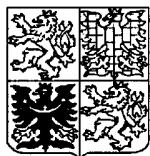


PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

287 097

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: 1991 - 2679

(22) Přihlášeno: 30.08.1991

(30) Právo přednosti:
31.08.1990 FR 1990/9011059

(40) Zveřejněno: 18.03.1992
(Věstník č. 3/1992)

(47) Uděleno: 11.07.2000

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: 13.09.2000
(Věstník č. 9/2000)

(13) Druh dokumentu: B6

(51) Int. Cl.⁷:
C 08 F 10/00
C 08 F 2/34
C 08 F 4/24

(73) Majitel patentu:

BP CHEMICALS LIMITED, London, GB;

(72) Původce vynálezu:

Havas Laszlo, Martigues, FR;

Lalanne-Magne Claudine, Lavera, FR;

(74) Zástupce:

Čermák Karel dr. advokát, Národní 32, Praha 1,
11000;

(54) Název vynálezu:

Kontinuální způsob polymerace alfa-olefinu

(57) Anotace:

Kontinuální způsob polymerace alfa-olefinu, majícího od 2 do 12 atomů uhlíku, který se provádí v reaktoru pro polymeraci v plynné fázi tak, že se plynná reakční směs, obsahující alfa-olefin, který má být polymerován, uvádí do kontaktu s tepelně aktivovaným katalyzátorem na bázi oxidu chromu, v němž je alespoň část chromu v šestimocném stavu, na granulárním nosiči. Při tomto způsobu se do polymeračního reaktoru alfa-olefin a katalyzátor zavádí konstantní rychlostí.

CZ 287097 B6

Kontinuální způsob polymerace alfa-olefinu

Oblast techniky

5

Předložený vynález se týká kontinuálního způsobu polymerace alfa-olefinu, prováděného v reaktoru pro polymeraci v plynné fázi, do něhož se uvádí alfa-olefin a katalyzátor na bázi oxidu chromu.

10

Dosavadní stav techniky

Je známá kontinuální polymerace jednoho nebo více alfa-olefinů, jako například ethylenu v plynné fázi, v reaktoru s fluidním a/nebo mechanicky míchaným ložem, za přítomnosti tepelně aktivovaného katalyzátoru na bázi oxidu chromu spojeného na granulárním nosiči. Částice polymeru, které se vytvářejí, jsou udržovány ve fluidním a/nebo míchaném stavu v plynné reakční směsi, obsahující alfa-olefin nebo alfa-olefiny, které jsou přiváděny do reaktoru. Katalyzátor se do reaktoru zavádí kontinuálně nebo přerušovaně, přičemž polymer, vytvářející fluidní a/nebo mechanicky míchané lože, je z reaktoru odváděn, opět kontinuálně nebo přerušovaně. Obvykle se plynná směs odvádí hlavou reaktoru a je do reaktoru recyklována recyklačním vedením a kompresorem. Během recyklace se obvykle plynná směs chladí za pomoci výměníku tepla, aby se odstranilo teplo vyvinuté během polymerační reakce.

Podle EP-A-376559 je známo provádění polymerace v plynné fázi za udržování v podstatě konstantních určitých reakčních podmínek. To je příklad známých způsobů, ve kterých jsou udržovány konstantní parciální tlaky hlavních složek plynné reakční směsi, jakož i celkový tlak plynné reakční směsi v reaktoru konstantní. V takovém případě však bylo zjištěno, že malé variace v průběhu polymerace mohou způsobit neočekávané zvýšení množství tepla, vyvíjeného při polymerační reakci. Tyto malé změny v polymeračních podmínkách mohou zejména vznikat z malých variací v kvalitě katalyzátoru nebo alfa-olefinů používaných při reakci, které nelze vyloučit, nebo změnami v rychlosti napájení katalyzátoru nebo poklesem rychlosti produkovaného polymeru, dobou zdržení polymeru v reaktoru nebo složením reakční směsi. Tyto změny v průběhu polymerace jsou zvláště problematické ve způsobu polymerace v plynné fázi ve srovnání s polymerací v suspenzi nebo v roztoku, protože kapacita výměny tepla v plynné fázi je mnohem nižší než ve fázi kapalné. Zvýšení množství tepla, které nemůže být dostatečně a účinně odvedeno z plynné reakční směsi, může vést ke tvorbě horkých míst v loži a ke tvorbě aglomerátů, způsobené roztaveným polymerem. Jestliže se již objevují v loži horká místa, je obvykle příliš pozdě pro prevenci tvorby aglomerátů. Jestliže se reakční podmínky upraví dostatečně rychle, například jestliže se teplota polymerace nebo rychlost napájení katalyzátoru do reaktoru sníží, mohou být odstraněny škodlivé účinky superaktivace. Takové působení může snížit množství a velikost aglomerátů vytvářených v určitém rozsahu, ale nemůže zabránit poklesu produkce a kvality polymeru vyráběného během této periody. Výsledkem je, což je obecně akceptováno, že jestliže je žádoucí odstranit tyto nevýhody, podmínky polymerace by měly být zvoleny tak, aby bylo zajištěno, že se pravděpodobně nebudou tvořit horká místa a aglomeráty.

V takových procesech bylo také pozorováno, že změny při průběhu polymerace znesnadňují nebo dokonce znemožňují získat polymer konstantní a zejména s jednotným indexem toku taveniny.

50

Nyní byl nalezen způsob polymerace alfa-olefinu v plynné fázi, který umožňuje odstranění nebo alespoň minimalizaci výše uvedených nevýhod. Zejména tento způsob umožňuje vyrábět polymery kontinuálně při vysoké produktivitě a jednotné nebo v podstatě jednotné kvalitě a je schopen se vyrovnat s malými změnami v průběhu polymerace bez tvorby aglomerátů.

Podstata vynálezu

Předmětem vynálezu je kontinuální způsob polymerace alfa-olefinu, majícího od 2 do 12 atomů uhlíku, který se provádí v reaktoru pro polymeraci v plynné fázi tak, že se plynná reakční směs, obsahující alfa-olefin, který má být polymerován, uvádí do kontaktu s tepelně aktivovaným katalyzátorem na bázi oxidu chromu, v němž je alespoň část chromu v šestimocném stavu, na granulárním nosiči, jehož podstata spočívá v tom, že se do polymeračního reaktoru alfa-olefin a katalyzátor zavádí konstantní rychlostí.

Podle předloženého vynálezu je obecně požadována rychlost za konstantní, jestliže se nemění o více než 5 %, výhodně o více než 2 % a poměr dvou množství za kontinuální, jestliže se nemění o více než 10 %, výhodně o více než 5 %.

Podle předloženého vynálezu se musí polymerace v plynné fázi provádět v reaktoru, do něhož se alfa-olefin uvádí konstantní rychlostí. V důsledku toho dochází ke změnám celkového tlaku plynné reakční směsi a/nebo parciálního tlaku alfa-olefinu v polymeračním reaktoru. Postup podle vynálezu umožňuje účinnou regulaci polymerační reakce bez ohledu na změny v průběhu polymerace a tím nedochází ke tvorbě horkých míst a aglomerátů. Bylo pozorováno, že zvýšení nebo snížení množství tepla je automaticky v příkladu k příslušnému zvýšení nebo snížení parciálního tlaku alfa-olefinu. Podrobněji, bylo také zjištěno, že rychlost polymerace je regulována změnami parciálního tlaku alfa-olefinu, jestliže se objeví mírné odchylky v kvalitě složek plynné reakční směsi nebo katalyzátoru. Jedna z výhod tohoto způsobu je schopnost výroby polymeru bez obav z nežádoucí tvorby horkých míst a aglomerátů, způsobených nevyhnutelnými variacemi v průběhu polymerace. Další výhodou způsobu je, že polymerace je přímo regulována udržováním konstantní rychlosti napájení alfa-olefinu. Výhodně je tato rychlost udržována konstantní během polymerace za pomoci systému regulace průtoku.

Dále musí být polymerační reaktor napájen katalyzátorem konstantní rychlostí. Neočekávaně bylo zjištěno, že tato podmínka je také podstatná pro získání polymeru s jednotným indexem toku taveniny během polymerace.

Ve způsobu podle vynálezu je celkový tlak plynné reakční směsi nejčastěji mezi 0,5 a 5 MPa, výhodně mezi 1,5 a 2,5 MPa a může se měnit s maximem méně než 0,3 MPa a ve většině případů o 0,1 MPa. Z hlediska obecné bezpečnosti nesmí tlak plynné směsi přestoupit předem stanovený maximální tlak, který závisí zejména na použitém reaktoru. Tento reaktor může být výhodně odtlakován, jakmile tlak plynné reakční směsi dosáhne maximálního tlaku. Dále, tlak plynné reakční směsi se výhodně udržuje nad předem stanoveným minimálním tlakem, který musí umožňovat minimální a dostatečné odstranění tepla uvolněného polymerací. Jestliže se reakce provede v reaktoru s fluidním ložem, musí tento minimální tlak také umožňovat dostatečnou fluidizační rychlost, zajišťující dobrou fluidizaci částic polymeru, tvořících se ve fluidním loži. Tlak plynné reakční směsi se udržuje nad minimálním tlakem zaváděním inertního plynu, majícího dobrou kapacitu výměny tepla, jako je dusík, do této plynné směsi. Uvedený inertní plyn může být zaváděn pomocí zařízení pro kontrolu tlaku. Plynná reakční směs obvykle variabilní objem inertního plynu v rozmezí od 20 do 60 %.

Ve způsobu podle vynálezu může také široce kolísat parciální tlak alfa-olefinu. Avšak za účelem omezení rychlosti polymerace, představuje parciální tlak alfa-olefinu nejčastěji 60 % a výhodně 40 % maximálního tlaku plynné reakční směsi. Dále, za účelem vyloučení nadměrného snížení kapacity výměny tepla plynné reakční směsi a nadměrného snížení rychlosti polymerace, činí parciální tlak alfa-olefinu obecně nejméně 10 % a výhodně nejméně 20 % minimálního tlaku plynné reakční směsi.

Bez ohledu na olefin, který má být polymerován, může plynná reakční směs obsahovat látku, omezující tvorbu řetězce jako je, například vodík. Tato látka se výhodně zavádí do

5 polymeračního reaktoru rychlostí, umožňující udržovat konstantní parciální tlak látky, omezující tvorbu řetězce, v plynné reakční směsi. Tento tlak se výhodně udržuje konstantní pomocí regulačního systému, který řídí rychlost zavádění látky, omezující tvorbu řetězce. Tento parciální tlak výhodně představuje nejvýše 20 % a výhodněji 15 až 18 % tlaku plynné reakční směsi a obecně je řádově 0,3 MPa.

10 Podle předloženého vynálezu, alfa-olefinu může být polymerován s jedním nebo více jinými alfa-olefiny, mající od 2 do 12 atomů uhlíku, které jsou zde dále nazývány komonomery a používají se v menších množstvích. Komonomer může být zaváděn do polymeračního reaktoru konstantní rychlostí. Nicméně ke tvorbě polymeru o konstantní hustotě a kopolymer zaváděn do polymeračního reaktoru rychlostí, která umožňuje, aby byl poměr parciálního tlaku komonomeru k parciálnímu tlaku alfa-olefinu v plynné směsi udržován konstantní. Tento poměr je výhodně udržován konstantní pomocí regulačního systému, který řídí rychlost zavádění komonomeru. Tento poměr je obecně menší než 0,20 a výhodně menší než 0,1.

15 Při způsobu podle vynálezu je možné používat katalyzátory na bázi oxidu chromu, které jsou vysoce účinné a jejichž polymerační aktivita je zvláště citlivá k malým variacím v polymeračních podmínkách. Použitý polymerační katalyzátor zahrnuje žáruvzdornou oxidovou sloučeninu a je aktivován tepelným zpracováním, které se výhodně provádí při teplotě nejméně 250 °C a nejvýše 20 teplotě rovné teplotě, při které granulární nosič začíná sintrovat, pod neredukující atmosférou, výhodně v atmosféře oxidační. Tento katalyzátor může být získán velkým počtem známých postupů, zejména takovými postupy, které zahrnují dva stupně, kde v prvním stupni (A) se sloučenina chromu, jako je oxid chromu, obvykle vzorce CrO_3 , nebo sloučenina chromu, která je schopna převedení na oxid chromu kalcinací, jako je například dusičnan nebo síran chromu, 25 chroman amonný, uhličitán, octan nebo acetonylacetonát chromu nebo tec.butylchromát, spojí s granulárním nosičem na bázi žáruvzdorného oxidu, jako je například oxid křemičitý, oxid hlinitý, oxid zirkoničitý, oxid thoričitý, oxid titanu, nebo směsi směsné sraženiny dvou nebo více těchto oxidů a ve druhém stupni (B) se sloučenina chromu pojena s granulárním nosičem ve stupni (A) podrobí takzvané aktivační operaci pomocí tepla při teplotě nejméně 250 °C a nejvýše 30 rovné teplotě, při které granulární nosič začíná sintrovat. Teplota tepelného zpracování je obecně 250 až 1200 °C a výhodně 350 až 1000 °C. Zpracování teplem se provádí pod neredukující atmosférou, výhodně oxidační atmosférou, která obecně obsahuje plynnou směs, obsahující kyslík, jako je například vzduch. Doba trvání tepelného zpracování může být mezi 5 minutami a 24 hodinami, výhodně mezi 30 minutami a 15 hodinami, takže na konci tohoto zpracování je 35 sloučenina chromu taková, že alespoň z části obsahuje šestimocný chrom. Podíl hmotnosti chromu v katalyzátoru získaném tímto způsobem je obecně mezi 0,05 a 30 % a výhodně mezi 0,1 a 3 %. Granulární nosiče na bázi žáruvzdorného oxidu jsou používány při přípravě katalyzátorů podle vynálezu jsou obvykle ve formě pevných částic, jejich hmotnostní střední průměr může být mezi 20 a 300 mikrometry.

40 Operace aktivace katalyzátoru může být prováděna za přítomnosti sloučeniny fluoru vybrané ze skupiny, zahrnující hexafluorotitanát amonný, tetrafluoroborát a hexafluorosilikát a, jestliže je to výhodné, za přítomnosti sloučeniny titanu, zvolené z alkoholátů titanu. Katalyzátory připravené tímto způsobem obsahující fluoridy a oxid titanu. Podíl hmotnosti fluoru a titanu v těchto 45 katalyzátorech může být mezi 0,05 a 8 %, a popřípadě 0,1 a 20 %.

Výhodně, katalyzátor použitý ve způsobu podle vynálezu může být použit ve formě prepolymeru. Může být připraven ve stupni prepolymerace, který zahrnuje uvedení katalyzátoru na bázi oxidu chromu do kontaktu s alespoň jedním alfa-olefinem, majícím od 2 do 12 atomů uhlíku. 50 Prepolymerace může být provedena v jednom nebo více stupních, buď v suspenzi, nebo v kapalném uhlovodíkovém médiu, nebo v plynné fázi v reaktoru s fluidním ložem a/nebo ložem získaným mechanickým systémem míchání, při teplotě výhodně mezi 40 a 115 °C. Prepolymerace může výhodně být provedena za přítomnosti alespoň jedné organokovové sloučeniny kovu ze skupin I až III periodické tabulky prvků, jako je organoaluminium,

organomagnesium nebo organozinečnatá sloučenina. Obecně se prepolymerace provádí tak dlouho, až prepolymer obsahuje od 10^{-5} do 3 a výhodně od 10^{-3} do 10^{-1} milimol chromu na gram prepolymeru.

- 5 Katalyzátor se zavádí do reaktoru ve formě suchého prášku nebo suspenzi v inertním kapalném uhlovodíku. Zavádí se konstantní rychlostí, ale může být zaváděn kontinuálně nebo přerušovaně.

- Pro zvýšení výtěžku polymerační reakce se výhodně do reaktoru zavádí, nezávisle na katalyzátoru, organokovová sloučenina kovu skupiny I až III periodické tabulky prvků.
 10 Organokovová sloučenina nezávisle na katalyzátoru může být zaváděna do polymeračního reaktoru konstantní rychlostí. Poměr rychlosti této nezávisle zaváděné organokovové sloučeniny k rychlosti napájení alfa-olefinem, vyjádřený v milimol organokovové sloučeniny na kilogram alfa-olefinu, je obecně menší než 0,2 a nejčastěji mezi 0,03 a 0,1.

- 15 Polymerace se provádí kontinuálně v reaktoru pro polymeraci v plynné fázi, kterým může být reaktor s fluidním a/nebo mechanicky míchaným ložem, o sobě známými technikami a za použití zařízení, jaká jsou popsána v patentu FR 2207145 nebo patentu FR 2335526. Způsob je zvláště vhodný pro velmi velké průmyslové reaktory. Obecně plynná reakční směs opouští reaktor jeho
 20 hlavou a je recyklována do reaktoru recyklačním vedením a kompresorem. Během této recyklace se plynná reakční směs obecně chladí za pomoci výměníku tepla, takže se odstraní teplo vzniklé během polymerační reakce. Polymerační reakce se obecně provádí při teplotě mezi 0 a 130 °C.

- Způsob je vhodný pro polymeraci jednoho nebo více alfa-olefinů se 2 až 12 atomy uhlíku, zejména pro polymeraci ethylenu. Je zvláště vhodný pro kopolymeraci ethylenu s alespoň jedním
 25 alfa-olefinem, obsahujícím od 3 do 12 atomů uhlíku. Plynná reakční směs může obsahovat vodík a inertní plyn, vybraný například ze skupiny, kterou tvoří dusík, methan, ethan, butan, isobutan. Jestliže se použije reaktor s fluidním ložem, je fluidizační rychlost plynné reakční směsi, procházející fluidním ložem, výhodně od 2 až 8násobku minimální fluidizační rychlosti, tj. obecně od 20 do 80 cm.s^{-1} . Vyrobený polymer je odebírán z polymeračního reaktoru kontinuálně
 30 nebo přerušovaně a výhodně, konstantní rychlostí.

- Podle předloženého vynálezu mohou být podmínky způsobu udržovány na předem stanovených hodnotách pomocí počítače, řídicího proces, který je spojen se řídicím prostředky, které jsou schopny udržovat podmínky na předem stanovených hodnotách. Těmito podmínkami může
 35 například být poměr mezi dvěma parciálními tlaky.

- Předložený vynález je dále znázorněn pomocí připojeného obrázku, který schematicky představuje polymerační reaktor s fluidním ložem, vhodný pro použití podle předloženého vynálezu.

- 40 Obrázek schematicky představuje polymerační reaktor 1 pro polymeraci v plynné fázi s fluidním ložem, obsahující v podstatě vertikální válec 2, na kterém je umístěna přesahující komora 3 a který je ve své spodní části opatřen fluidační mříží 4 a recyklačním potrubím 5, spojujícím hlavu přesahující komory se spodní částí reaktoru, umístěným pod fluidační mříží 4, přičemž uvedené
 45 recyklační potrubí 5 je opatřeno výměníkem tepla 6, kompresorem 7 a napájecími potrubími pro ethylen 8, buten 9, vodík 10 a dusík 11. Reaktor 1 je také opatřen napájecím potrubím 12 pro prepolymer a výstupním potrubím 13.

- Tento reaktor pracuje takovým způsobem, že průtoková rychlost ethylenu, vstupujícího do systému potrubím 8 je konstantní a že průtoková rychlost prepolymeru vstupujícího do systému potrubím 12 je také konstantní.
 50

Následující příklady ilustrují předpokládaný vynález.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

5

Výroba polyethylenu o vysoké hustotě

Postup se provádí v reaktoru pro polymeraci v plynné fázi s fluidním ložem, který je schematicky uveden na obrázku, který obsahuje vertikální válec o průměru 90 cm a výšce 6 m.

10

Nad fluidační mříží reaktor obsahuje fluidní lože udržované na 103 °C, které má výšku 2,50 m a obsahuje 430 kg prášku polyethylenu o vysoké hustotě, který se vytváří při procesu. Plynná reakční směs, obsahující ethylen, vodík a dusík, jejíž tlak se může měnit mezi 1,55 a 1,65 MPa, prochází tímto fluidním ložem vzestupnou rychlostí 0,40 m/s.

15

Katalyzátor na bázi oxidu chromu (A), připraveného tak, že se katalyzátor obchodně dostupný pod ochrannou známkou „EP 307“ od JOSEPH CROSFIELD AND SONS (Warrington, Velká Británie), obsahující 1 % hmotnostní chromu ve formě oxidu chromového vzorce CrO_3 a 3,8 % hmotnostních titanu ve formě oxidu titaničitého vzorce TiO_2 , na nosiči, kterým je oxid křemičitý, zahřívá po 4 hodiny na 815 °C, se zavádí přerušovaně s časem do reaktoru. Katalyzátor (A) byl předtím podroben zpracování, kterým byl převeden na prepolymer, obsahující 50 g polyethylenu na milimol chromu a množství tri-n-oktylaluminia (TnOA) takové, že poměr Al/Cr byl roven $1,125 \pm 0,005$. Rychlost zavádění prepolymeru do reaktoru byla konstantní – 320 g/h.

20

25

Během polymerace byl ethylen zaváděn do reaktoru regulovanou a konstantní rychlostí 100 kg/h a vodík byl zaváděn tak, že se udržoval parciální tlak vodíku v plynné směsi konstantní na hodnotě 0,3 MPa.

30

Za těchto podmínek bylo produkováno 100 kg/h polyethylenu, který má specifickou hmotnost 0,955, hodnotu indexu toku taveniny, měřeno při 190 °C pod zatížením 5 kg, 1,3 g/10 minut a podíl hmotnosti chromu 3 ppm, a který obsahuje částice s hmotnostním středním průměrem 1 200 mikrometrů. Po několika dnech kontinuální polymerace bylo pozorováno, že produkce polymeru zůstává konstantní na 100 kg/h, bez tvorby aglomerátů, a že kvalita vysokohustotního polyethylenu, vyrobeného tímto způsobem zůstává konstantní a velmi bezpečná, bez ohledu na variace v podmínkách polymerace a zejména bez ohledu na náhodné variace v kvalitě katalyzátoru a nepředpokládané a nesnadno detektovatelné odchylky v množství nečistot vnášených ethylenem a dalšími složkami plynné reakční směsi.

35

40

Příklad 2

Příprava vysokohustotního polyethylenu

45

Postup se provádí v reaktoru pro polymeraci v plynné fázi s fluidním ložem, stejným, jak je uveden schematicky na obrázku, který obsahuje vertikální válec 3 m v průměru a vysoký 10 m, který obsahuje navíc výměník tepla, který je umístěn mezi dnem reaktoru a kompresorem.

50

Nad fluidační mříží obsahuje reaktor fluidní lože, udržované na 106 °C, které má výšku 8 m a obsahuje 17 tun prášku vysokohustotního polyethylenu, který se vytváří v procesoru. Plynná reakční směs, obsahující ethylen, vodík a dusík, jejíž tlak se může měnit mezi 1,90 a 2,10 MPa, prochází tímto fluidním ložem se vzestupovou fluidační rychlostí 0,55 m/s.

- Katalyzátor na bázi oxidu chromu (B), připravený tak, že katalyzátor obchodně dostupný pod ochrannou známkou „EP 307“ od JOSEPH CROSFIELD AND SONS (Warrington, Velká Británie), obsahující 1 % hmotnostní chromu ve formě oxidu chromového vzorce CrO_3 a 3,8 % hmotnostní titanu ve formě oxidu titaničitého vzorce TiO_2 , na nosiči, kterým je oxid křemičitý, se po 4 hodiny na 550 °C a zavádí se přerušovaně s časem do reaktoru. Katalyzátor (B) byl předtím převeden na prepolymer, obsahující 50 g polyethylenu na milimol chromu a takové množství tri-n-oktylaluminia (TnOA), že poměr Al/Cr je roven $1,125 \pm 0,005$. Rychlost zavádění prepolymeru do reaktoru byla konstantní – 20,4 kg/h.
- Během polymerace byl ethylen zaváděn do reaktoru regulovanou a konstantní rychlostí 5300 kg/h a vodík byl zaváděn tak, že se udržoval parciální tlak vodíku v plynné reakční směsi konstantní a roven 0,3 MPa. Do reaktoru bylo také zaváděno konstantní rychlostí 360 milimol triethylaluminia.
- Za těchto podmínek bylo získáno 5300 kg/h polyethylenu, který má specifickou hustotu 0,952, hodnotu indexu toku taveniny, měřeno při 190 °C pod zatížením 5 kg, 1,3 g/10 minut a podíl hmotnosti chromu 4 ppm, a který obsahuje částice s hmotnostním středěním průměrem 900 mikrometrů. Po několika dnech kontinuální polymerace bylo pozorováno, že produkce polymeru zůstává konstantní na hodnotě 5300 kg/h, bez tvorby aglomerátů a že kvalita vysokohustotního polyethylenu vyrobeného tímto procesem, zejména jeho index toku taveniny, zůstává konstantní a velmi bezpečná, bez ohledu na variace v podmínkách polymerace a zejména bez ohledu na náhodné variace v aktivitě katalyzátoru a nepředpokládané a nesnadno detekovatelné odchylky v množství nečistot vnášených ethylenem a dalšími složkami plynné reakční směsi.

Příklad 3

Výroba lineárního nízkohustotního polyethylenu

- Postup se provádí v reaktoru pro polymeraci v plynné fázi s fluidním ložem, podobném reaktoru schematicky znázorněnému obrázku, který obsahuje vertikální válec o průměru 3 m a výšce 10 m, který je opatřen dalším výměníkem tepla, který je umístěn mezi dnem reaktoru a kompresorem.
- Nad fluidační mříží reaktor obsahuje fluidní lože udržované na 90 °C, které má výšku 8 m a obsahuje 15 tun lineárního nízkohustotního polyethylenu ve formě prášku, který se tvoří v procesu. Plynná reakční směs, obsahující ethylen, 1-buten, vodík a dusík, jejíž tlak se mění od 1,90 do 2,10 MPa, prochází tímto fluidním ložem vzestupnou rychlostí 0,55 m/s.
- Katalyzátor na bázi oxidu chromu (C), připravený zpracováním katalyzátoru dostupného pod obchodní značkou „EP 307“ od JOSEPH CROSFIELD AND SONS (Warrington, Velká Británie), obsahující 1 % hmotnostní chromu ve formě oxidu chromového vzorce CrO_3 a 3,8 % hmotnostního titanu ve formě oxidu titaničitého vzorce TiO_2 , na nosiči na bázi oxidu křemičitého, tak že se zahřívá 4 hodiny na 815 °C, se zavádí přerušovaně s časem do reaktoru. Katalyzátor (C) byl předtím převeden na prepolymer, obsahující 50 g polyethylenu na milimol chromu a takové množství tri-n-oktylaluminia (TnOA), že poměr Al/Cr je roven $1,125 \pm 0,005$. Rychlost zavádění prepolymeru do reaktoru se udržuje konstantní na 22 kg/h.
- Během polymerace se ethylen zavádí do reaktoru regulovanou a konstantní rychlostí 4600 kg/h, vodík se zavádí tak, že se udržuje parciální tlak vodíku v plynné reakční směsi konstantní a roven 0,3 MPa a 1-buten se zavádí tak, že se udržuje poměr parciálního tlaku 1-buten k parciálnímu

tlaku ethyleny konstantní na hodnotě 0,06 v plynné reakční směsi. Do reaktoru se také zavádí konstantní rychlostí 300 milimol za hodinu triethylaluminium.

5 Za těchto podmínek se produkuje 4600 kg polyethylenu za hodinu, který má specifickou hustotu 0,924, index toku taveniny, měřeno při 190 °C pod zatížením 5 kg, 0,8 g/10 minut a podíl chromu 5 ppm a který obsahuje částice o hmotnostním středním průměru 1 050 mikrometrů. Po
10 několika hodinách kontinuální polymerace bylo pozorováno, že produkce polymeru zůstává konstantní na 4600 kg/h, bez tvorby aglomerátů a že kvalita lineárního nízkohustotního polyethylenu, vyrobeného tímto způsobem zůstává konstantní a velmi jistá, bez ohledu na
15 variace v podmínkách polymerace a zejména bez ohledu na náhodné variace v aktivitě katalyzátoru a nepředpokládané a nesnadno detekovatelné odchylky v nečistotách, vnášených ethylenem a dalšími složkami plynné reakční směsi.

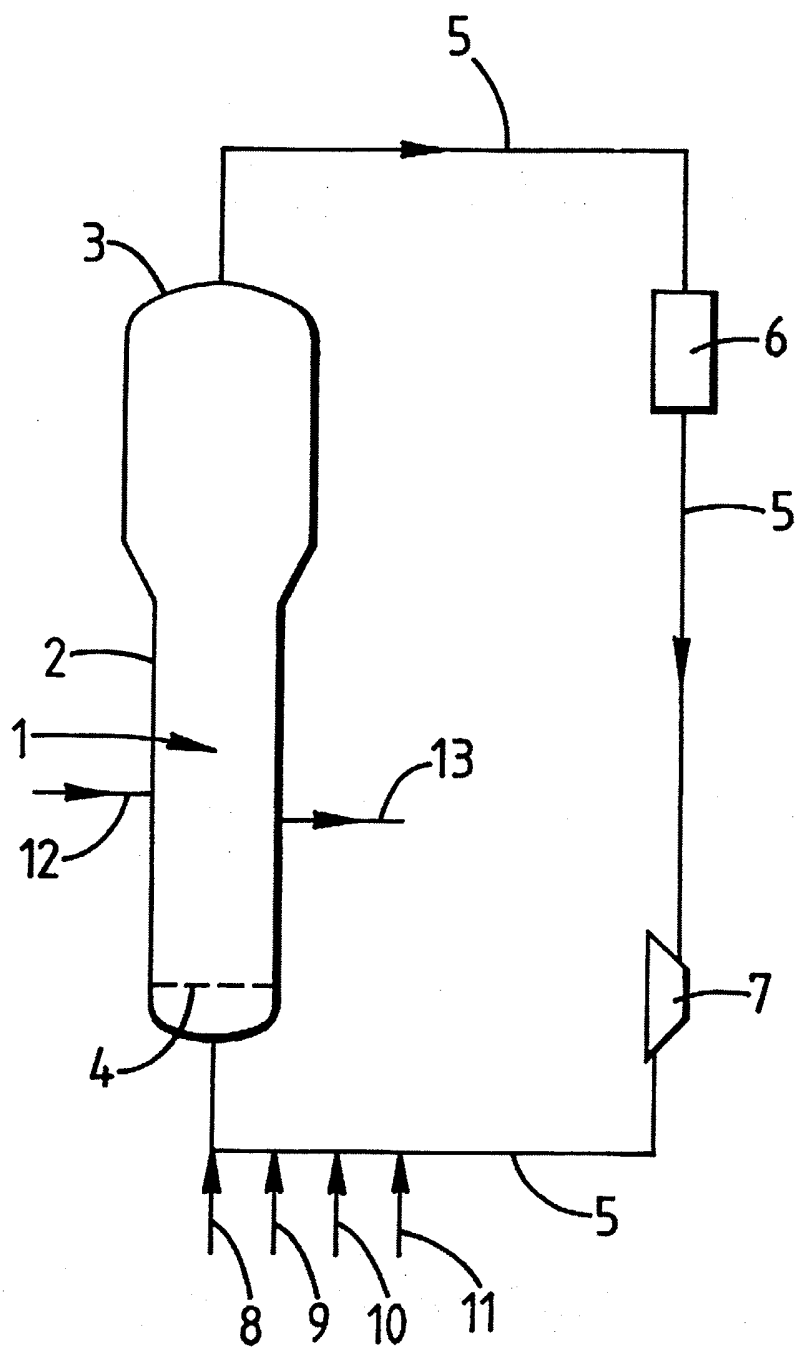
PATENTOVÉ NÁROKY

- 20 1. Kontinuální způsob polymerace alfa-olefinu, majícího od 2 do 12 atomů uhlíku, který se provádí v reaktoru pro polymeraci v plynné fázi tak, že se plynná reakční směs, obsahující alfa-olefin, který má být polymerován, uvádí do kontaktu s tepelně aktivovaným katalyzátorem na bázi oxidu chromu, v němž je alespoň část chromu v šestimocném stavu, na granulárním nosiči,
25 **vyznačující se tím**, že se do polymeračního reaktoru alfa-olefin a katalyzátor zavádí konstantní rychlostí.
2. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že rychlost přivádění alfa-olefinu se udržuje konstantní pomocí systému regulujícího průtok.
- 30 3. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 1 až 2, **vyznačující se tím**, že celkový tlak plynné reakční směsi se udržuje na hodnotě, která nepřestoupí předem stanovený maximální tlak.
4. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 1 až 3, **vyznačující se tím**, že celkový tlak plynné reakční směsi se udržuje nad předem stanoveným minimálním tlakem.
35
5. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 1 až 4, **vyznačující se tím**, že do polymeračního reaktoru se zavádí látka omezující délku řetězce, přičemž se udržuje konstantní parciální tlak této látky v plynné reakční směsi.
- 40 6. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 1 až 5, **vyznačující se tím**, že do polymeračního reaktoru se zavádí komonomer rychlostí umožňující udržení konstantního poměru parciálního tlaku komonomeru k parciálnímu tlaku alfa-olefinu v plynné reakční směsi.
7. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 1 až 6, **vyznačující se tím**, že odděleně od
45 katalyzátoru se konstantní rychlostí zavádí organokovová sloučenina kovu ze skupiny I až III periodické tabulky prvků.
8. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 1 až 7, **vyznačující se tím**, že kromě oxidu chromu katalyzátor obsahuje oxid titanu v takovém množství, že hmotnostní podíl titanu v tomto
50 katalyzátoru je mezi 0,1 až 20 %.
9. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 1 až 8, **vyznačující se tím**, že hmotnostní podíl chromu v katalyzátoru je mezi 0,05 až 30 %.

10. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 1 až 9, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že katalyzátor se zavádí do polymeračního reaktoru ve formě prepolymeru.
- 5 11. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 1 až 10, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že polymerace se provádí ve fluidním reaktoru pod tlakem 0,5 až 5 MPa při teplotě 0 až 130 °C.
- 10 12. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 1 až 11, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že podmínky způsobu s udržují konstantní na předem stanovených hodnotách pomocí počítače pro řízení způsobu.

15

1 výkres



Konec dokumentu