



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

241147

(11) (B2)

(51) Int. Cl.⁴

C 08 F 10/02

/22/ Přihlášeno 23 12 83
/21/ PV 9881-83
/32/ /31//33/ Právo přednosti od 24 12 82
/82/21.737/ Francie

(40) Zveřejněno 16 07 85

(45) Vydáno 15 12 87

(72) Autor vynálezu

BUJADOUX KAREL, LENS; MACHON JEAN PIERRE, BETHUNE; BIECHLIN SERGE,
HOUDAIN /Francie/

(73) Majitel patentu

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DES CHARBONNAGES, S.A., PAŘÍŽ /Francie/

(54) Způsob nepřetržité výroby homopolymerů ethylenu nebo kopolymerů ethylenu s alespoň jedním α -olefinem o 3 až 8 atomech uhlíku

1

Vynález se týká způsobu nepřetržité výroby homopolymerů nebo kopolymerů ethylenu.

Z francouzského patentového spisu č. 2 202 899 je znám způsob nepřetržité homopolymerace ethylenu a nepřetržité kopolymerace ethylenu s alespoň jedním α -olefinem v přítomnosti katalyzátorové soustavy typu Ziegler za zvýšené teploty a za zvýšeného tlaku.

Zařízení používané při uvedeném způsobu zahrnuje alespoň jeden reaktor s alespoň jednou reakční zónou, alespoň jeden odlučovač, recirkulační okruhy nezreagovaného ethylenu a popřípadě nezreagovaných α -olefinů /v dalším označovaných jako monomery/ do sekundárního kompresoru, kam též přicházejí čerstvé monomery z primárního kompresoru, a z něhož se pak monomery pod tlakem požadovaným pro polymeraci popřípadě kopolymeraci odvádějí do reaktoru.

Při tomto typu způsobu mohou proudící plyny strhovat a znášet s sebou stopy složek katalyzátorové soustavy. Působením těchto stržených složek může jednak pokračovat polymerace popřípadě kopolymerace před a během odlučování vzniklého polymeru popřípadě kopolymeru od nezreagovaných monomerů, jednak mohou tyto stržené složky katalyzátorové soustavy vyvolávat snížení střední molekulové hmotnosti vzniklého polymeru popřípadě kopolymeru, který se získá v odlučovači.

Pokračující polymerace popřípadě kopolymerace v potrubí spojujícím reaktor s odlučovačem a v odlučovači je velmi na závadu, neboť si vynucuje úpravu provozních parametrů reaktoru nahodilým způsobem.

Stejně je tomu u odlučovače, v němž může polymerace popřípadě kopolymerace pokračovat, což má za následek vznik tepelného gradientu mezi jeho horní a dolní částí. Jak patrné, je

za těchto podmínek velmi obtížné získat polymer popřípadě kopolymer požadovaných vlastností. Na druhé straně může strhování stop složek katalyzátorové soustavy vyvolávat polymeraci popřípadě kopolymerace recyklovaných monomerů v recirkulačních okruzích za odlučovačem.

Tím vznikají polymery popřípadě kopolymery zpravidla o velmi nízké molekulové hmotnosti /nižší než 2 000/, které mají za normální teploty a tlaku podobu olejů, tuků nebo vosků. V recirkulačních okruzích jsou zpravidla zařazeny lapače pro zachycování těchto polymerů popřípadě kopolymerů o velmi nízké molekulové hmotnosti.

Přesto však se tyto polymery popřípadě kopolymery mohou též usazovat na vnitřních stěnách recirkulačních potrubí a jejich molekulové hmotnost se může zvyšovat následkem nepřetržitého proudění recyklovaných plynů obsahujících stopy složek katalyzátorové soustavy.

Zatímco polymery o velmi nízké molekulové hmotnosti jsou málo na obtíž, neboť je lze snadno odstranit, jsou polymery popřípadě kopolymery o vyšší molekulové hmotnosti /vyšší než 2 000/ velice na závadu a mohou způsobovat tlakovou ztrátu v zařízení a dokonce zavinit i ucpávání recirkulačních potrubí.

Ve francouzském patentovém spisu č. 2 302 305 byl již popsán způsob polymerace popřípadě kopolymerace, při němž se na konci reakce zavádí do výrobního zařízení alespoň jeden produkt ze skupiny zahrnující soli karboxylových kyselin s alkalickými kovy nebo s kovy alkalických zemin, přičemž množství přidané sloučeniny postačuje pro deaktivaci katalyzátoru, s výhodou obou složek katalyzátoru /derivátu přechodového kovu a iniciátoru/.

Sůl kyseliny s kovem se výhodně přidává co nejbližší k výpustnímu uzávěru reaktoru. Přesto tento známý způsob zcela neuspokojuje, neboť teplotní gradient, který se ustaví v odlučovači, i když je trochu menší, je stále ještě značně veliký.

Kromě toho je množství but-2-enu, vzniklého isomerací but-1-enu, příliš veliké. But-2-en je obzvláště na závadu, poněvadž tím, že nekopolymeruje s ethylenem a alfa-olefiny, se hromadí v recyklovaných plynech.

Dále jsou z francouzských patentových spisů č. 1 267 771 a 1 268 693 známy způsoby pro přípravu polymerů vinylových uhlovodíků za nízkého tlaku a nízké teploty, při nichž se používá katalyzátoru, obsahujícího kromě organické sloučeniny kovu ze skupiny Ia až IIIa organickou sloučeninu kovu ze skupiny IIb /Zn, Cd, Hg, Mg/, která slouží jako koiniciátor.

Z německého patentového spisu č. 2 841 646 je rovněž znám způsob pro přerušení a opětné zahájení polymerační popřípadě kopolymerační reakce olefinů za nízkého tlaku a nízké teploty, podle něhož se na 1 litr reakčního prostředí přidává alespoň 0,5 milimolu CO nebo s výhodou CO₂.

Tohoto způsobu se používá pro polymerování popřípadě kopolymerování v přítomnosti katalyzátorové soustavy, zahrnující jednak chlorid titanitý modifikovaný donorem elektronů, jednak dialkylaluminiumchlorid.

Z okolností, že při způsobu podle uvedeného patentu je možno polymerační reakci znovu zahájit, vyplývá, že za popsaných podmínek není oxid uhelnatý deaktivátorem uvedeného katalyzátoru.

Účelem vynálezu je, odstranit výše uvedené nedostatky známých způsobů poskytnutím způsobu, který umožňuje přerušit růst vytvořených polymerů na konci reakce a v recirkulačních okruzích plynů.

Tento způsob zejména umožňuje lepší ovládání chodu odlučovače, v němž teplotní gradient je značně menší, ba i nulový, umožňuje zabránit tvorbě polymerů o vysoké molekulové hmotnosti.

v recirkulačních okruzích a tím umožňuje zabránit zvyšování tlakové ztráty v těchto okruzích. Rovněž umožňuje výrazné snížení isomerace but-1-enu v but-2-en.

Předmětem vynálezu je tedy způsob nepřetržité výroby homopolymerů ethylenu nebo kopolymerů ethylenu s alespoň jedním alfa-olefinem o 3 až 8 uhlíku, při němž se postupně

a/ v prvním stupni polymeruje popřípadě kopolymeruje ethylen při teplotě 180 až 320 °C za tlaku 30 až 250 MPa v přítomnosti katalyzátorové soustavy, zahrnující jednak alespoň jednu halogenovou sloučeninu přechodového kovu ze skupin IVA až VIA periodické soustavy prvků, jednak alespoň jeden iniciátor ze skupiny, sestávající z hydridů a organokovových sloučenin kovů ze skupin I až III periodické soustavy prvků, přičemž hodnota poměru molárního množství iniciátoru k molárnímu množství sloučeniny přechodového kovu je v rozmezí 1 až 10,

b/ ve druhém stupni se za tlaku 10 až 50 MPa oddělí vzniklý polymer popřípadě kopolymer od nezreagovaného monomeru či monomerů,

c/ ve třetím stupni se nezreagovaný monomer či monomery recyklují a

d/ ve čtvrtém stupni se znovu komprimují až na provozní tlak při polymeraci popřípadě kopolymeraci,

vyznačující se tím, že se do reakčního prostředí přidá na konci prvního stupně jako sloučenina schopná redukovat přechodový kov nebo přechodové kovy katalyzátorové soustavy alespoň jedna sloučenina ze skupiny, zahrnující organolithné, organohorečnaté a organozinečnaté sloučeniny a oxid uhelnatý, přičemž molární množství sloučeniny schopné redukovat přechodový kov či přechodové kovy katalyzátorové soustavy, zaváděné za časovou jednotku činí 0,2 až 10násobek molárního množství přechodového kovu či přechodových kovů katalyzátorové soustavy, zaváděných za časovou jednotku.

Alfa-olefin o 3 až 8 atomech uhlíku se volí ze skupiny zahrnující propylen, 1-buten, 1-penten, 1-hexen, methyl-1-penteny, 1-hepten, 1-okten a jejich směsi.

S výhodou se použije propylen, 1-butenu, 1-hexenu, směsí propylen s 1-butenem, směsí 1-butenu s 1-hexenem.

První stupeň, v němž se ethylen polymeruje popřípadě kopolymeruje, se provádí v alespoň jednom reaktoru majícím alespoň jednu reakční zónu. Je možno použít alespoň jednoho autoklátového a/nebo trubkového reaktoru.

Pro přesné regulování indexu toku taveniny vzniklého polymeru popřípadě kopolymeru je možno polymeraci popřípadě kopolymeraci s výhodou provádět v přítomnosti až 2 % molárních přenašeče řetězce, například vodíku.

Katalyzátorová soustava, již se používá při způsobu podle vynálezu, zahrnuje

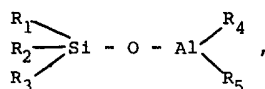
jednak alespoň jednu halogenovou sloučeninu přechodového kovu ze skupiny IVA až VIA periodické soustavy prvků, kterou může být

- fialový chlorid titanitý $\text{TiCl}_3 \cdot 1/3 \text{AlCl}_3$,
- sloučenina obecného vzorce $\text{TiCl}_a / \text{MgCl}_2 / \text{AlCl}_3 / \text{RMgCl} / \text{b}$, ve kterém $2 \leq a \leq 3$, $y \geq 2$, $0 \leq z \leq \frac{1}{3}$ a $0 \leq b \leq 1$, samotnou nebo ve směsi se sloučeninou obecného vzorce $\text{TiCl}_3 \cdot \text{AlCl}_3 / \text{w} \cdot \text{E} / \text{TiCl}_4 / \text{x}$, ve kterém $0 \leq w \leq \frac{1}{3}$, $0 \leq x \leq 0,03$ a symbol E znamená di-isoamylether nebo di-n-butylether,
- produkt získaný uvedením komplexní sloučeniny hořčíku, zahrnující alespoň jednu sloučeninu ze skupiny obsahující monohalogenidy hořčíku a hydridy halogenmagnesia, ve styk s halogenidem titanu nebo vanadu, v němž kov je nanejvýš trojmocný,

- sloučenina obecného vzorce $/MX_a/ /MgX_2/b /RMgX/c /HMgX/d$, ve kterém symbol M znamená kov ze skupiny IVA nebo Va periodické soustavy prvků, X znamená halogen, R znamená uhlovodíkový zbytek a $2 \leq a \leq 3,5$, $1 \leq b \leq 30$, $1 < c \leq 8$ a $0 \leq d \leq 10$,
- sloučenina obecného vzorce $/TiCl_3, 1/3 AlCl_3/ /MCl_3/x /MgX_2/y$, ve kterém symbol M znamená přechodový kov ze skupin Va a VIA periodické soustavy prvků, X znamená halogen, $0,3 \leq x \leq 3$ a $0 \leq y \leq 20$,
- sloučenina vytvořená ze směsných krystalů, obsahující $TiCl_3$ /nebo $TiCl_2$ /, $AlCl_3$ a jiné chloridy kovů, jako jsou $FeCl_2$, $NiCl_2$, $MoCl_3$, $MgCl_2$,
- sloučenina obecného vzorce $/MX_3/ / \phi_n SiL_{4-n}/b$, ve kterém symbol M znamená přechodový kov ze skupin IVA až VIA periodické soustavy prvků, ϕ znamená popřípadě substituované aromatické nebo polyaromatické jádro se 6 až 15 atomy uhlíku, L znamená buď atom halogenu nebo hydroxylovou skupinu a $1 \leq n \leq 3$, $0,2 \leq b \leq 2$, kterážto sloučenina je popřípadě sdružená s $AlCl_3$, $MgCl_2$ a/nebo s halogenidem kovu ze skupiny VIII periodické soustavy prvků,
- sloučenina obecného vzorce $X_{m-n}/M/OR/n$, ve kterém symbol M znamená alespoň jeden kov ze skupin Ia, IIa, IIb, IIb a VIIa periodické soustavy prvků, X znamená jednomocný anorganický zbytek, R znamená jednomocný uhlovodíkový zbytek, m znamená mocenství kovu M a $1 \leq n \leq m$, použitá v přítomnosti halogenového derivátu přechodového kovu ze skupin IVA až VIA,

jednak alespoň jeden iniciátor ze skupiny, zahrnující hydridy a organokovové sloučeniny kovů ze skupin I až III periodické soustavy prvků, kterýmžto iniciátorem může být

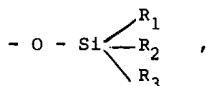
- alkylaluminium, jako je triethylaluminium, tributylaluminium, triisobutylaluminium nebo trioktylaluminium,
- chlorkalkylaluminium, jako je chlorkdiethylaluminium,
- dichloralkylaluminium, jako je dichlorethylaluminium,
- alkylsiloxalan obecného vzorce



ve kterém

symboly R_1 , R_2 , R_3 , R_4 znamenají uhlovodíkové zbytky s 1 až 10 atomy uhlíku a

R_5 znamená buď uhlovodíkový zbytek s 1 až 10 atomy uhlíku nebo zbytek obecného vzorce



ve kterém

symboly R_1 , R_2 , R_3 mají výše uvedený význam,

- nebo sloučenina na bázi fluoridu alkylaluminia obecného vzorce $/AlR_2F/ /AlR_2X/a$ nebo $/AlR_2F/ /AlR_2H/b /AlR_3/c$, ve kterých symbol R znamená alkylovou skupinu s 1 až 12 atomy uhlíku, X znamená halogen jiný než fluor, $0,1 \leq a \leq 0,4$, $0,1 \leq b \leq 0,4$ a $0,05 \leq c \leq 0,2$.

Katalyzátorová soustava může být nanášena na inertním nosiči, kterým je například jedna nebo několik z těchto sloučenin: $MgCl_2$, Al_2O_3 , MoO_3 , $MnCl_2$, SiO_2 , MgO .

Výhodně se sloučenina schopná redukovat přechodový kov nebo přechodové kovy katalyzátorové soustavy volí z derivátů organolithných, organohorečnatých nebo organozinečnatých, a oxidu uhelnatého.

Koncem prvního stupně je třeba rozumět okamžik, kdy polymerace popřípadě kopolymerace je zcela nebo téměř zcela dovršena. Zvolenou sloučeninu je tudíž možno přidávat do jedné z posledních reakčních zón /s výhodou do poslední zóny/ reaktoru nebo soustavy reaktorů, nebo mezi výstup z poslední reakční zóny a redukční ventil, popřípadě mezi redukční ventil a vstup do odlučovače.

Zavádění této sloučeniny se může popřípadě uskutečnit v několika z těchto míst a to jakýmkoliv vhodným zařízením, jako je například vysokotlaké čerpadlo, přičemž se uvedená sloučenina zavádí jako taková nebo v roztoku či emulzi v inertním rozpouštědle, jako je například nasycený uhlovodík.

Molární množství zaváděné sloučeniny za časovou jednotku je s výhodou 0,2 až 10 násobkem molárního množství přechodového kovu či přechodových kovů obsažených v katalyzátorové soustavě, přiváděného za časovou jednotku.

Jako organolithné derivátu je při způsobu podle vynálezu možno použít methyllithia, ethyllithia, n-propyllithia, isopropyllithia, normálního, sekundárního a terciárního butyllithia a fenyllithia.

Jako organohořečnatého derivátu je možno použít směsnou organohořečnatou sloučeninu obecného vzorce $R-Mg-X$, ve kterém R znamená alifatický, cykloalifatický nebo aromatický uhlovodíkový zbytek, nebo alkylarylový nebo arylalkylový zbytek, mající 1 až 8 atomů uhlíku, a X znamená halogen, například F, Cl, Br nebo J.

Jako příklad této sloučeniny je možno uvést chlorid, bromid a jodid methylmagnesia, chlorid a bromid ethylmagnesia, chlorid n-propylmagnesia a isopropylmagnesia, chloridy a bromidy n-butyl-, isobutyl-, sek.butyl- nebo terc.butylmagnesia, chloridy a bromidy n-pentyl-, n-hexyl-, n-heptyl- a n-oktylmagnesia, chloridy cyklopentyl- a cyklohexylmagnesia, chlorid a bromid fenylmagnesia, bromid tolylmagnesia, chlorid benzylmagnesia, bromid vinylmagnesia, chlorid a bromid allylmagnesia.

Rovněž je možno použít pravé organohořečnaté sloučeniny obecného vzorce $R-Mg-R'$, ve kterém každý ze zbytků R a R' , které jsou shodné nebo různé, má význam uvedený výše pro zbytek R smíšené organohořečnaté sloučeniny.

Jako příklad je možno uvést dimethylmagnesium, difenylmagnesium, dibutylmagnesium, di-n-hexylmagnesium, n-butylethylmagnesium.

Jako organozinečnatého derivátu je možno použít dimethylzinku, diethylzinku, di-n-propylzinku, di-n-butylzinku, difenylzinku, di-orthotolylzinku.

Organokovové sloučeniny se obvykle použijí při způsobu podle vynálezu v podobě roztoku. Oxidu uhelnatého lze použít jako takového nebo zředěného inertním plynem, například dusíkem, nebo rozpuštěného pod tlakem v uhlovodíku.

Zavádění alespoň jedné sloučeniny, jak byly výše uvedeny, do reakčního prostředí na konci prvního stupně představuje velkou výhodu, spočívající v možnosti rychle přerušit polymerační popřípadě kopolymerační reakci a uchránit se snížení střední molekulové hmotnosti vzniklých polymerů popřípadě kopolymerů. Rovněž výhodná je nepřítomnost teplotního gradientu v odlučovači nebo jeho velmi značné snížení.

Aby se dosažený výsledek ještě více zvýraznil a zejména aby se úplně zabránilo tvorbě polymerů v recirkulačních potrubích za odlučovačem, vyznačuje se způsob podle vynálezu dále tím, že se během druhého a/nebo třetího stupně nadto zavádí do proudu recyklovaného monomeru či monomerů a popřípadě po proudu vzniklých polymerů či kopolymerů alespoň jedna sloučenina ze skupiny, zahrnující

- amidy nasycených organických kyselin se 12 až 22 atomy uhlíku,
- polyalkylenpolyoly se 4 až 500 atomy uhlíku a
- sloučeniny obsahující alespoň dvě epoxidové skupiny.

Výrazu "zavádění během druhého stupně" je třeba rozumět tak, že se zvolená sloučenina zavádí buď těsně před odlučováním nebo během něho, vždy do reakčního prostředí, které je pod tlakem panujícím v odlučovači.

Výrazu "zavádění během třetího stupně" je třeba rozumět tak, že se zvolená sloučenina zavádí po odlučovacím stupni a před opětovným komprimováním plynů, s výhodou před průchodem plynů studenými lapači.

Amidy nasycených organických kyselin použitelné podle vynálezu jsou například amid kyseliny laurové, amid kyseliny myristové, amid kyseliny palmitové, amid kyseliny stearové, amid kyseliny arašídové.

Polyalkylenpolyoly použitelné podle vynálezu jsou například polyethylenglykoly o molekulové hmotnosti 200 až 10 000, polypropylenglykoly o molekulové hmotnosti 250 až 4 000, kotelomery poly/ethylen - propylen/glykoly a jejich směsi.

Sloučeninami obsahujícími alespoň dvě epoxidové skupiny, kterých se používá při způsobu podle vynálezu, jsou zejména epoxidovaný sojový olej, epoxidové deriváty esterů polynenasycených organických kyselin, epoxidové deriváty sloučenin s několika aromatickými jádry, jako je diglycidylether bisfenolu A.

Množství sloučeniny, zaváděné během druhého a/nebo třetího stupně, je s výhodou 0,001 až 0,1 molu, vztaheno na 1 tunu recyklovaného monomeru či monomerů.

Níže je podrobně popsáno zařízení pro polymeraci popřípadě kopolymeraci, v němž je možno provádět způsob podle vynálezu a jež je schematicky znázorněno na jediném připojeném výkresu. Sestává z polymeračního reaktoru 1, redukčního ventilu 2 reaktoru, středotlakého odlučovače 3, nízkotlakého odlučovače 11, běžného cyklonu 4 upraveného na dekantální nádobě 5, chladiče 6, druhého odlučovače 7, sekundárního kompresoru 8, primárního kompresoru 9 a přívodního potrubí 10 čerstvého monomeru či monomerů.

Místa zavádění sloučeniny nebo sloučenin do reakčního prostředí na konci prvního stupně jsou označena vztahovými značkami C, D a E.

Místo zavádění sloučeniny nebo sloučenin popřípadě zaváděných během druhého stupně je označeno vztahovou značkou E.

Místa zavádění sloučeniny nebo sloučenin popřípadě zaváděných během třetího stupně jsou označena vztahovými značkami A a B.

Dále uvedené příklady vynálezu blíže objasňují aniž by omezovaly jeho rozsah.

P ř í k l a d 1 /porovnávací/

Použité zařízení je schematicky znázorněno na připojeném výkresu /jeho popis je uveden výše/. Zahrnuje autoklávový reaktor 1 se třemi zónami, jejichž provozní teploty jsou 210, 260 a 280 °C. V tomto reaktoru se za tlaku 80 MPa kopolymeruje směs, sestávající z ethylenu v hmotnostním množství 60 % a z but-1-enu v hmotnostním množství 40 %, v přítomnosti katalyzátorové soustavy /TiCl₃, $\frac{1}{3}$ AlCl₃, VCl₃//3/C₂H₅/3Al zaváděné do prvních dvou reakčních zón a v přítomnosti vodíku v molárním množství 0,1 %, čímž se získá kopolymer o indexu toku taveniny /měřeném podle normy ASTM D 1238-73/ v rozmezí 0,1 až 0,15 g/min. Střední doba setrvání katalyzátorové soustavy v reaktoru je 40 sekund. Odlučovač pracuje obvykle za tlaku 25 MPa.

V tabulce I jsou uvedeny dosažené výsledky:

ΔT znamená teplotní gradient mezi horní a dolní částí odlučovače 3, vyjádřený ve $^{\circ}\text{C}$,
 TB_2 znamená hmotnostní množství /v %/ but-2-enu, obsaženého v recyklovaných plynech,
přičemž se vzorek pro analýzu odebírá na výstupu z dekantační nádoby 7.

Při postupu podle tohoto příkladu dochází k obtížím při čištění dekantační nádoby, a velmi rychle k velice značnému vzrůstu tlakové ztráty mezi výstupem z odlučovače 3 a sací stranou sekundárního kompresoru 8.

Příklady 2 až 3

Zařízení a podmínky při polymeraci popřípadě kopolymeraci jsou stejné jako v příkladu 1.

V místě C se zavádí sloučenina, rovněž uvedená v připojené tabulce I, v množství 1 molu na 1 gramatom titanu + vanadu, obsažených v použité katalyzátorové soustavě. Butyllithium se přidává v roztoku v heptanu o koncentraci 1 mol/litr, a oxid uhelnatý v roztoku v methylcyklohexanu. Teplota v třetí reakční zóně se sníží asi o 15°C .

Dekantační nádoba 7 se čistí méně nesnadno než v příkladu 1 a nedochází k výraznějšímu zvýšení tlakové ztráty mezi výstupem z odlučovače 3 a sáním sekundárního kompresoru 8.

Příklad 4 /porovnávací/

Zařízení a podmínky při polymeraci popřípadě kopolymeraci jsou stejné jako v příkladu 1.

Postupuje se podle způsobu z francouzského patentového spisu č. 2 302 305. V místě C se přivádí stearát vápenatý v množství 1 molu na 1 gramatom titanu + vanadu, obsažených v katalyzátorové soustavě.

Teplota ve třetí reakční zóně se sníží asi o 10°C . Získané výsledky jsou uvedeny v tabulce I.

Příklad 5

Zařízení a podmínky při polymeraci popřípadě kopolymeraci jsou stejné jako v příkladu 1.

V místě C se zavádí roztok butyllithia o koncentraci 1 mol/litr v heptanu, v množství 1 mol butyllithia na 1 gramatom titanu + vanadu, obsažených v katalyzátorové soustavě. Teplota ve třetí reakční zóně je snížena o 15°C .

Kromě toho se v každém ze zaváděcích míst E, A a B přidává 0,027 molu amidu kyseliny stearové na 1 tunu směsi ethylenu s but-1-enem, obsažené v recirkulovaných plynech. Amid kyseliny stearové se použije rozpuštěný v parafinovém oleji o koncentraci 50 g/litr.

Získají se tyto výsledky:

Množství but-2-enu obsaženého v recyklovaných plynech, z nichž se odebere vzorek pro analýzu na výstupu z dekantační nádoby 7, činí 1,5 %.

Tuky zachycené v cyklonu 4 a v dekantační nádobě 7 mají index toku taveniny, měřený podle normy ASTM D 1238-73, roven 5 g/min v cyklonu 4 a 4 g/min v dekantační nádobě 7.

Tlaková ztráta mezi výstupem z odlučovače 3 a sáním sekundárního kompresoru 8, která činí na začátku 3,5 MPa, zůstává na této hodnotě 3,5 MPa po uplynutí 50 hodin nepřetržitého provozu, načež se velmi pomalu zvýší na 4 MPa po 100 hodinách nepřetržitého provozu a na 5 MPa po 200 hodinách nepřetržitého provozu.

Teplotní gradient mezi horní a dolní částí odlučovače 3 je nulový.

T a b u l k a I

příklad 'č.	sloučenina	množství /moly/g-atom Ti + V/	ΔT /°C/	TB2 /°/
1	-	-	25	6
2	oxid uhelnatý	0,25	0	0,5
3	butyllithium	1,25	0	2 ✓
4	stearát vápenatý	1	18	5

P ř í k l a d 6

Polymerační zařízení a podmínky jsou stejné jako v příkladu 1.

Do polymeračního zařízení se v místě C přivádí n-butylethylmagnesium v množství 10 molů na 1 gramatom titanu + vanadu, obsažených v použité katalyzátorové soustavě. Získá se polymer o indexu toku taveniny 0,7.

P ř í k l a d 7

Polymerační zařízení a podmínky jsou stejné jako v příkladu 1.

Do polymeračního zařízení se v místě C přivádí diethylzinek v množství 2 molů na 1 gramatom titanu + vanadu, obsažených v použité katalyzátorové soustavě.

P ř í k l a d 8

Polymerační zařízení a podmínky jsou stejné jako v příkladu 1.

Do polymeračního zařízení se v místě C přivádí di-n-hexylmagnesium v množství 2,5 molu na 1 gramatom titanu + vanadu obsažených v použité katalyzátorové soustavě.

V každém z příkladů 6 až 8 je rozdíl mezi teplotou v horní a dolní části odlučovače 3 nulový, a prakticky nedochází ke zvýšení tlakové ztráty mezi výstupem z odlučovače 3 a sáním sekundárního kompresoru 8.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob nepřetržité výroby homopolymerů ethylenu nebo kopolymerů ethylenu s alespoň jedním alfa-olefinem o 3 až 8 atomech uhlíku, při němž se postupně:

v prvním stupni polymeruje popřípadě kopolymeruje ethylen při teplotě 180 až 320 °C za tlaku 30 až 250 MPa v přítomnosti katalyzátorové soustavy, zahrnující jednak alespoň jednu halogenovou sloučeninu přechodového kovu ze skupiny IVA až VIA periodické soustavy prvků, jednak alespoň jeden iniciátor ze skupiny, sestávající z hydridů a organokovových sloučenin kovů ze skupin I až III periodické soustavy prvků, přičemž hodnota poměru molárního množství iniciátoru k molárnímu množství sloučeniny přechodového kovu je v rozmezí 1 až 10,

ve druhém stupni se za tlaku 10 až 50 MPa oddělí vzniklý polymer popřípadě kopolymer od nezreagovaného monomeru či monomerů,

ve třetím stupni se nezreagovaný monomer či monomery recyklují a

ve čtvrtém stupni se znovu komprimují až na provozní tlak při polymeraci popřípadě kopolymeraci, vyznačující se tím, že se do reakčního prostředí přidá na konci prvního stupně jako sloučenina schopná redukovat přechodový kov nebo přechodové kovy katalyzátorové soustavy alespoň jedna sloučenina ze skupiny, zahrnující organolithné, organohořečnaté a organozinečnaté sloučeniny a oxid uhelnatý, přičemž molární množství sloučeniny schopné redukovat přechodový kov či přechodové kovy katalyzátorové soustavy, zaváděné za časovou jednotku činí 0,2 až 10násobek molárního množství přechodového kovu či přechodových kovů katalyzátorové soustavy, zaváděných za časovou jednotku.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako organolithné sloučeniny se použije butyllithia.

3. Způsob podle bodů 1 a 2, vyznačující se tím, že se kromě toho přivádí během druhého a/nebo třetího stupně do proudu recyklovaného monomeru či recyklovaných monomerů a popřípadě do proudu vzniklých polymerů či kopolymerů alespoň jedna sloučenina ze skupiny, zahrnující

amidy nasycených organických kyselin o 12 až 22 atomech uhlíku,

polyalkylenpolyoly se 4 až 500 atomy uhlíku, a

sloučeniny mající alespoň dvě epoxidové skupiny,

přičemž množství zaváděné sloučeniny je v rozmezí 0,001 až 0,1 molu, vztaženo na 1 tunu recyklovaného monomeru či recyklovaných monomerů.

4. Způsob podle bodu 3, vyznačující se tím, že jako amidu organické kyseliny se použije amidu kyseliny stearové.

241147

