



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

210127

(11)

(B1)

/22/ Prihlášené 10 08 79
/21/ /PV 5479-79/

(51) Int. Cl.³
C 08 F 10/06
C 08 F 2/06

(40) Zverejnené 30 04 81

(45) Vydané 15 07 82

(75)

Autor vynálezu

NOVANSKÝ JOZEF doc. ing. CSc., MORÁVEK ŠTEFAN ing. CSc.,
ŽIDEK ZDENO ing. CSc. a ŠIMKO KAROL ing., BRATISLAVA

(54) Spôsob polymerizácie propylénu alebo zmesi propylénu a etylénu v hexánových koncentrátoch

Vynález spadá do odboru spracovania monomérov. Postupuje sa tým spôsobom, že alebo zmes propylénu alebo zmes propylénu a etylénu prebieha v rozpúšťadle s obsahom 60 až 85 % hmotnostných n-hexánu, 0,1 až 20 % hmotnostných cyklických uhľovodíkov a ďalšími zložkami rozpúšťadla sú alkány a to najmä 2- a 3-metylpentány, pričom obsah aromatických a nenasýtených uhľovodíkov v rozpúšťadle sú stopy až 1 % hmotnostné a obsah síry sú stopy až 20 ppm.

Vynález sa týka polymerizácie propylénu v hexánových koncentrátoch.

V súčasnej dobe sa pri polymerizácii monoolefinov kladú vysoké nároky na kvalitu používaného rozpúšťadla. Všeobecne sa používa obsah n-hexánu nad 85 % objem., maximálny obsah benzénu 0,1 % objem., obsah síry do 10 ppm a jódové číslo do 0,05. Vysokokonzentrovateľný n-hexán sa získava z de-aromatizovaných uhľovodíkových frakcií destilačne na účinných frakcionáčnych kolonách alebo adsorpčnými procesmi na molekulových sitách.

Podstatou spôsobu polymerizácie propylénu alebo kopolymerizácie propylénu a etylénu v hexánových koncentrátoch podľa vynálezu spočíva v tom, že prebieha v rozpúšťadle s obsahom 60 až 85 % hmotnostných n-hexánu, 0,1 až 20 % hmotnostných cyklických uhľovodíkov, pričom obsah aromatických a nenasýtených uhľovodíkov v rozpúšťadle sú stopy až 1 % hmotnostné a obsah síry sú stopy až 20 ppm. Ďalšími zložkami rozpúšťadla sú alkány, a to najmä 2- a 3-metyl-pentány.

Výhodou spôsobu podľa vynálezu je skutočnosť, že je možné rozšíriť paletu používaných rozpúšťadiel získavaných extrakčnými, absorpčnými alebo hydrogenačnými postupmi a postupne znížiť výrobné náklady pri polymerizáciách.

Na posúdenie vplyvu koncentrácie n-hexánu v rozpúšťadle boli uskutočnené polymerizačné testy v prítomnosti dvoch rozpúšťadiel s obsahom n-hexánu 65,9 % hm. a 70,51 percent hm. a štandardného rozpúšťadla bežne používaného v priemyselnej prevádzke obsahujúceho 86,4 % hm. n-hexánu.

P r í k l a d 1

Ako rozpúšťadlo pri polymerizácii propylénu v autokláve pri teplote 70 °C a pri celkovom konštantnom pretlaku 880 kPa bol použitý hexánový koncentrát, získaný destiláciou odaromatizovaného priamodestilátového benzénového rezu z rozmaškinskej ropy. Jeho zloženie je uvedené v tabuľke 1.

Tabuľka 1

Obsah uhľovodíkov v rozpúšťadle

Uhľovodík	% hm./
2-metyl-pentán	3,36
3-metyl-pentán	14,31
n-hexán	70,51
metylcyklopentán	11,80
benzén	0,62

Polymerizoval sa čistý propylén bez prídavku vodíka. Doba polymerizácie bola 120 min. Dvojzložkový katalytický systém $TiCl_3$ + dietylaluminiumchlorid sa pripravil miešaním komponentov v molárnom pomere 1:1,05.

Množstvo testovaného rozpúšťadla vysušeného pred nadávkovaním do autoklávu striptovaním s N_2 bolo 340 g, koncentrácia $TiCl_3$ v rozpúšťadle bola 0,05 % hm. Polymerizácia bola terminovaná metanom a polymér sa izoloval filtráciou. Výsledky polymerizačného testu sú uvedené v tabuľke 2.

Tabuľka 2

Výsledky polymerizačného testu

aktivita g polypropylénu g kat./hod.	218
---	-----

izotaktický podiel % hm.	93,3
sypná hmotnosť izotaktického polyméru kg/l	0,32

P r í k l a d 2

Ako rozpúšťadlo pri polymerizácii propylénu bol použitý hexánový koncentrát získaný destiláciou reformovaného rezu, následne de-aromatizovaného, ktorého zloženie je uvedené v tabuľke 3.

Tabuľka 3

Obsah uhľovodíkov v rozpúšťadle

Uhľovodík	% hm./
2-metyl-pentán	6,67
3-metyl-pentán	21,24
n-hexán	65,40
metylcyklopentán	6,12
benzén	0,06

Podmienky polymerizačného testu boli rovnaké ako v príklade 1. Výsledky sú uvedené v tabuľke 4.

Tabuľka 4

Výsledky polymerizačného testu

aktivita g polypropylénu g kat./hod.	226
izotaktický podiel % hm.	93,1
sypná váha izotaktického polyméru kg/l	0,32

Na porovnanie uvádzame chemické zloženie štandardného rozpúšťadla používaného v priemyselnom merítke a výsledky polymerizačného testu pri jeho použití /tabuľka 5 a 6/.

Tabuľka 5

Obsah uhľovodíkov v štandardnom rozpúšťadle.

Uhľovodík	% hm./
2-metyl-pentán+2,3-dimetylbután	0,51
3-metyl-pentán	3,40
n-hexán	86,42
metylcyklopentán	9,64
benzén	0,03

Tabuľka 6

Výsledky polymerizačného testu

aktivita g polypropylénu g kat./hod.	231
izotaktický podiel % hm.	89,6
sypná hmotnosť izotaktického polyméru kg/l	0,31

Namerané výsledky ukazujú, že hexánové koncentráty s nižším obsahom n-hexánu a relatívne vysokým obsahom metylpentánov poskytnú pri polymerizácii výsledky zrovnateľné so štandardom a sú vhodné ako rozpúšťadlá pri polymerizácii olefinov.

Prítomnosť izoalkánov, najmä 2-metyl-pentánu a 3-metyl-pentánu neovplyvňuje polymerizačný proces. Podobne obsah cyklov, cyklohexánu a metylcyklopentánu, v koncentráciách nižších ako 15 % hm. nemá podstatný vplyv na aktivitu katalytického systému ani na stereoreguláciu polyméru.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob polymerizácie propylénu alebo zmesi propylénu a etylénu v hexánových koncentrátoch za prítomnosti katalytickej sústavy, obsahujúcej organokovové zlúčeniny a zlúčeniny IV. a VIII. skupiny periodickej sústavy prvkov vyznačujúci sa tým, že polymerizácia v rozpúšťadle s obsahom 60

až 85 % hmotnostných n-hexánu, 0,1 - 20 % hmotnostných cyklanických uhľovodíkov, pričom obsah aromatických a nenasýtených uhľovodíkov v rozpúšťadle sú stopy až 1 % hmotnostné, obsah síry sú stopy až 20 ppm a ďalšími zložkami rozpúšťadla sú alkány, najmä 2- a 3-metylpentány.