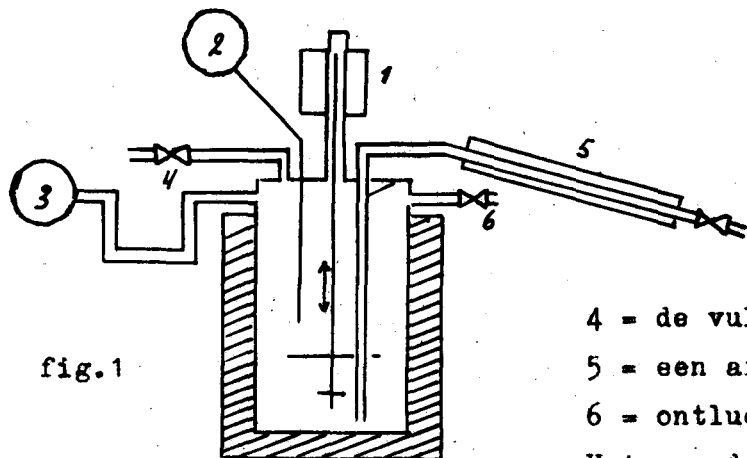


fig.1

4 = de vulleiding.

5 = een aftapleiding.

6 = ontluchting.

Het voordeel van deze uitvoeringsvorm is dat op elk moment tijdens de reactie etheen gesuppleerd kan worden, zodat een bepaalde druk in het systeem gehandhaafd kan blijven.

Uitvoering: In de autoclaaf werd 0,7 liter oplosmiddel en een bekende hoeveelheid katalysator gebracht, waarna weer gespoeld werd met stikstof. Na het spoelen werden de roerder en de verwarming ingeschakeld. Bij het bereiken van de gewenste reactietemperatuur werd het etheen gesuppleerd. De druk werd stapsgewijs verhoogd en wel met 5 atmosfeer per 15 min. totdat de reaktiedruk van 30 of 40 atmosfeer werd bereikt. Er werden proeven gedaan bij 30 en bij 40 atmosfeer. De temperatuur werd hierbij tussen de 110 °C en 150 °C gevariëerd. De proeven werden meestal gestopt 4 uren nadat het etheen de gewenste reaktiedruk had bereikt. Het aftappen van monsters tijdens de reactie was ook bij deze uitvoeringsvorm niet mogelijk, daar tijdens de proeven bleek dat katalysatordeeltjes het naaldventiel van de aftap beschadigden en verstopten. Het gevormde polymeer werd verder op dezelfde wijze behandeld als beschreven in 3.2.1. Voor resultaten zie tabel 4.

3.2.3. In buisreaktor.

Apparatuur: Figuur 2 geeft een schets van de gebruikte apparatuur. Het oplosmiddel wordt in een van peilglas voorzien voorraadvat A bewaard. Met behulp van een hoge-druk plunjerpomp B met regelbare slag kan het verpompt worden. Het etheengas wordt betrokken uit een cilinder. Via de olie-afscheider van de gasomlooppomp C en de flowmeter E, waarmee de hoeveelheid gesuppleerd gas gemeten wordt, kan het etheengas toegevoerd worden. Vloeistof en gas ontmoeten elkaar in de voorverwarmingssectie V1, waar het gas oplost in het oplosmiddel. Voor het samenkomen van vloeistof- en gasleiding is een terugslagklep K aangebracht om te voorkomen dat bij verstoppingen in de reaktor R of in overige delen van de apparatuuraan vloeistofstroom in de gasomlooppomp en in de flowmeter zou komen. Nadat het reaktiemedium de reaktor doorstroomd heeft en dus opgelost polyetheen bevat komt het via de naverwarmingssectie V2 in de afscheider D. Van hieruit kan het via de dippijp door een regelbare naaldafsluiter afgetapt worden in een erlenmeyer. Zowel de reaktor als voor- en naverwarmer en de afscheider worden elektrisch verwarmd. Bij de laatste drie onderdelen is gebruik gemaakt van een verwarmingskabel (Pyrotenax Ltd.). Ook de naaldafsluiter bij de aftap wordt nog verwarmd met een verwarmingslint.

Op de afscheider is een stikstofcilinder aangesloten. Hiermee kan de reaktor gespoeld worden en eventueel een drukcorrectie aangebracht worden.

Het onomgezette gas kan eventueel door de gasomlooppomp via de koeler F en druppelvanger G gerecirculeerd worden.

De reaktortemperatuur wordt in het katalysatorbed gemeten door 2 thermokoppels die zich in de onderste huls bevinden. Het thermokoppel in de bovenste huls geeft de temperatuur aan in de reaktor boven het bed. De temperatuur van V1 en D worden eveneens met thermokoppels gemeten.

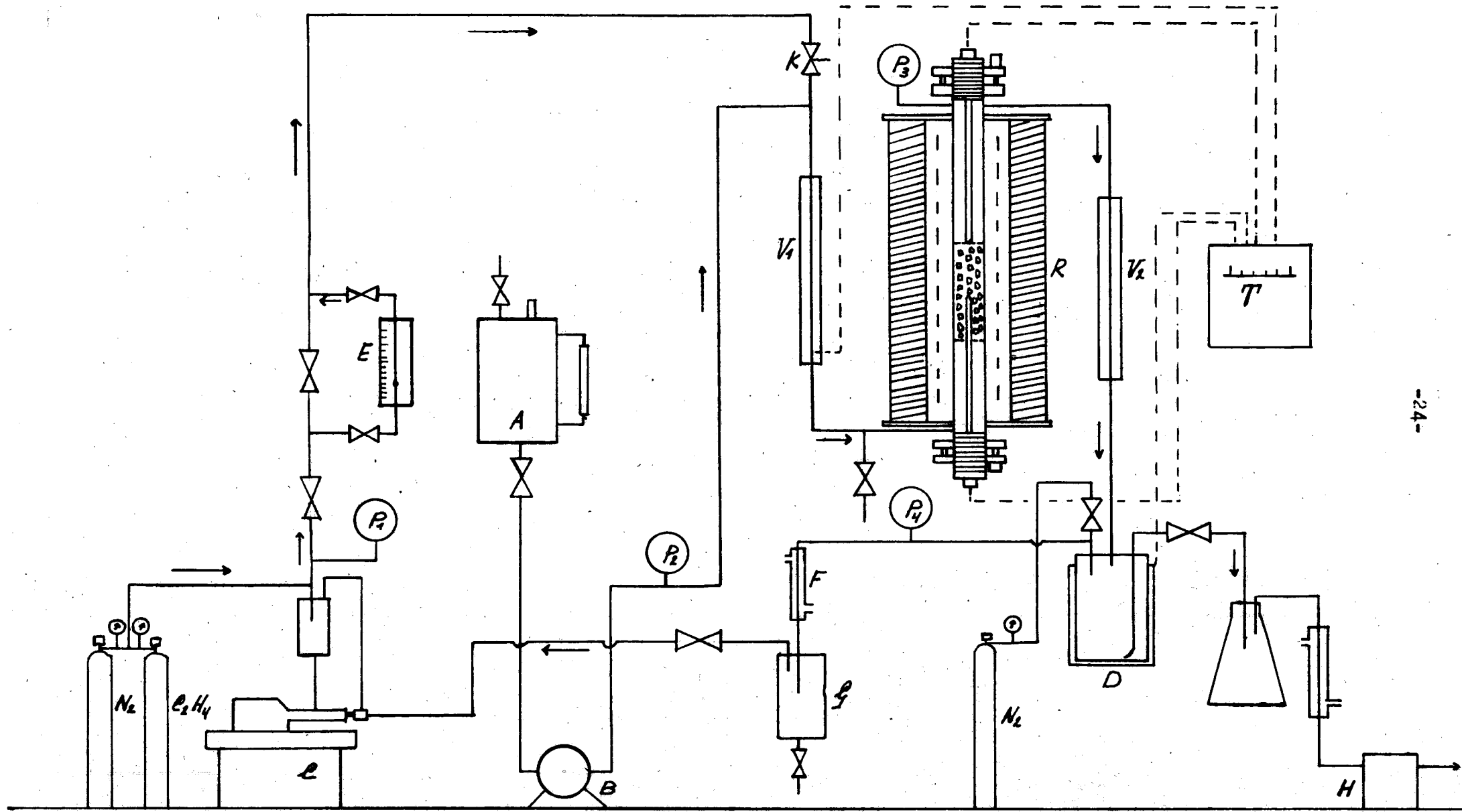


Fig. 2.

De thermokoppels zijn aangesloten op de temperatuur-meter T (Cu-Const.element NIEAF496821 met compensatieschakeling). Bovendien kan met behulp van een stelschroef de reaktor op een bepaalde temperatuur ingesteld worden. Deze stelschroef maakt dan n.l. contact met de reaktor en schakelt via een relais de stroomtoevoer uit. De drukmeter P1 geeft de druk van het etheengas aan voor de flowmeter. Voor het meten van de druk in de rest van het systeem dienen P2, P3 en P4. Het eventueel corrigeren van de druk kan bovendien nog gebeuren met de kraan aangesloten aan de druppelvangervanger.

De totale inhoud van de reaktor is 0,46 liter. Door verplaatsen van het zeefplaatje aan de onderste thermokoppelhuls is ruim 150 cm³ bestemd als katalysatorruimte. De katalysator wordt gebracht tussen twee zeefplaatjes, die aan de onderste en bovenste thermokoppelhuls zijn bevestigd. De totale lengte van de reaktorpijp is 95 cm. en de diameter 2,5 cm. De apparatuur is grotendeels vervaardigd van Cr-Ni-Ti-staal, enkele leidingen echter van roestvrijstaal. (Fabrikant: Andreas Hofer GmbH, Mülheim - Ruhr). Voor de ingebruikname is op het laboratorium de reaktor afgeperst op 650 atmosfeer met water en op 150 atmosfeer met stikstof. De reaktortemperatuur mag maximaal 400 °C bedragen.

Er is nog een leiding geconstrueerd zodanig dat de mogelijkheid bestaat om het reaktiemedium van boven naar beneden door de reaktor te laten stromen.

Met de gasmeter H aangesloten aan de erlenmeyer, waarmee het produkt wordt opgevangen, kan ook de hoeveelheid onomgezet gas worden gemeten.

Uitvoering van de proeven:

Na het inbrengen van de katalysator (150 ml = \pm 100 g) wordt de bovenste flens van de reaktor meteen dichtgeschroefd.

De apparatuur wordt dan zuurstofvrij gemaakt door oppersen met stikstof en daarna langzaam aflaten van de druk tot 1 atmosfeer. Dit gebeurt drie maal. Daarna wordt nogmaals opgeperst met stikstof tot de druk waarbij de reactie uitgevoerd wordt. Vervolgens wordt begonnen met het reaktie-medium in te pompen, waarin de polymerisatie zal plaatsvinden. Inmiddels start ook het opwarmen van het systeem. Door instellen van de naaldafsluiter bij de aftap, kan de gewenste druk in de hand gehouden worden.

De reactie start pas d.w.z. het etheen wordt in de reaktor gevoerd wanneer temperatuur, druk en doorvoersnelheid van het oplosmiddel op de gewenste waarde ingesteld zijn. Om stationaire kondities te krijgen neemt deze inlooperperiode meestal 1 uur of langer in beslag.

Tijdens de proeven wordt ervoor gezorgd dat de afvoer van het reaktiemedium goed geregeld wordt, waardoor het niveau in de afscheider weinig veranderd.

Temperatuur en druk worden tijdens de proeven geregeld gecontroleerd evenals de toevoersnelheid van gas en vloeistof. Na het stopzetten van de reactie, meestal 3 tot 4 uur na de start van de etheeninvoer, wordt het oplosmiddel nog gedurende 1 uur doorgevoerd om zoveel mogelijk polyetheen, dat op het katalysatoroppervlak achtergebleven is als produkt te verkrijgen. Hierna wordt alle vloeistof in de reaktor afgetapt, waarbij tevens de druk afgelaten wordt. De reaktor wordt daarna nog met stikstof gespoeld.

Het polyetheen dat zich als een neerslag in het oplosmiddel bevindt wordt afgefiltreerd, gewassen met aceton en vervolgens bij 50 °C in een vacuümdroogstoof gedroogd. Na drogen van de katalysator bij 100 °C vindt men de hoeveelheid polyetheen die op het oppervlak is achtergebleven uit de toename van het gewicht.

De conversie wordt berekend uit de totale hoeveelheid gevormd polyetheen en de totale hoeveelheid ingevoerd etheen tijdens de proef.

Bij deze proeven wordt onder de invoersnelheid van het etheen verstaan, het aantal grammen etheen dat per liter katalysatorvolume per uur wordt gesuppleerd (g/l kat.uur). Als afkorting wordt hiervoor gebruikt w.h.s.v. (weight hourly space velocity).

De doorvoersnelheid van het oplosmiddel wordt uitgedrukt in l/l kat.uur en afgekort tot l.h.s.v. (liquid hourly space velocity).

De verhouding hiertussen wordt dus uitgedrukt in g/l en stelt de concentratie van het etheen in de reactievloeistof voor.

Met deze reaktor werden bestudeerd:

- a) De invloed van de w.h.s.v. en de l.h.s.v. en de hiermee samenhangende concentratie op de conversie. Zie tabel 5 en grafiek 1.
- b) De invloed van de reaktietemperatuur op de conversie bij constante w.h.s.v. en l.h.s.v. Zie tabel 6 en grafiek 2.
- c) De afname van de activiteit van de katalysator. Zie tabel 8 en grafiek 4.

Voor gas- en vloeistofdoseer zie grafieken 5 en 6.

3.3. Resultaten.

3.3.1. Roterende autoclaaf.

Een overzicht van de met de roterende autoclaaf verkregen resultaten wordt gegeven in onderstaande tabel.

Tabel 2.

Nr.	Temperatuur (°C)	Tijdsduur (uur)	Hoeveenheid kat. (g), (2½ gew.% Cr)	Oplosmiddel	Conversie (%)
1	100	3	10	benzeen	100
2	100	3	10	iso-octaan	100
3	120	3	7	"	80
4	120	4	2	"	20
5	140	3	10	"	100
6	150	3	3	"	40
7	150	3	7	benzeen	87
8	170	3	7	iso-octaan	100
9	170	3	5	benzeen	51
10	200	4	5	iso-octaan	22

De tijdsduur is exclusief opwarm- en afkoeltijden.

De conversie is berekend uit de hoeveelheid onomgezet gas en de hoeveelheid ontstaan polyetheen.

$$\frac{\text{Produkt}}{\text{Produkt} + \text{onomgezet gas}} \times 100\%$$

Van enkele met xyleen omgekristalliseerde produkten zijn de eigenschappen in de volgende tabel weergegeven.

Tabel 3.

Nr.	Smeltpunt (°C)	Wolkpunt* (°C)	Dichtheid (g/cm³)	Intrinsieke viscositeit (dl/g)
2	132	75	0,98	2,92
5	129	72,5	0,98	1,40
8	128,7	72,5	0,98	1,24

(*cloud-point)

Het blijkt duidelijk uit deze proeven dat de bereide katalysator met 2,5 gew.% Cr geschikt is voor de etheenpolymerisatie over een groot temperatuurtraject. De oplosmiddelen benzeen en iso-octaan voldoen zeer goed.

Proeven uitgevoerd met 1 g katalysator en minder leverden vrijwel geen resultaat op, zelfs niet na 2 dagen roteren.

De oorzaak moet gezocht worden in sporen verontreinigingen in het oplosmiddel, die de actieve centra van de katalysator gedeeltelijk vernietigen.

Algemeen kan geconcludeerd worden dat het polyetheen bereid bij lagere temperaturen een hogere polymerisatiegraad heeft.

3.3.2. Magnetisch geroerde autoclaaf.

De reactie-omstandigheden en de opbrengst zijn in onderstaande tabel weergegeven.

Tabel 4.

Nr.	Temperatuur (°C)	Druk (ata)	Tijdsduur (uur)	Opbrengst (g)
1	110	30	4	13
2	110	40	4	15
3	130	30	4	9
4	130	40	4	12
5	150	30	4	15
6	150	40	4	19

Bij alle proeven bedroeg de hoeveelheid katalysator 10 g (2,5 gew.% Cr). De katalysator werd in getabletteerde vorm gebruikt. Als reaktiemedium is bij de proeven 1 t/m 3 benzeen en bij de proeven 4 t/m 6 iso-octaan gebruikt.

De geringe opbrengsten zijn te wijten aan de slechte suspensie van de katalysatordeeltjes in het oplosmiddel.

De invloed van de druk en de temperatuur is gezien de opbrengsten gering.

3.3.3. Buisreaktor.

In onderstaande tabel zijn de reactieomstandigheden en de resultaten weergegeven van de proeven, waarbij de invoersnelheid van het etheen, de doorvoersnelheid van het iso-octaan en de concentratie van het etheen in het iso-octaan gevarieerd werden.

Tabel 5

Nr.	Temp. (°C)	Druk (ata)	w.h.s.v. (g/l kat.uur)	l.h.s.v. (l/l kat.uur)	Concentratie (g/l)	Conversie (%)
A1	140	41	277	5,3	52	40
A2	140	41	106	5,3	20	50
A3	140	41	145	5,3	27,4	42,5
A4	140	42	254	7,9	33,4	37
A5	140	42	285	7,5	38	37
A6	140	40	191	7,1	27	39
A7	140	40	210	10	21	32
A8	140	40	333	10	33,3	31

De resultaten zijn weergegeven in grafiek 1. Hieruit blijkt dat de conversie afneemt bij gelijkblijvende concentratie van het etheen in het iso-octaan, als de l.h.s.v. vergroot wordt. De oorzaak hiervan is zowel de kleinere verblijftijd als de grotere hoeveelheid vloeistof die over de katalysator geleid wordt. Uit levensduurproeven aan de katalysator vindt Davidse (2) dat de desactivering van de katalysator toeneemt als de l.h.s.v. verhoogd wordt en bovendien blijkt dat de afzetting van polyetheen op de katalysator niet evenredig is met de tijd, maar dat dit in het begin van de proef plaats vindt.

Een bepaald gedeelte van het katalysatoroppervlak neemt dan al snel aan de verdere reactie niet deel. Als de w.h.s.v. groot is, zal dit eerder gebeurd zijn dan bij lage snelheden; de gemiddelde conversie bepaald over een zekere tijd, bij deze proeven 3 tot 4 uur, zal dan ook bij hoge w.h.s.v. relatief lager zijn dan bij lage snelheid. De afname van de conversie bij konstante l.h.s.v. en toenemende w.h.s.v., d.w.z. toenemende concentratie van het etheen in het oplosmiddel, moet dan ook

aan de snellere bedekking van het katalysatoroppervlak, in het begin van de proef, toegeschreven worden.

Tabel 6

Reaktieomstandigheden en resultaten van de proeven waarbij de temperatuur gevarieerd werd.

Nr.	Temp. (°C)	Druk (ata)	w.h.s.v. (g/l kat.uur)	l.h.s.v. (l/l kat.uur)	Concentratie (g/l)	Conversie (%)
B1	105	40	226	6	38	44
B2	130	40	226	6	38	60
B3	145	40	226	6	38	74,5
B4	160	40	226	6	38	76
B5	185	40	226	6	38	57

Enkele eigenschappen van de verkregen produkten zijn in de volgende tabel weergegeven.

Tabel 7

Monster	B1	B2	B3	B4	B5
Intrinsieke viscositeit (dl/g)	1,14	0,81	0,68	0,65	0,48
Smeltpunt (°C)	128,5	129	127	127	127
Dichtheid (g/cm ³)	0,96	0,96	0,96	0,96	0,96
Wolkpunt (°C)	72,5	71	72	70	70

Uit grafiek 2, waarin de invloed van de reaktietemperatuur op de conversie is weergegeven, blijkt dat de conversie een maximum vertoont bij 150 °C.

De afname van de conversie bij lagere temperatuur is zeer waarschijnlijk een gevolg van:

- a) Kleinere reaktiesnelheid, waardoor de verblijftijd van het etheen in de reaktor te kort is geweest.
- b) Het gedeeltelijk bedekken van het katalysatoroppervlak door polyetheen, waardoor een gedeelte hiervan niet meer aan de reaktie deelneemt. Dit is het gevolg van het feit dat het polyetheen niet meer behoorlijk van de katalysator afgevoerd wordt, daar bij lagere temperaturen het molekulgewicht toeneemt, terwijl de oplosbaarheid van het produkt in de reaktievloeistof afneemt.

De oorzaak van de afname van de conversie bij hogere temperaturen moet gezocht worden in een snellere desactivering van de katalysator en een snellere afbraak van het reactiemechanisme. Verder blijkt uit de bepaling van enkele eigenschappen, dat de polymerisatiegraad afneemt naarmate de reaktietemperatuur hoger wordt. Zie grafiek 3.

Tabel 8.

Reactieomstandigheden en resultaten van de proef waarbij de afname van katalysatoractiviteit werd bestudeerd.

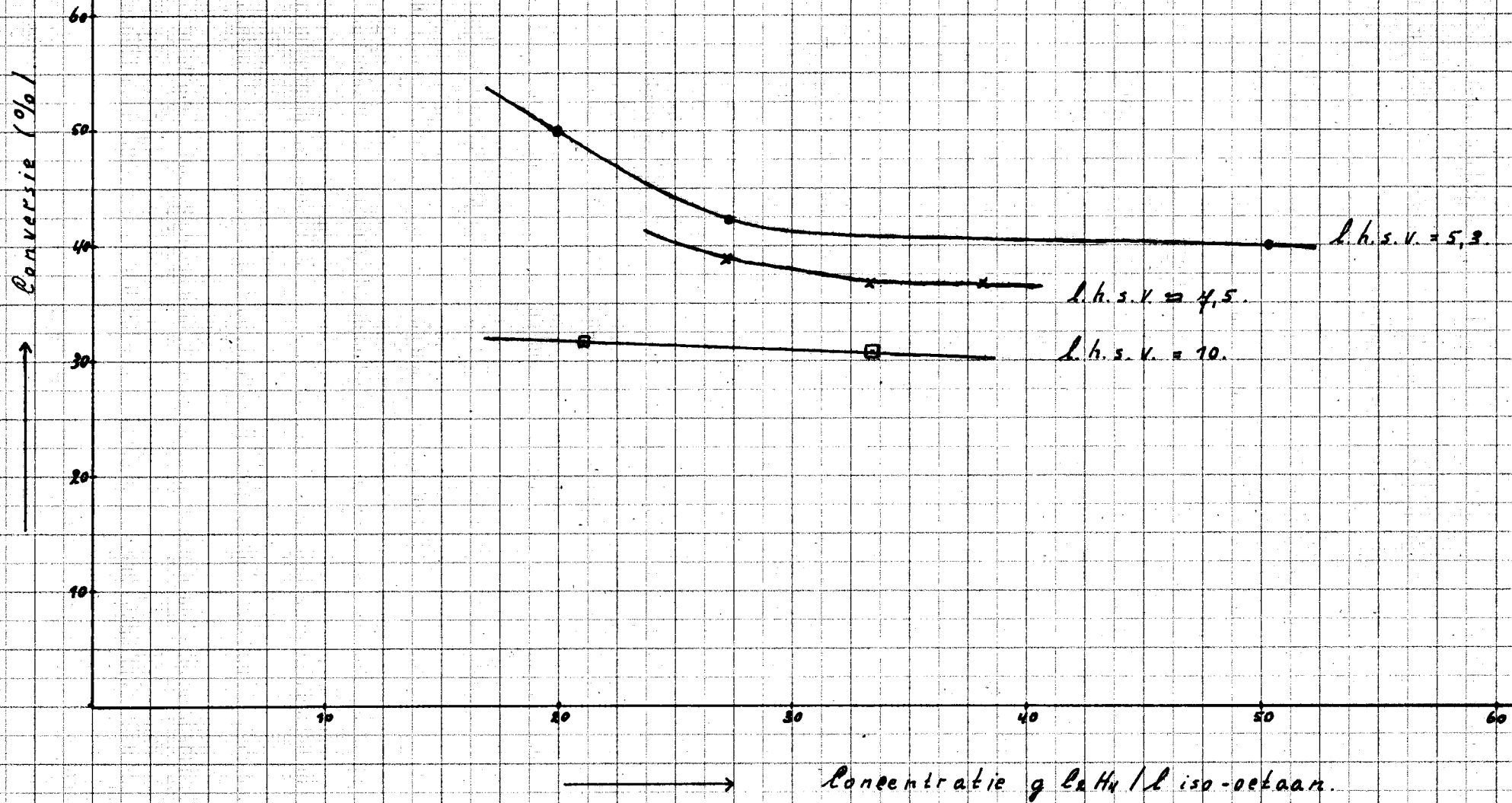
Tijd (uur)	Temp. (°C)	Druk (ata)	w.h.s.v. (g/l kat.uur)	l.h.s.v. (l/l kat.uur)	concentratie (g/l)	conversie (%)
2	135	40	226	7,6	38	28
4	135	40	226	7,6	38	37
6	135	40	226	7,6	38	20
8	135	40	226	7,6	38	22
*	135	40	226	7,6	38	geen

*volgende dag

Bij berekening van de conversie is hier geen rekening gehouden met de hoeveelheid produkt die op de katalysator achtergebleven is. Deze bedraagt 5,5% over de gehele proef.

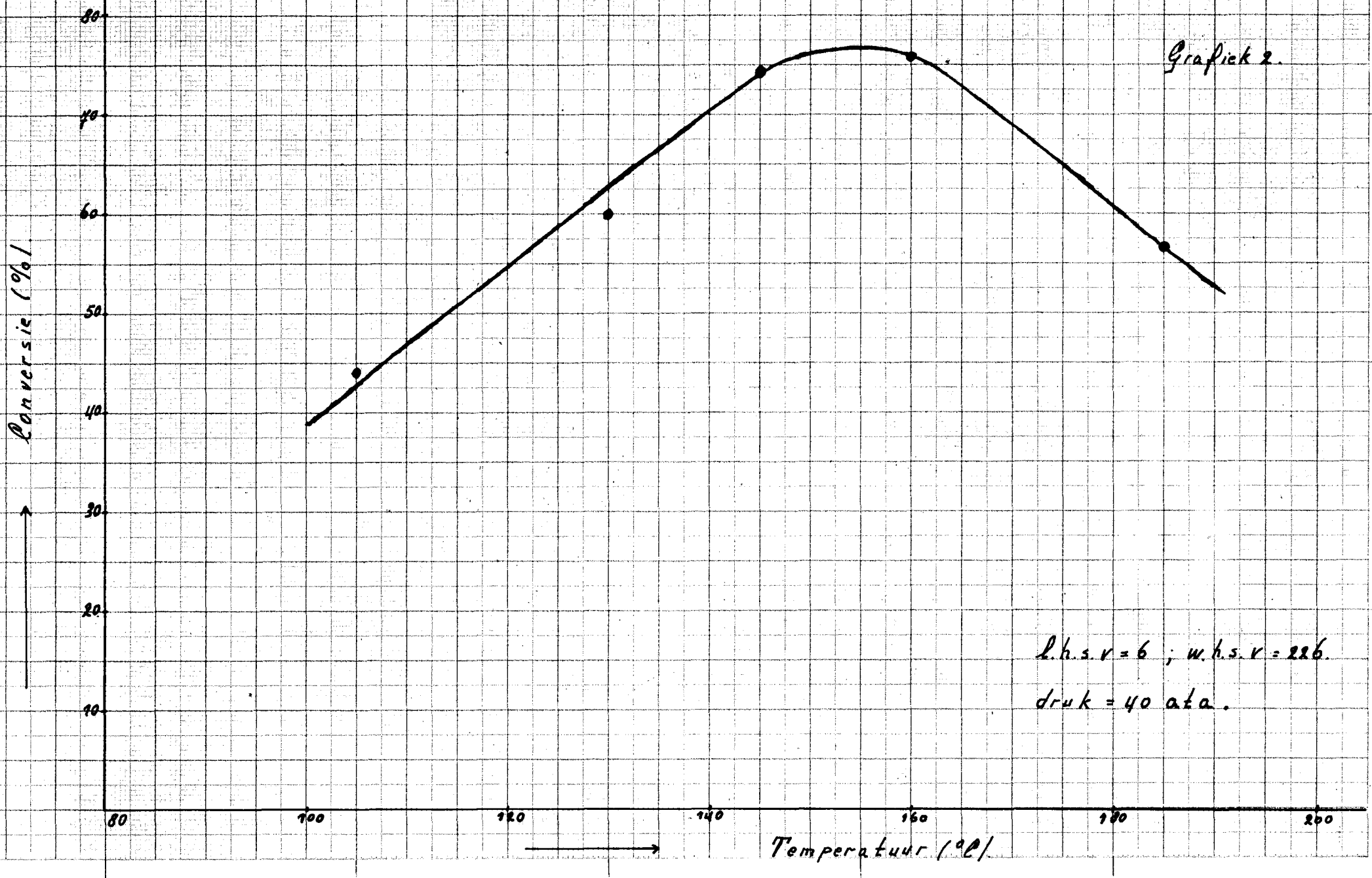
In grafiek 4 is het verband weergegeven tussen de tijd en de conversie. Dat de conversie over de eerste twee uren zo laag ligt, is het gevolg van het feit dat het enige tijd duurt voor het eerste produkt in de afscheider komt. Een duidelijke afname van de conversie is na verloop van tijd te konstateren. Na het voortzetten van de proef op de volgende dag vindt geen omzetting meer plaats. Mede gezien de resultaten van Davidse (2) moet de afname van de activiteit van de katalysator veroorzaakt worden door onzuiverheden in het oplosmiddel en eventueel in het etheengas. Zelfs hoeveelheden van enige delen per miljoen of nog kleiner zijn in staat de activiteit van de katalysator nadelig te beïnvloeden.

Grafiek 1.



Conversie (%)

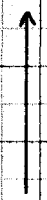
Grafiek 2.



l.h.s.v = 6 ; w.h.s.v = 226.
druk = 40 ata.

Grafiek 3

Intrinsieke viscositeit (dl/g)



1,2
1
0,8
0,6
0,4
0,2

100

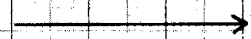
120

140

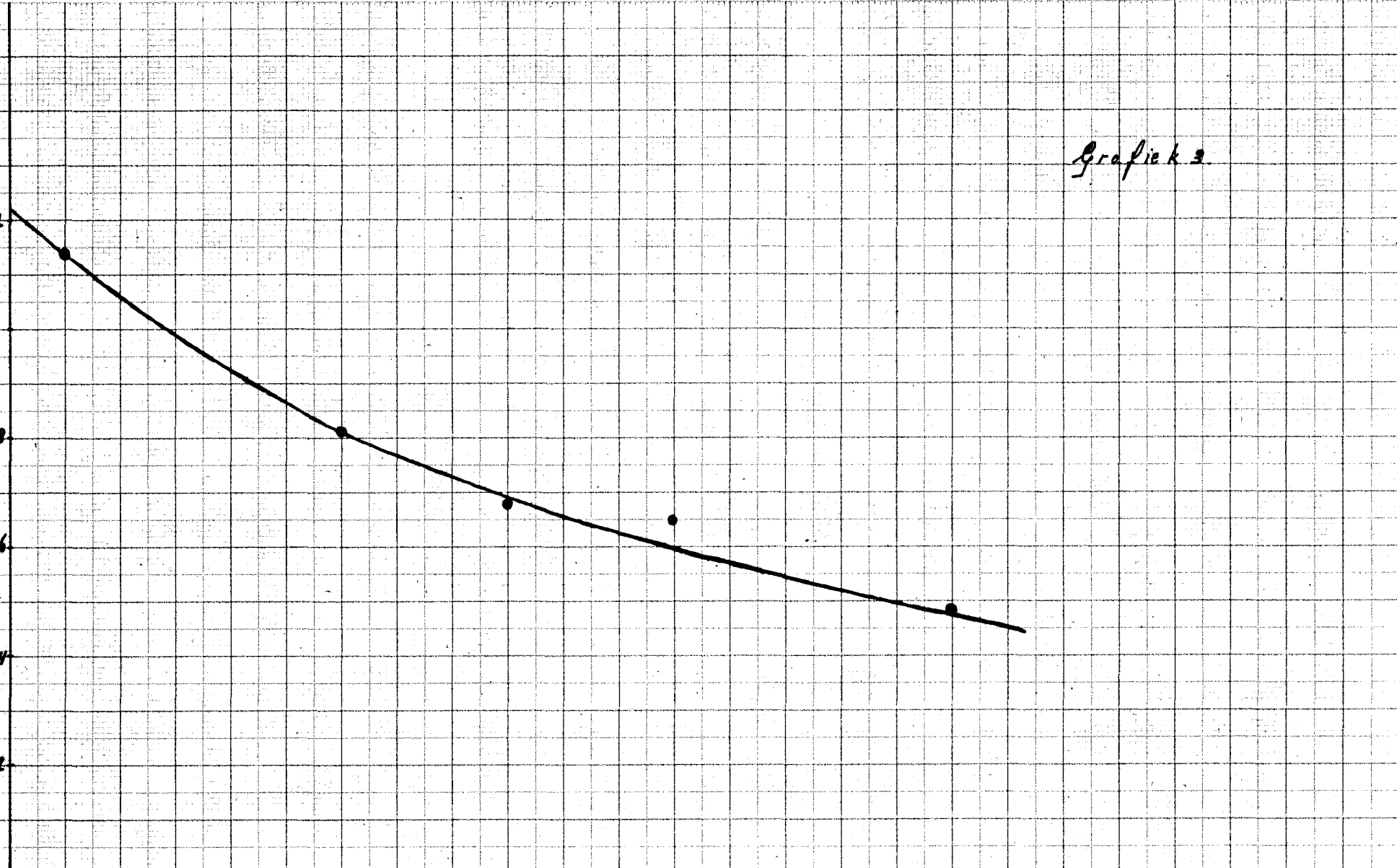
160

180

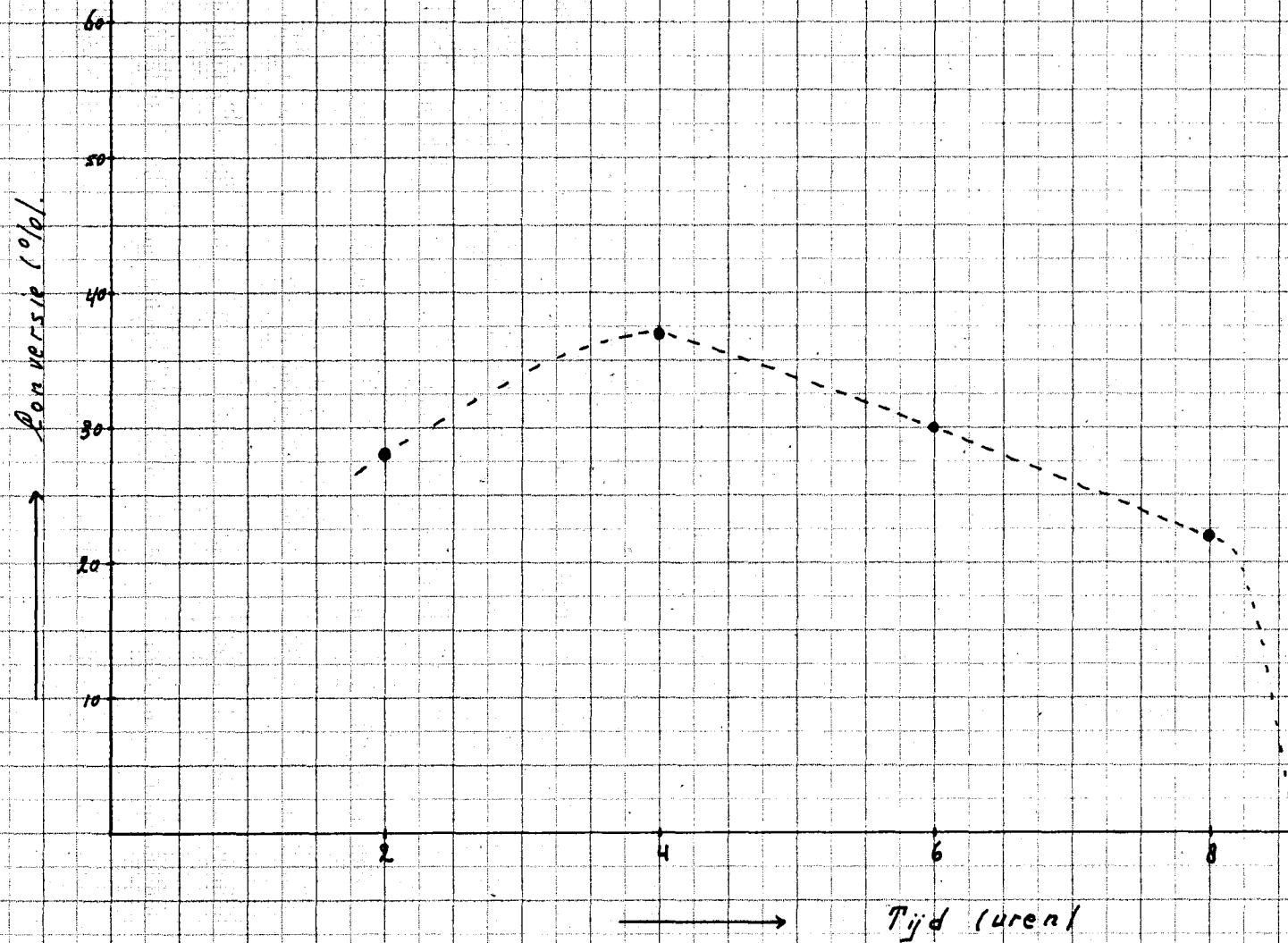
200



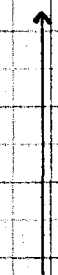
Temperatuur (°C)



Grafiek 4



Stand Flowmeter

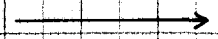


15
10
5

50

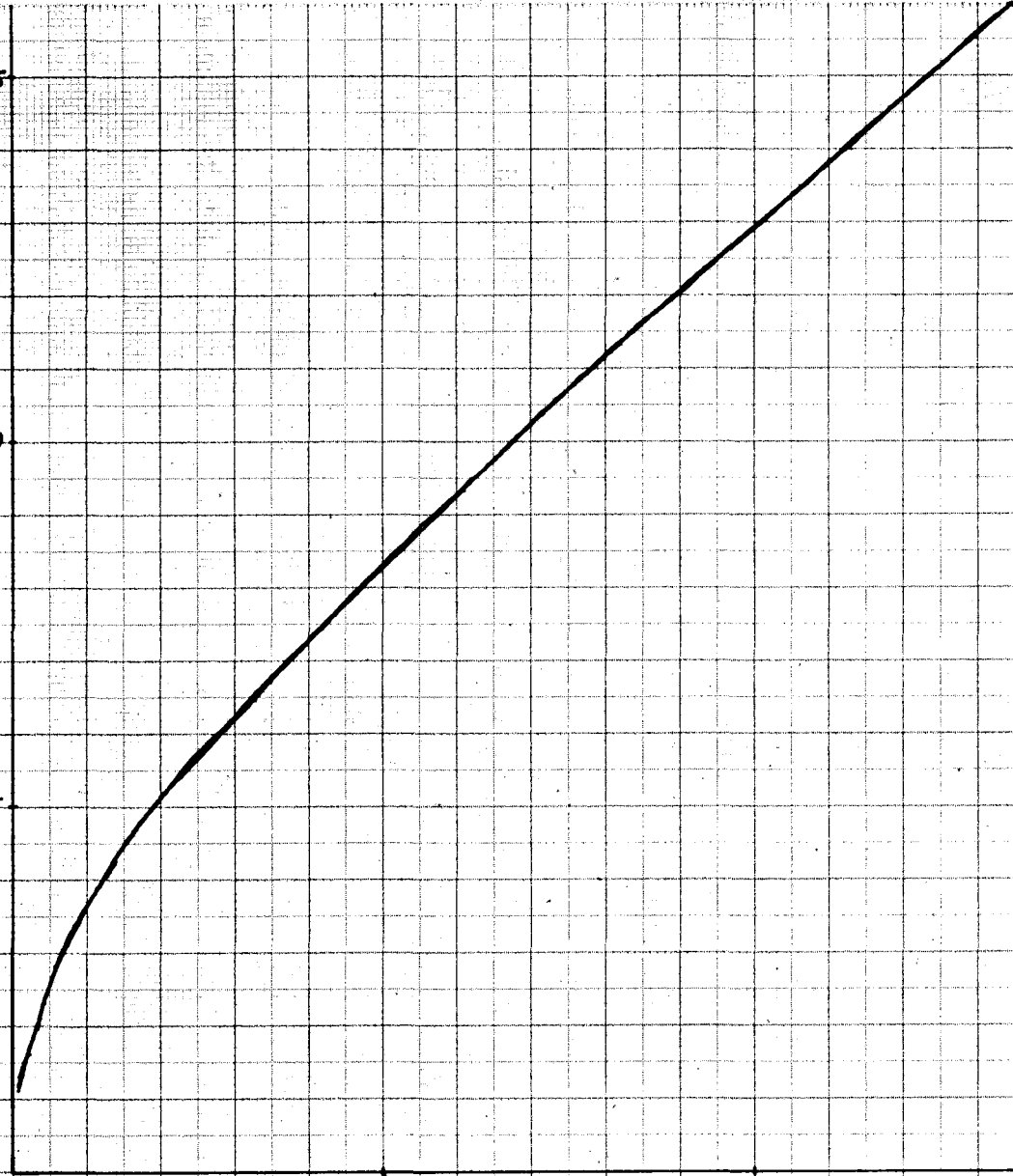
100

150



Normaalkiters H_2 per uur bij 40 ato, 20°C

Grafiek 5.



Grafiek 6

Stand Plunjer pomp

2

3

10

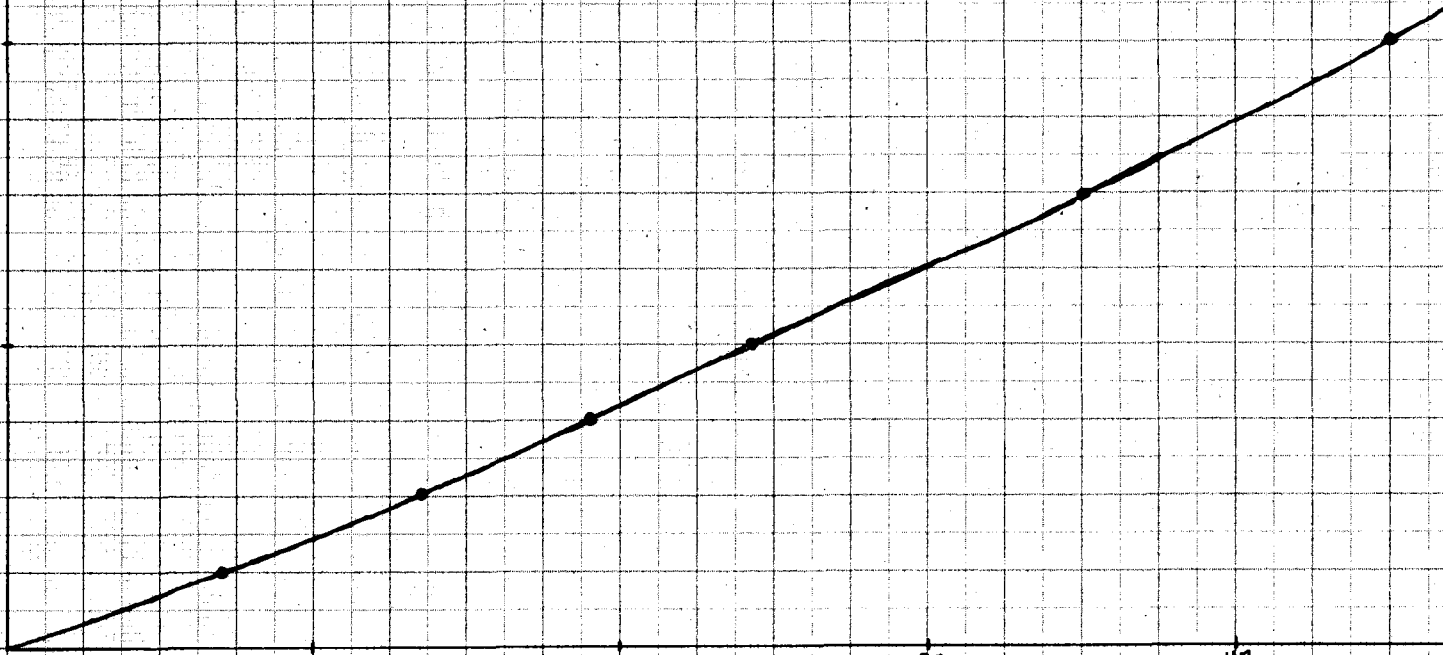
20

30

40

50

Aantal ml per minuut



4. Conclusies:

Uit de verkregen resultaten zijn de volgende conclusies te trekken.

- 1) De bereiding van polyetheen in een doorstroomde tankreaktor is, gezien de resultaten van de proeven in de autoclaven uitgevoerd, goed uitvoerbaar tussen de 100 en 180 °C en bij drukken van 20 tot 50 atmosfeer met een suspensie van $\text{CrO}_3/\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (2,5 gew.% Cr) in iso-octaan of benzeen.
- 2) Een goede suspensie van de katalysator in het reaktiemedium is zeer gewenst.
- 3) Bij de uitvoering in de buisreaktor is een opwaartse stroom van het reaktiemedium te verkiezen boven een stroom van boven naar beneden door het katalysatorbed.
- 4) Bij de continue uitvoering in de buisreaktor neemt de conversie af bij een toenemende invoersnelheid van het etheen en gelijktijdig toenemende doorvoersnelheid van het oplosmiddel. De conversie neemt eveneens af bij toenemende w.h.s.v. en een konstante l.h.s.v.
- 5) Bij konstante w.h.s.v. en l.h.s.v. blijkt de conversie maximaal te zijn bij ongeveer 150 °C.
- 6) De invloed van de reaktietemperatuur op de polymerisatiegraad is vrij groot.
- 7) De katalysatoractiviteit neemt zeer snel af onder invloed van het oplosmiddel en wel des te sneller naarmate de temperatuur hoger is.

Suggesties voor verder onderzoek.

- 1) Verdere optimalisering van het proces in de buisreaktor.
- 2) Het aanbrengen van een peilglas en bodemaftap aan de afscheider.
- 3) Aansluiting van een buffervat aan de afscheider om fluctuaties in de druk beter op te vangen.
- 4) Aanbrengen van filters op de plaats waar het reaktiemedium de reaktor verlaat en voor de regelkraan van de aftap.
(2, 3, 4, mede om een meer stationaire uitvoering bij de continue uitvoeringswijze mogelijk te maken).
- 5) Regeneratie van de katalysator in situ.
- 6) Polymerisatie van propeen eventueel copolymerisatie van etheen met propeen met de gebruikte katalysator.

6. Literatuurlijst.

- 1) E.W. Fawcett en R.O. Gibson. J.Chem.Soc. (1934), 386.
- 2) P.D. Davidse. Proefschrift Delft 1959.
- 3) A.Renfrew en P. Morgan. Polyethene, Iliffe and Sons, Ltd., London, 1957.
- 4) F.J.M. Nieuwenhuis. Proefschrift Delft 1958.
- 5) P. Morgan. Plastics Progress (1961), 19.
- 6) S.L. Aggerwal en O.J. Sweating. Chemical Rev. 57, (1957), 665.
- 7) E.F. Peters; A.Zletz en B.L. Evering. Ind.Eng.Chem. 49, (1957), 1879.
- 8) A.Clark, J.P. Hogan en R.L. Banks. Ind.Eng.Chem. 48, (1956), 1152.
- 9) R.Vernon Jones en P.J. Boeke. Ind.Eng.Chem. 48, (1956), 1155.
- 10) D.C. Smith. Ind.Eng.Chem. 48, (1956), 1161.
- 11) Phillips Petroleum Company. Belg.535082, 22 jan.1955.
- 12) Phillips Petroleum Company. Belg.530617, 24 jan.1955.
- 13) Red. Petroleum Refiner 38, (1959), 290.
- 14) N.V. de Bataafsche Petr. Maatschappij. Brit.843750, 10 aug.1960.
- 15) N.V. de Bataafsche Petr. Maatschappij. Brit.843424, 4 aug.1960.
- 16) P.J. Flory. Principles of Pol.Chem.(1953), 260.
- 17) N.G. Gaylord. Resins-Rubbers-Plastics (1960),289.
- 18) Prof.Dr. G.C.A. Schuit. College Katalyse T.H. Eindhoven .
- 19) P.H. Beneken, Genaamd Kolmer. Proefschrift Delft 1958.
- 20) H. Wesslau. Makromol.Chemie 20, (1956) 111.
- 21) P.S. Francis. J.A.C.S. 79, (1957) 5091.
- 22) J. Habeshaw en T. Hill. Proceedings of the Third International Congress of Catalysis, Amsterdam, 1964.
(Preprints) I. 64 blz. 1-15.