



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

233 859

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 17 06 83
(21) (PV 4428-83)

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

(40) Zveřejněno 13 08 84
(45) Vydáno 01 04 87

(75)
Autor vynálezu

ŠVAJGL OLDŘICH ing. CSc.,
VITVAR MILAN ing.,
POKORNÝ PETR ing., LITVÍNOV,
STANĚK VLADIMÍR, MOST,

JELÍNEK JAROMÍR ing., LITVÍNOV,
OTTIS JIŘÍ ing., MOST
BLATNÝ JAN RNDr. CSc., BRNO

(54) Rozpouštědlo pro Zieglerovu polymeraci olefinů zvláště propylenu a způsob jeho přípravy

Rozpouštědlo pro Zieglerovu polymeraci olefinů, zvláště propylenu, obsahuje jako hlavní složky nízkooktanové isohexany 2- a 3-metylpentany a je prakticky prosté benzenu a olefinů. Jeho příprava vychází z lehkého ropného benzinu, který se na platinovém katalyzátoru za přítomnosti chlorových aktivátorů současně isomeruje a zbavuje aromátů i olefinů a redestilací se z produkce isoluje isohexanová frakce.

Vynález se týká nového složení rozpouštědla pro Zieglerovu polymeraci olefinů, zvláště propylenu, prakticky zcela prostého katalytických jedů a způsobu přípravy vycházejícího z hydrogenovaného ropného benzínu, z něhož se rozpouštědlo připravuje kombinací rektifikace a katalytického přečištění zahrnujícího případně isomerizaci alkanických a/nebo cyklických uhlovodíků.

Polymerace propylenu za přítomnosti Zieglerových katalyzátorů probíhá v rozpouštědle, které je nosičem katalyzátoru a dobře rozpouští propylen. Doporučuje se řada typů rozpouštědel pro různé katalytické systémy, které mají různě velkou stereospecifičnost. V podstatě se jedná o nasycené uhlovodíky, zvláště C_6 až C_{11} . Ty musí vynikat vysokou čistotou, bez příměsí nenasycených uhlovodíků a aromátů, případně sirných sloučenin. Nečistoty způsobují větší spotřebu drahého katalyzátoru a mohou ovlivňovat velmi nepříznivě aktivitu katalytického komplexu. Pro některé katalytické systémy s vysokou produktivitou cenných krystalických polymérů škodí také cyklické uhlovodíky. Nejběžnějším rozpouštědlem je hexanový koncentrát obsahující okolo 85 % hmot. n-hexanu vedle metylcyklopentanu a 3-methylpentanu s max. 0,1 % hmot. benzenu a Br-indexem do 50 mg Br/100 mg. Získání takového rozpouštědla je velice náročné, zejména obtížně se dosahuje nízkých koncentrací nečistot, zvláště benzenu a také metylcyklopentanu. Benzen je nutno buď extrahovat, např. diety-

glykolem, nebo hydrogenačně nasytit na katalyzátorech. Methylcyklopentan, jehož je v surovině přibližně tolik co n-hexanu, se oddělí velmi obtížnou rektifikací na vysokoúčinné koloně s malým výkonem. Dearomatizačními katalyzátory jsou drahé kovy na nosičích nebo kombinace Ni s Mo nebo W na nosičích, jejich stabilita bývá nízká a pro výrobu je nutné mít zvláštní jednotku.

Rozpouštědlo podle vynálezu se liší svým složením i čistotou podstatně od dosud užívaných. Způsob jeho přípravy zahrnuje kombinaci rektifikace a katalytického superčištění na minimální koncentrace zvláště aromatů se zakoncentrováním uhlovodíků podle vynálezu a s eliminací nevhodného methylcyklopentanu. Rozpouštědlo pro Zieglerovu polymeraci olefinů, zvláště propylenu se skládá podle vynálezu z 50 až 95 % hmot. isohexanů včetně cyklopentanu, 2 až 45 % hmot. n-hexanu, pod 0,5 % hmot. C_5 alkanů, pod 3 % hmot. methylcyklopentanu, pod 0,05 % hmot. benzenu, pod 0,01 % hmot. olefinů a pod 0,1 ppm síry. V uvedených isohexanech jsou 2,2-dimethylbutan, 2,3-dimethylbutan a 2-metyl + 3-methylpentan v hmotnostním poměru 3 : 1 : 6 až 1 : 2 : 12 a obsah cyklopentanu je 2 až 10 % hmot.

Rozpouštědlo se připravuje z hydrogenovaného ropného benzínu vroucího v rozmezí 30 až 200 °C. Z benzínu se izoluje lehká frakce destilační rektifikací s rozmezím teploty varu 30 až 80 °C, výhodně 35 až 65 °C. Ta se převádí při tlaku 2 až 8 MPa. Prostorová hodinová rychlost kapalné fáze 1 až 10 objemu frakce/objem katalyzátoru h^{-1} , při teplotě 100 až 220 °C za přítomnosti 0,5 až 5 molů vodíku na mol lehké frakce přes katalyzátor obsahující 0,1 až 1 % hmot. platiny na alumině aktivované 1 až 10 % hmot. chloru. Získaný produkt se pak postupně zbaví C_4 uhlovodíků a pak dvojnásobnou superfrakcionací frakce 30 až 55 °C a frakce vroucí nad 70 °C. Výchozí lehká frakce obsahuje 25 až 55 % hmot. C_5 alkanů, 75 až 45 % hmot. C_6 uhlovodíků včetně benzenu a methylcyklopentanu a do 5 % hmot. C_7 uhlovodíků převážně acyklických, pod 1 ppm hmot. vody a síry a pod 20 ppm olefinů a 1 až 2000 ppm chloru ve formě chlorderivátů uhlovodíků majících alespoň

dva chlorové atomy na atomech uhlíku. Plyn obsahující vodík má pod 1 ppm, výhodně pod 0,1 ppm vlhkosti. Isolace rozpouštědla z reakčního prostoru se provádí na 3 kolonách, z nichž první má 10 až 50 pater, druhá 25 až 80 pater, třetí 25 až 100 pater. Lehká frakce vroucí do 50 až 55 °C se zavádí do míchání autobenzinů spolu s těžkou frakcí nad 70 °C, popřípadě se těžká frakce vroucí nad 70 °C spojuje se surovinou pro reformování.

Z rozboru uvedeného vynálezu vyplývají výhody proti dosavadním rozpouštědlům a postupům jejich přípravy. Posun destilačního rozmezí a složení má příznivý vliv na použití při polymeraci, zvláště sníženým obsahem metylcyklopentanu. Nejvýznačnější však je čistota nového rozpouštědla, která je 5 až 50 krát lepší než u dosud používaných. Také příprava vycházející v podstatě z upravené lehké benzinové frakce má všechny parametry lepší proti dosud používaným - nižší teplotu, vyšší objemovou rychlost a mnohonásobně delší životnost dearomatizačního katalytického systému. Také konečná destilace je řádově produktivnější a celý postup je zvláště energeticky výhodný. Zvláště výhodné je využití zbylých frakcí po izolaci rozpouštědla. Při destilaci se oddělí pentanová frakce spolu s 2,2-dimetylbutanem, jejíž oktanové číslo VM je vyšší než 88 jednotek bez přídavku olova a 98 jednotek s 0,4 g Pb/l (jako tetraetylolovo). Zbylá frakce obsahující n-hexan a C₆ cyklany se výhodně reformuje ve směsi s těžkými benziny.

Nové rozpouštědlo se hodí zvláště pro polymeraci propylenu, kde se za jeho přítomnosti dá získávat s klasickými i modifikovanými katalyzátory dobrý výtěžek polymeru vyhovujících vlastností zvl. z hlediska velikosti částic a z hlediska dobrého vysušení produktu.

Výhody vynálezu jsou doloženy v následujícím příkladu:

Příklad

Z hydrogenovaného ropného benzinu s teplotou varu 30 až 180 °C se isolovalo destilací frakce I. 30 až 75 °C podle vynálezu

a frakce II. 65 až 85 °C pro obvyklou výrobu n-hexanového koncentrátu. Výtěžek frakce I. 30 až 75 °C byl 20 % obj. a výtěžek frakce II. 65 až 85 °C 5 % obj.

Frakce I. obsahovala 50 % hmot. pentanů a 50 % hexanů včetně metylcyklopentanu a 0,7 % hmot. benzenu. V hexanech bylo 30 % n-hexanu a 70 % isohexanů (spolu s cyklopentanem). Bromový index byl 10 mg/100 g.

Frakce I. se vedla do reakčního systému obsahujícího katalyzátor, 0,35 % hmot. platiny na alumině a 5 % hmot. chloru spolu se 100 ppm tetrachlormetanu a s jedním molem vodíku na mol frakce.

Podmínky:

teplota vstupní 150 °C

tlak 7,0 MPa

prost. rychlost 4 obj./obj.h

Produkt obsahoval 2,5 % hmot. metylcyklopentanu, pod 0,01 % hmot. benzenu a měl Br index pod 1 mg/100 g. V hexanové frakci bylo 30 % 2,2-dimetylbutanu, 10 % 2,3-dimetylbutanu, 10 % n-hexanu, 48 % 2-metyl a 3-metylpentanu a 2 % cyklopentanu.

Superfrakcionací na třech kolonách se nejprve odstranily C₄ uhlovodíky spolu s HCl na 30 patrové koloně, pak C₅ uhlovodíky a 2,2-dimetylbutan na 40 patrové koloně a pak se isolovalo žádané rozpouštědlo na 80 patrové koloně. Jeho složení bylo 75 % isohexanů, 14 % n-hexanu a 1 % metylcyklopentanu, poměr isohexanů byl 1 : 1 : 6 (2,2-dimetylbutan : 2,3-dimetylbutan : 2 metyl - 3 metylpentan). Obsah benzenu byl pod 0,05 % hmot. a Br index prakticky 0.

Ze 100 m³ benzínu se vyrobilo 7 až 8 m³ hotového rozpouštědla.

Při srovnávacím pokusu obvyklým způsobem se frakce II.:

1. dearomatizovala na katalyzátoru obsahujícím na alumině pod 1 % hmot. Cl a 0,6 % hmot. Pt při 280 °C, 3,5 MPa, prost. rychlost 1 h⁻¹ a mol. poměrem H₂ : CH 7 : 1. Produkt obsahoval 0,05 až 0,1 % hmot. benzenu a Br index 2 až 3 mg/ 100 g. Po 6 dnech byl katalyzátor deaktivován a musel se složitě reaktivovat. Isolace cca 85 % n-hexanu probíhala s asi 20 % produktivity dosahované podle vynálezu. Z 100 m³ benzinu se získalo okolo 1 m³ n-hexanového koncentrátu, v němž bylo okolo 10 % hmot. škodlivého metylcyklopentanu;

2. extrahovala dietylglykolem spolu s aromatickým benzinem a isolovala se zpět z rafinátu při obsahu cca 0,05 % hmot. benzenu a s Br indexem okolo 20 až 50 mg/100 g. Isolace n-hexanového koncentrátu probíhala stejně jako v bodě 1. a výtěžek se snížil o 20 % proti bodu 1.

Z příkladu vyplývá, že produktivita výroby rozpouštědla podle vynálezu se zvýšila 8 až 10 krát a čistota se zvýšila 5 až 20 krát.

Obě rozpouštědla, standardní a podle vynálezu, se užila pro polymeraci propylenu v 50 litrovém reaktoru při teplotě 70 °C a 1,1 MPa. Doba polymerace byla 480 minut. S katalyzátorem na bázi TiCl₃ se dosáhlo těchto výsledků:

rozpouštědlo	standardní (n-hexan)	podle vynálezu (isohexanové)
výtěžnost PP g/g kat. h	291	293
složení polymeru:		
% ataktického PP	1,85	1,80
% isotaktického PP	98,6	98,7
sytná hmotnost kg/l	0,42	0,42
granulometrické složení PP		
částice nad 1 mm (% hmot.)	29	31
0,5 - 1	21	21
0,2 - 0,5	23	24
0,1 - 0,2	13	12
0,05 - 0,1	9	10

pod 0,05	4	2
množství sorbov. no		
rozpouštědla při 85 °C		
na PP prášek % hmot.	0,63	0,52

Je patrné, že nové produktivně vyrobené rozpouštědlo plně nahrazuje standardní typ a dochází se ke zlepšenému zrnění a vyrobený polypropylen se lépe suší.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

233 859

1. Rozpouštědlo pro Zieglerovu polymeraci olefinů, zvláště propylenu, vyznačené tím, že se skládá z 50 až 95 % hmot. isohexanů včetně cyklopentanu, 2 až 45 % hmot. n-hexanu, pod 0,5 % hmot. C₅ alkanů, pod 3 % hmot. metylcyklopentanu, pod 0,05 % hmot. benzenu, pod 0,01 % hmot. olefinů a pod 0,1 ppm síry.

2. Rozpouštědlo podle bodu 1, vyznačené tím, že uvedené isohexany jsou 2,2-dimethylbutan, 2,3-dimethylbutan, 2-methylpentan a 3-methylpentan v hmotnostním poměru 3 : 1 : 6 až 1 : 2 : 12 a obsah cyklopentanu v nich je 2 až 10 % hmot.

3. Způsob přípravy rozpouštědla pro Zieglerovu polymeraci olefinů podle bodu 1, vyznačený tím, že z hydrogenovaného ropného benzinu destilačního rozmezí 30 až 200 °C se rektifikací isoluje lehká frakce s rozmezím teploty varu 30 až 80 °C, výhodně 35 až 75 °C, ta se převádí při tlaku 2 až 8 MPa, prostorové rychlosti 1 až 10 obj./obj. h⁻¹, teplotě 100 až 220 °C za přítomnosti 0,5 až 5 molů vodíku na mol lehké frakce přes katalyzátor obsahující 0,1 až 1 % hmot. platiny na alumině aktivované 1 až 10 % hmot. chloru, načež se produkt nejprve rektifikací zbavuje C₄ uhlovodíků a pak dvojnásobnou superfrakcionací frakce 30 až 55 °C a frakce vroucí nad 70 °C.

4. Způsob přípravy rozpouštědla podle bodu 3, vyznačený tím, že lehká frakce obsahuje 25 až 55% hmot. C₅ alkanů, 75 až 45 % hmot. C₆ uhlovodíků včetně benzenu a metylcyklopentanu a do 5 % hmot. C₇ uhlovodíků převážně acyklických, pod 1 ppm vody a síry a pod 20 ppm olefinů.

5. Způsob přípravy podle bodů 3 a 4, vyznačený tím, že se k lehké frakci přidává 1 až 2 000 ppm chloru ve formě chlorderivátů uhlovodíků majících alespoň 2 chlorové atomy na atomech uhlíku.

6. Způsob přípravy podle bodu, 3 vyznačený tím, že přítomný plyn obsahující vodík má pod 1 ppm, výhodně pod 0,1 ppm vlhkosti.

7. Způsob přípravy podle bodu 3, vyznačený tím, že izolace rozpouštědla z reakčních produktů se provádí na 3 kolonách, z nichž první má 10 až 50 pater, druhá 25 až 80 pater a třetí 25 až 100 pater.