



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

253592

(11) (B3)

(51) Int. Cl.⁴

C 08 F 4/64

(22) Přihlášeno 21 08 84
(21) PV 6317-84

(40) Zveřejněno 16 04 87

(45) Vydáno 15 09 88

(72) Autor vynálezu

GROSS LAURENCE HERBERT, BRIDGEWATER,
NOSHAY ALLEN, EAST BRUNSWICK, NEW JERSEY (Sp.st.a.)

(73) Majitel patentu

UNION CARBIDE CORPORATION, DANBURY, CONNECTICUT (Sp.st.a.)

(54) Vícesložkový katalyzátorový prostředek a způsob jeho výroby

Vícesložkový vysoce aktivní katalyzátorový prostředek Zieglerova nebo Ziegler-Natta-ova typu sestává z

a) 50 až 95 % hmotnostních pevných inertních částic organického nosičového materiálu na bázi polyolefinového plastu, který má průměrnou velikost částic 0,05 až 0,35 mm, teplotu tání 70 až 170 °C a specifickou hmotnost 0,9 až 1,5 g/cm³ a

b) 5 až 50 % hmotnostních pevných částic katalyzátorového prekursoru tvořeného sloučeninou na bázi přechodného kovu ze skupiny IVa, Va nebo VIa periodické soustavy prvků, pro nízkotlakou polymeraci olefinů, přičemž částice katalyzátorového prekursoru jsou přilnuté na částicích organického nosičového materiálu.

Způsob výroby tohoto katalyzátorového prostředku je založen na smíchání složek a) a b) za vysoké rychlosti při zvýšené teplotě dosahované třením složek, až do dosažení produktu přesně definovaných vlastností. Prostředek je určen pro použití při nízkotlaké polymeraci v plynné fázi ve fluidním loži.

Tento vynález se týká vícesložkových vysoce aktivních katalyzátorových prostředků pro polymeraci olefinů, které jsou přizpůsobeny pro použití při nízkotlakém polymeračním postupu v plynné fázi. Tento vynález se zvláště týká katalyzátorů, které jsou upravené pro použití při nízkotlakém polymeračním postupu prováděném ve fluidizovaném loži s olefinem v plynné fázi. Je zde také uveden způsob výroby tohoto vícesložkového vysoce aktivního katalyzátorového prostředku.

Katalyzátory pro polymeraci olefinů na bázi přechodného kovu, které byly nejprve vyvinuté, se používali za nízkotlakých podmínek v rozpouštědlech nebo kapalných ředidlech za podmínek v rozpouštědlech nebo kapalných ředidlech za podmínek polymeračního postupu v roztoku nebo suspenzi. Pozdější pokrok v oboru technologie polymerace olefinů umožnily některé z takových katalyzátorů, které se mají používat při nízkotlakém postupu v plynné fázi, při kterém se zřídka používá rozpouštědla nebo kapalného ředidla, je-li vůbec použito. Pro použití při takových nízkotlakých postupech v plynné fázi se upravovaly různé typy katalyzátorů různými takovými způsoby, aby působily katalyticky při praktickém provedení těchto postupů. Třebaže byly použity různé modifikační techniky pro katalyzátory, jako bylo použito různých typů nosičů, které usnadnily použití těchto katalyzátorů při různých typech postupu v plynné fázi, bylo zjištěno, že je zapotřebí dále modifikovat známé složky těchto katalytických systémů, aby se umožnilo používat takových katalytických systémů jednodušším způsobem při postupech ve fluidním loži za účelem dosažení běžně požadovaných výsledků u produkovaných polymerů.

US patenty č. 4 048 415, 4 135 045 a 4 296 222 uvádějí, že katalytický prostředek pro polymeraci olefinů použitelný za nízkotlakých podmínek může být rozemlet na kuličky nebo mikropolymerovatelný, aby se dosáhlo vhodných forem katalyzátorů na bázi přechodného kovu, aniž by se použilo nosiče katalyzátoru. US patent č. 3 718 635 uvádí použití katalyzátoru k polymeraci olefinu za nízkého tlaku na nosiči ve formě rozemletých kuliček, který je nanesen na určitých nosičích na bázi oxidu kovu. Katalyzátory z těchto patentů jsou všechny určeny pro použití v přítomnosti inertního rozpouštědla nebo kapalného ředidla.

Kanadský patent č. 1 144 300 popisuje výrobu katalyzátorů tvořených rozemletými kuličkami pro polymeraci olefinů v přítomnosti halogenidu hořečnatého jako nosiče. Během stupně rozemílání na kuličky nebo po něm se mohou přidat anorganická nebo organická ředidla, jako oxid křemičitý-silika a polyethylen. Katalytický systém je určen pro použití při postupu ve fluidním loži v plynné fázi o nízkém tlaku.

Katalytické systémy vyrobené těmito postupy s rozemletými kuličkami nebo mikropulverizačními postupy, s anorganickými nebo organickými nosiči nebo ředícími materiály však mají nevýhody v tom ohledu, že pro použití takových katalytických systémů při polymeračních postupech v plynné fázi za nízkého tlaku a zvláště s ohledem na katalytické systémy, které se mají používat při postupu ve fluidním loži, morfologie těchto katalytických systémů, to jest jejich velikost a tvar částic, způsobuje obtíže při jejich dávkování do reaktoru v suché objemové formě a také při jejich fluidizaci v reaktoru. Tyto dávkovací a fluidizační problémy mohou vést ke vzniku destiček a chuchvalců polymeru v reaktoru samotném a/nebo ve vedení recirkulovaného plynu, co může přerušit podmínky operace v reaktoru v důsledku zanesení přívodního recirkulačního a odváděcího potrubí. Produkované polymery s takovými katalyzátory jsou rovněž vhodné pro nízkou sytnou hmotnost v důsledku nepravidelného rozměru částic a jejich relativně malé velikosti. Tyto charakteristiky takových polymerů mohou také přispět ke znečištění potrubí reaktoru destičkami a/nebo chuchvalci polymeru.

US patent č. 3 515 684 uvádí způsob výroby fluidizovatelných krakovacích katalyzátorů aglomerací, při vysoké rychlosti v mísicím zařízení vybaveném lopatkami, z velmi jemně rozmělněných částic směsi zeolitu a vody s olejem, jako kapalinou při vysoké rychlosti v mísicím zařízení vybaveném lopatkami. Výsledný aglomerovaný produkt tvoří disperzi částic zeolitu o velikosti asi 15 až 150 mikrometrů v oleji. Tyto částice se však získávají z oleje a dále zpracovávají před použitím jako katalytický materiál v krakovacím postupu.

US patent č. 28 361 na použití popisuje užití zařízení ke konečné úpravě, vybavené lopatkami o vysoké rychlosti pro účely přípravy masterbečů z pigmentovaných polymerů včetně polyethylenu a polypropylenu.

Žádný z těchto literárních odkazů však neuvádí použití zařízení ke konečné úpravě, vybavené lopatkami o vysoké rychlosti pro výrobu katalyzátorů k polymeraci olefinů, které jsou zvláště přizpůsobeny pro použití při polymeračním postupu v plynné fázi o nízkém tlaku.

US patent č. 3 990 993 uvádí způsob ukládání katalyzátoru pro polymeraci olefinu o malé velikosti částic na tkaninu podobnou submikroskopickým vláknitým strukturám polymerních nosičů, jako je polytetrafluorethylen a polyethylen při použití kompresivního stříkacího účinku v různých typech mísících zařízení. Zde však nejsou uvedeny žádné detaily týkající se použití takových katalytických systémů při polymeraci v plynné fázi. Dalo by se očekávat, že takové katalytické systémy na nosiči by nemohly být důkladně nanášeny na polymerních tkaninách a mohly by se z nich snadno oddělovat v turbulentním reakčním prostředí, jaké je v plynném fluidizovaném loži a také by vznikaly výrobní problémy díky destičkám a chuchvalcům polymeru.

Předmětem tohoto vynálezu je vícesložkový vysoce aktivní katalyzátorový prostředek na bázi přechodného kovu, který je určen pro polymeraci olefinů polymeračním postupem prováděným v plynné fázi ve fluidizovaném loži.

Vícesložkový vysoce aktivní katalyzátorový prostředek Zieglerova nebo Ziegler-Natta-ova typu sestává podle tohoto vynálezu z

a) 50 až 95 % hmotnostních pevných inertních částic organického nosičového materiálu na bázi polyolefinového plastu, který má průměrnou velikost částic 0,05 až 0,35 mm, teplotu tání 70 až 170 °C a specifickou hmotnost 0,9 až 1,5 g/cm³ a

b) 5 až 50 % hmotnostních pevných částic katalyzátorového prekurzoru tvořeného sloučeninou na bázi přechodného kovu ze skupiny IVa, Va nebo VIa periodické soustavy prvků, pro nízkotlakou polymeraci olefinů, přičemž částice katalyzátorového prekurzoru jsou přilnuté na částicích organického nosičového materiálu.

Podle tohoto vynálezu nyní bylo zjištěno, že prekurzory pevných katalyzátorů tvořené sloučeninou na bázi přechodného kovu ze skupiny IVa, Va nebo VIa periodické soustavy prvků, o vysoké aktivitě pro nízkotlakou polymeraci olefinů, se mohou snadno upravit k použití při polymeračním postupu v plynné fázi pro účely významného zlepšení při použití takových katalyzátorů prodloužením časového intervalu v reaktorech při míchání částic katalyzátorového prekurzoru s částicemi organického materiálu, jako nosiče, v zařízení pro konečnou úpravu vybaveném lopatkami, o vysoké rychlosti za podmínek způsobujících, že částice nosičového materiálu se spojí a jednotlivý prekurzor katalyzátoru splyne se spojenými nosičovými materiály.

Katalytické systémy pro nízkotlakou polymeraci olefinu podle tohoto vynálezu zahrnují katalytickou sloučeninu přechodného kovu a organokovovou aktivační neboli kokatalyzátorovou sloučeninu a mohou být obecně charakterizovány jako katalytické systémy o vysoké aktivitě Zieglerova nebo Ziegler-Natta-ova typu.

Výrazem katalyzátor "o vysoké aktivitě" se rozumí buď

Zieglerův katalytický systém, který je schopen při polymeračním postupu v suspenzi tvořené alifatickým uhlovodíkovým rozpouštědlem nebo roztokem kapalného monomeru vyrobit ethylenové homopolymery a/nebo kopolymery při úrovni produktivity řádově alespoň 200 000, s výhodou alespoň 500 000 g plastu na 1 g přechodného kovu použitého v katalyzátoru,

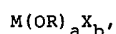
nebo

Ziegler-Natta-ův stereospecifický katalytický systém, který je schopen při polymeračním postupu v suspenzi tvořené alifatickým uhlovodíkovým rozpouštědlem nebo roztokem kapalného monomeru vyrobit stereoregulární olefinové polymery při úrovni produktivity řádově alespoň 100 000, s výhodou alespoň 300 000 g plastu na 1 g přechodného kovu použitého v katalyzátoru.

Výraz "stereospecifický katalyzátor" znamená katalytický systém uzpůsobený pro výrobu stereoregulárního polymeru, to znamená olefinových polymerů, které mají isotakticitu alespoň 80, s výhodou alespoň 90 %.

Sloučeniny přechodných kovů jsou sloučeniny kovů ze skupiny IVA, Va nebo VIA periodické soustavy. Výhodnými přechodnými kovy jsou titan, vanad, zirkonium a hafnium. Výhodné katalyzátorové sloučeniny přechodného kovu jsou halogenidy, zvláště chloridy, oxyhalogenidy a alkoxidy.

Sloučeniny mají strukturu obecného vzorce



kde

M	znamená titan, vanad, zirkonium nebo hafnium,
R	znamená alifatickou nebo aromatickou uhlovodíkovou skupinu s 1 až 14 atomy uhlíku nebo skupinu vzorce COR' , v němž R' znamená alifatickou nebo aromatickou uhlovodíkovou skupinu s 1 až 14 atomy uhlíku,
X	znamená chlor, brom, jod nebo jejich směsi,
a	značí nulu nebo 1,
b	značí 2 až 4 včetně a

součet $a + b$ je roven valenci M a je obvykle 3 nebo 4, pokud M znamená titan nebo vanad a je 4, pokud M znamená zirkonium nebo hafnium.

Sloučeniny přechodného kovu se mohou používat jednotlivě nebo ve vzájemných směsích a zahrnují:

$TiCl_3$, VCl_3 , $TiCl_4$, VCl_4 , $Ti(OCH_3)Cl_3$, $Ti(OC_6H_5)Cl_3$, $Ti(OCOCH_3)Cl_3$, $Ti(OCOC_6H_5)Cl_3$, $ZrCl_4$ a $HfCl_4$.

Tyto sloučeniny přechodného kovu se mohou použít čisté pokud jsou v pevné formě, nebo se mohou převést na takovou pevnou formu, tvorbou komplexu s nosičními materiály, jež tvoří pevné komplexy se sloučeninami přechodných kovů. Takové komplexotvorné prostředky zahrnují sloučeniny kovů ze skupiny IIA periodického systému, zvláště sloučeniny hořčíku, jako oxid hořečnatý, chlorid hořečnatý, bromid hořečnatý, jodid hořečnatý, $MgOCl$ a jejich směsi. Bezvodý chlorid hořečnatý je nejvýhodnější z takových sloučenin.

Sloučeniny přechodných kovů s komplexotvornými nosičovými sloučeninami nebo bez takových sloučenin, se mohou také používat se sloučeninou působící jako donor elektronů, který také tvoří komplex se sloučeninami přechodných kovů. Tyto sloučeniny působící jako donor elektronů jsou jako takové známé v oboru a také jako Lewisovy báze zahrnující estery, ethery ketony, silany a aminy.

Tyto estery, ethery, ketony, silany a aminy zahrnující takové sloučeniny, jako jsou alkylestery alifatických a aromatických karboxylových kyselin, alifatické a cyklické ethery a alifatické ketony. Silany zahrnují polysiloxany, alkoxy-, alkylalkoxy-, a arylalkoxysilany a halogenované deriváty takových silanů. Výhodné silany jsou fenyltrimethoxysilan a fenyltriethoxysilany. Aminy zahrnují di- a polyaminosloučeniny, jako 1,2,4-trimethylpiperazin, N,N,N',N'-tetramethylethylen-diamin, N,N,N',N'-tetraethylethylen-diamin, 2-dimethylaminopyridin, N,N'-dimethylpiperazin, ortho-fenylen-diamin, N,N'-dibenzylethylen-diamin, N,N',N'-dibenzylethylen-diamin a 2,3,N,N'-dimethylnafthylendiamin. Mezi výhodné aminy zahrnuje N,N,N',N'-tetraethylethylen-diamin. Výhodné estery a ethery jsou alkylestery nasycených alifatických karboxylových kyselin s 1 až 10 atomy uhlíku, alkylestery aromatických karboxylových kyselin se 7 až 15 atomy uhlíku, alifatické ethery se 2 až 8 atomy uhlíku, s výhodou se 3 nebo 4 atomy uhlíku, cyklické ethery se 3 až 5 atomy uhlíku a s výhodou cyklické monoethery nebo diethery se 4 atomy uhlíku. Mezi nejvýhodnější sloučeniny se zahrnuje ethylenisát a tetrahydrofuran.

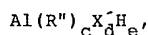
Na 1 molární díl komplexů získaných reakcí sloučeniny přechodného kovu se sloučeninou působící jako donor elektronů (zde dále označováno též jako ED sloučenina) se používá asi 0 až 200, s výhodou 10 až 80 molárních dílů hořčičnaté sloučeniny.

Na 1 molární díl sloučeniny přechodného kovu se používá asi 0 až 3, s výhodou 1 až 2 molárních dílů sloučeniny působící jako donor elektronů.

Zde používaný výraz "prekurzor katalyzátoru" znamená sloučeninu přechodného kovu samotnou nebo sloučenou s nosičem typu komplexotvorné anorganické sloučeniny a/nebo sloučeninou působící jako donor elektronů, avšak buď bez organických nosičů uvedených dále, nebo plně aktivovaného množství sloučeniny působící jako aktivátor.

Úroveň produktivity u těchto vysoce aktivních katalyzátorů není významně ovlivněna, když se tyto katalytické systémy modifikují jak je zde uvedeno, pro použití při polymeraci olefinu ve fluidním loži. Bez modifikace katalyzátoru zde popsané se však vysoce aktivní katalyzátory nemohou použít k dosažení vysoké produktivity při postupech v plynné fázi, bez významně nepříznivého ovlivnění rozsahu pracovních postupů v reaktorech, ve kterých se použily.

Sloučeniny působící jako aktivátor jsou s výhodou organokovové sloučeniny s kovy ze skupiny Ia, IIa nebo IIIa periodické soustavy a výhodněji jde o hliník, zinek, kadmium nebo hořčík. Nejvýhodnější sloučeniny mají strukturu



kde

X⁺ znamená chlor nebo skupinu OR⁺,

R⁺ a R⁻ jsou stejné nebo rozdílné a znamenají nenasycené uhlovodíkové skupiny s 1 až 14 atomy uhlíku,

c značí nulu až 3,

d znamená nulu až 1,5,

e znamená 1 nebo nulu a

součet c + d + e značí 3.

Sloučeniny působící jako aktivátor se mohou používat jednotlivě nebo ve vzájemných směsích a zahrnují Al(C₂H₅)₃, Al(C₂H₅)₂Cl, Al(i-C₄H₉)₃, Al₂(C₂H₅)₃Cl₃, Al(i-C₄H₉)₂H, Al(C₆H₁₃)₃, Al(C₈H₁₇)₃, Al(C₂H₅)₂H, Al(C₂H₅)₂(OC₂H₅), Zn(C₂H₅)₂, Cd(C₂H₅)₂ a Mg(C₂H₅)₂.

Na 1 molární díl sloučeniny přechodného kovu v použitém aktivovaném katalyzátoru podle tohoto vynálezu se užívá asi 10 až 400, s výhodou asi 50 až 150 molárních dílů sloučeniny působící jako aktivátor.

Sloučeniny působící jako donor elektronů, jak jsou popsány výše se mohou také použít ve formě komplexů se sloučeninami působícími jako aktivátor za účelem zvýšení stereospecificity katalyzátorů stereospecifické polymerace olefinu Ziegler-Natta-ova typu. Donory elektronů a aktivátory v takovém případě by se použily při molárním poměru aktivátoru k donoru elektronů asi 0,5:1 až 20:1, s výhodou asi 1:1 až 5:1.

Organickým nosičovým materiálem používaným při výrobě katalytických systémů podle tohoto vynálezu jsou jednotlivé polymerní uhlovodíkové materiály. K usnadnění jejich použití při výrobě nosičových katalytických systémů by tyto měly mít s výhodou teplotu tání nebo teplotu skelného přechodu asi 70 až 170 °C, s výhodou asi 90 až 140 °C, při průměrné velikosti částic asi 0,05 až 0,35 mm a distribuci velikosti částic, při které není více než 10 % hmotnostních materiálu o velikosti částic pod 0,02 mm.

Pro usnadnění použití nosičového katalytického systému při způsobu polymerace v plynné fázi a zvláště při způsobu ve fluidizované plynné fázi, jednotlivé částicové materiály jako takové dříve než jsou na prekurzoru katalyzátoru uloženy nebo do něho vneseny, by s výhodou měly mít tyto charakteristické vlastnosti:

specifická hmotnost asi 0,9 až 1,5 g/cm³
sypná měrná hmotnost asi 0,081 až 0,567 g/cm³
s výhodou asi 0,243 až 0,567 g/cm³ a
objem vnějších dutin asi 0,8 až 5,0 cm³/g.

Objem vnějších dutin je mírou kulatosti částic a účinnosti obalení.

Příklady polymerních organických nosičových materiálů, které se mohou používat, zahrnují polyolefinové plasty, jako homopolymery a kopolymery monoolefinů a polyenů se 2 až 8 atomy uhlíku, jako je polyethylen, polypropylen, polybuten, poly(4-methylpenten), polystyren a polydieny, a kopolymery ethylenu a propylenu, které spolu vytvářejí nebo které tvoří s monoolefiny a/nebo polyeny se 4 až 8 atomy uhlíku.

Organický nosičový materiál musí být chemicky inertní ke všem složkám polymeračního reakčního systému, ve kterém se používá. Organický nosič se používá v množství asi 60 až 95 % hmotnostních, s výhodou asi 65 až 90 % hmotnostních, společně s asi 5 až 40 % hmotnostními, s výhodou asi 10 až 35 % hmotnostními, katalyzátorového prekurzoru na bázi přechodného kovu, při výrobě nosičových prostředků podle tohoto vynálezu.

Způsob výroby katalyzátorového prostředku pro polymeraci olefinů užívaného při polymeračním postupu ve fluidizované loži podle tohoto vynálezu spočívá v tom, že se v zařízení pro konečnou úpravu s lopatkami při vysoké rychlosti míchá

a) 50 až 95 % hmotnostních pevných inertních organických částic nosičového materiálu na bázi polyolefinového plastu, který má průměrnou velikost částic 0,05 až 0,35 mm, teplotu tání 70 až 170 °C a specifickou hmotnost 0,9 až 1,5 g/cm³ a

b) 5 až 50 % hmotnostních pevných částic katalyzátorového prekurzoru na bázi přechodného kovu ze skupiny IVa, Va nebo VIa periodické soustavy prvků, pro nízkotlakou polymeraci olefinů, který je prekurzorem katalyzátoru o vysoké aktivitě Zieglerova nebo Ziegler-Natta-ova typu,

přičemž v míchání se pokračuje za podmínek tření uvolňujícího teplo po časové období, které dostačuje,

a) aby částice nosičového materiálu změkly, avšak aby nedošlo k jejich vzájemnému splýnutí a

b) částice katalyzátorového prekurzoru se pevně zakotvily a/nebo přilnuly k uvedeným částicím a), aniž by byly příčinou zhoršení chemické povahy částic a) nebo částic b).

Při vlastní výrobě katalyzátorového prostředku podle vynálezu se nevyžaduje použití redukčního prostředku, tedy aktivujícího množství organokovové sloučeniny, dokud se katalyzátorový prekurzor nezavede do lože používaného při polymeračním postupu.

Vlastní způsob se obvykle provádí tím, že se požadované množství částic organického nosiče a částic prekurzorového prostředku, který tvoří sloučenina na bázi přechodného kovu ze skupiny IVa, Va nebo VIa periodické soustavy prvků, nadávkuje najednou nebo postupně během časového intervalu do zařízení pro konečnou úpravu vybaveného lopatkami o vysoké rychlosti otáčení. Tímto zařízením je v podstatě horizontální mísicí komora válcového tvaru, která má mísicí objem asi 1 až 150 litrů a má motorem poháněný hřídel, který prochází komorou, na hřídeli je umístěn větší počet ramen a zařízení je vybaveno stěrkami. V závislosti na délce jednotky může být k hřídeli připojeno asi 4 až 20 ramen. Obvykle se používá dvou souborů stěrek, kde každá z nich je na jednom konci hřídele.

Zařízení pro konečnou úpravu může být chlazeno vodou a vybaveno dávkovacím otvorem a odvodním potrubím, přičemž se obvykle pracuje při gravitačním dávkování. Motor, který pohání hřídel a lopatky, je schopen zpracovat šarži nosičového a prekurzorového materiálu při rychlosti lopatkového vyprazdňování alespoň 3,2 až 19,0 m/s, s výhodou 12,7 až 17,8 m/s. Zařízení pro konečnou úpravu může pracovat násadovým nebo nepřetržitým způsobem.

Částicové materiály se tak navzájem míchají po dostatečně dlouhou dobu a při dost vysoké teplotě, že částice organického nosiče změknou a částice materiálu tvořícího prekurzor katalyzátoru se na něm zakotví a/nebo se přichytí do změkklých nosičových materiálů, ale za takových časových a teplotních podmínek, že se vyhne chemickému rozkladu některé z těchto částic materiálů. Použitá teplota při mísicí operaci je v podstatě způsobena teplem vzniklým třením během mísicí operace. Teplota se musí řídit tak, aby se vyhnulo spojení mezi jednotlivými částicemi nosičového materiálu. Není zapotřebí dodávat do míchané směsi dodatečné teplo a k odstranění vyvíjecího se tepla může použít chlazení míchané směsi. Vzestup teploty se může také řídit regulací rychlosti vyprazdňování lopatek, co reguluje uvolňování tepla třením. V míchání obou částicových materiálů se pokračuje dokud se nedosáhne účinnosti přilnavosti asi alespoň 45 % hmotnostních, s výhodou alespoň 75 až 90 % hmotnostních. To může trvat asi 5 až 100 minut v závislosti na velikosti zpracovávané násady. Zde používaný výraz "účinnost přilnavosti" znamená procento hmotnostní z celkového množství nadávkovaného katalyzátoru, který se přichytí k nosiči.

Po ukončení mísicí operace se smíchané částice odstraní a ochladí na teplotu místnosti. Výsledné částice, které mají částice prekurzoru pevně přichycené na částicích nosiče, jsou v podstatě stejné velikosti a tvaru, jako původní částice nosiče.

Reaktory s fluidním ložem vhodné pro nepřetržitou výrobu polymerů z olefinů byly již popsány a jsou dobře známy v oboru. Reaktory s fluidním ložem vhodné k tomuto účelu jsou popsány na příklad v US patentových spisech č. 4 302 565 a 4 370 456, na které se zde poukazuje jako na známý stav techniky. Uvedené patenty rovněž popisují katalytické prostředky vhodné pro výrobu takových polymerů.

Vodík se může používat jako prostředek pro přenos řetězce k regulaci indexu toku taveniny polymerů vyráběného při způsobu. Obecně reakční směs obsahuje vodík v množství postačujícím pro výrobu, přičemž molární poměr vodíku k monomeru činí 0,01:1 až 0,5:1. Kromě vodíku se k řízení indexu toku taveniny produkovaného polymeru mohou použít jiné prostředky pro přenos řetězce.

Plynná reakční směs by měla být samozřejmě prakticky zbavena katalytických jedů, jako je vlhkost, kyslík, oxid uhelnatý, oxid uhličitý, acetylen a podobně.

Polymerační postup se obvykle provádí za teploty asi 50 až 100 °C, s výhodou 70 až 90 °C, za tlaku asi 687 až 2 748 kPa, s výhodou asi 1 030 až 2 061 kPa, jako dodávaného dávkovaného plynného monomeru a ředidla. Ježto je polymerační reakce exotermní, k odstranění přebytku reakčního tepla se používá výměníku tepla nebo jiných prostředků v potrubí recirkulovaného plynu.

Za účelem udržení životaschopného fluidizovaného lože, rychlost plynu na povrchu u plynné reakční směsi vedené ložem musí překračovat minimální průtok potřebný pro fluidizaci a s výhodou je alespoň 60,9 mm za sekundu nad minimálním průtokem. Obvykle tato rychlost plynu nepřekračuje 1,52 m/s a zvláště obvykle stačí rychlost, která není větší než 762 mm/s.

Je-li zapotřebí, prekurzorový prostředek nosičového katalyzátoru se může částečně aktivovat před jeho zavedením do polymeračního reaktoru. Výsledným produktem jsou volně tekoucí pevné částice materiálu, jehož aktivizace se dokončí přidávkou sloučeniny působící jako aktivátor, která může být stejná nebo odlišná od zmíněné sloučeniny působící jako aktivátor.

Popřípadě prekurzorový prostředek nosičového katalyzátoru může být, je-li zapotřebí, úplně aktivován v polymeračním reaktoru bez jakékoli předchozí aktivace vně reaktoru, způsobem popsaným v US patentu č. 4 383 095, na který se zde jako na známý stav poukazuje.

Částečně aktivovaný nebo zcela neaktivovaný prekurzorový prostředek nosičového katalyzátoru a požadované množství sloučeniny působící jako aktivátor nutné k úplné aktivaci prekurzorového prostředku se s výhodou dávkuje do reaktoru odděleným přívodním potrubím. Sloučenina působící jako aktivátor se může rozstříkovat v reaktoru ve formě svého roztoku v uhlovodíkovém rozpouštědle, jako je isopentan, hexan nebo minerální olej. Tento roztok obvykle obsahuje od asi 2 do 30 % hmotnostních sloučeniny působící jako aktivátor. Do reaktoru se sloučenina působící jako aktivátor přidává v množství, které v reaktoru postačuje, aby molární poměr veškerého kovu aktivátoru k přechodnému kovu byl asi od 10:1 do 400:1, s výhodou asi od 50:1 do 150:1.

Při nepřetržitém postupu v plynné fázi ve fluidním loži zde uváděné, oddělená část částečně aktivovaného nebo zcela neaktivovaného prekurzorového prostředku nosičového katalyzátoru se nepřetržitě dávkuje do reaktoru s oddělenými podíly sloučeniny působící jako aktivátor, která je zapotřebí k úplné aktivaci částečně aktivovaného nebo zcela neaktivovaného prekurzorového prostředku, během nepřetržitého polymeračního postupu za účelem náhrady aktivního katalyzátoru, který se v průběhu reakce spotřebuje.

Výroba za polymeračních podmínek a s katalytickým prostředkem zde popsaným umožňuje nepřetržitou polymeraci olefinových monomerů jednotlivě nebo ve vzájemných směsích ve fluidizovaném loži za vzniku pevných polymerů olefinu ve formě částic bez nadměrného znečištění reaktoru. Výraz "nepřetržitě polymerovat" se zde používá k označení schopnosti nepřerušit polymeraci po dobu týdne, to jest alespoň déle než 168 hodin a obvykle překračuje 1 000 hodin, aniž by došlo k znečištění reaktoru v důsledku velké aglomerace polymeru.

Následující příklady jsou určeny k ilustraci prostředků a způsobu výroby podle tohoto vynálezu a nejsou zamýšleny jako omezení rozsahu vynálezu.

Vlastnosti používaných katalytických prostředků a vyráběných polymerů se stanovují těmito testovacími metodami:

Specifická hmotnost	Stanovuje se podle americké normy ASTM D 792. Kotoučky se vyrábí a kondicionují 1 hodinu při teplotě 100 °C k dosažení rovnovážné krystalinity. Měření specifické hmotnosti se potom provádí na spádové koloně ke stanovení hustoty.
Produktivita	Vzorek produkovaného plastu se spálí a stanoví se % hmotnostní popela. Protože popel v podstatě sestává z katalyzátoru, produktivitou je tak hmotnost produkovaného polymeru v gramech na hmotnost celkově spotřebovaného katalyzátoru v gramech. Množství kovů a halogenidů v popelu se stanovuje elementární analýzou.
Průměrná velikost částic	Vypočítá se z údajů síťové analýzy změřených podle americké normy ASTM D 1 921, metody A, za použití vzorku o hmotnosti 30 až 200 gramů. Výpočet je vztažen na hmotnost frakcí zadržených na síti.
Sypná měrná hmotnost	Plast se plní přes nálevku o průměru 9,5 mm do 100 ml odměrného válce k rysce 100 ml, aniž by se s válcem zatřepalo a stanoví se rozdílem hmotnost.
Objem vnějších dutin	Technika vsakování kapaliny se použije ke změření objemu vnitřních dutin (IVV). Objem vnějších dutin (EVV) se potom vypočítá ze vztahu:

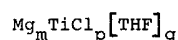
$$EVV = \frac{1}{\text{sypná měrná hmotnost}} - \frac{1}{\text{specifická hmotnost plastu}} - IVV$$

V souvislosti se "skupinami" kovů se zde odkazuje na skupiny kovů podle Mendělejevovy periodické tabulky prvků.

P ř í k l a d y

Katalyzátorový prekurzorový prostředek

Katalyzátorový prekurzorový prostředek používaný v příkladech uvedených dále je prostředek rozemletý na kuličky, které mají průměrnou velikost částic v rozmezí asi 2 až 50 mikrometrů. Prekurzorový prostředek, když se použije se sloučeninami působícími jako aktivátor, představuje vysoce aktivní katalyzátor pro polymeraci ethyleny. Připravuje se z chloridu titaničitého jako sloučeniny přechodného kovu, chloridu hořečnatého, jako komplexotvorného nosiče a tetrahydrofuranu jako komplexotvorného nosiče a tetrahydrofuranu jako komplexotvorného donoru elektronů, podle postupu uvedeného v kanadském patentu č. 1 144 300, který se uvádí jako známý stav techniky. Tento prekurzorový prostředek chemicky je přizpůsoben prostředku vzorce



kde

m je ≥ 5 až ≤ 200 ,

p je ≥ 13 až ≤ 403 ,

q je ≥ 0 až $\leq 3,0$ a

THF znamená tetrahydrofuran.

Nosičový materiál

Nosič použitý v těchto příkladech jsou částice pevné látky tvořené vysokotlakým polyethylenem o nízké specifické hmotnosti, které mají teplotu tání 95°C , specifickou hmotnost $0,93\text{ g/cm}^3$, sypanou měrnou hmotnost $0,355\text{ g/cm}^3$ a objem vnějších dutin $1,39\text{ cm}^3/\text{g}$ (objem vnitřních dutin je $0,29\text{ cm}^3/\text{g}$). Distribuce velikosti částic nosiče je taková, že žádné částice nemají velikost pod $0,09\text{ mm}$. Částice mají velikost v rozmezí $0,09$ až $0,15\text{ mm}$.

Konečné zpracování

70 g dávka (35 % hmotnostních) katalyzátorového prekurzoru a 130 g (65 % hmotnostních) nosiče se vnese za teploty 25°C a pod inertní dusíkovou atmosférou a při způsobu zpracování v násadě do zařízení pro konečné zpracování o délce 102 mm a průměru 152 mm, které má vnitřní objem asi 1 litr. Tato zařízení se uzavře a hřídel se čtyřmi lopatkami se uvede do chodu při rychlosti 6,3 m za sekund. Teplota míchané násady stoupne na 100°C v důsledku intenzivního míchání a tření teplem. Rychlost hřídele se potom sníží, po asi 20 minutách na 5,3 m za sekundu, aby se udržela teplota míchaného materiálu asi 100°C . Po konečné úpravě se dávka udržuje za teploty 100°C celkem 30 minut, hřídel se zastaví a konečný materiál se potom vyjme ze zařízení pro konečné zpracování. Výsledný materiál je ve formě částic které mají průměrnou velikost asi 100 mikrometrů.

Elektronová difrakční spektroskopie (EDS) konečného produktu ukazuje, že každá částice v podstatě sestává z nosičového jádra jednotně povléknutého prekurzorovým prostředkem.

Polymerační reakce

Konečný katalyzátorový prekurzor vyrobený jak je popsáno výše se použije k terpolymeraci ethylenu (C_2), propylenu (C_3) a 1-hexenu (C_6) při způsobu prováděném v plynné fázi ve fluidizovaném loži v zařízení v podstatě popsaném v US patentech č. 4 359 561 a 4 363 904 a s objemem lože asi 198,2 litrů. Reaktor se nechá pracovat za teploty 85°C při výtěžku v prostoru a čase od 3,5 do 5,0 za parciálního tlaku 549,6 až 687 kPa ethylenu a dávkovaného plynu se C_2 a C_6 při molárním poměru $\text{C}_2:\text{C}_3$ rovném 16:1 a molárním poměru $\text{C}_2:\text{C}_6$ rovném 11:1. Jako aktivátorová sloučenina se používá triethylhliník, přičemž použitý molární poměr Al:Ti je roven 35:50. Aktivace se provádí v reaktoru. Aktivátor se dávkuje do reaktoru jako hmotnostně 5% roztok v uhlovodíkovém rozpouštědle rychlostí asi 100 ml/h.

Dávkování katalyzátoru a průběh reakce jsou hladké a nepřetržité, jak ukazuje nepřetržitý provozování reaktoru po dobu rovnou nebo větší než 2 dny bez zanesení dávkovacího zařízení katalyzátoru nebo vzniku destiček nebo chuchvalců polymeru v něm. Produkovaným polymerem je terpolymer, který má specifickou hmotnost $0,918\text{ g/cm}^3$, index toku taveniny 48 a sypanou specifickou hmotnost $0,285\text{ g/cm}^3$. Polymer se získává z reaktoru v množství asi 11,3 kg za hodinu při úrovni produktivity asi 1 000 000 g polymeru na 1 g titanu v katalyzátoru.

Porovnání polymeračních reakcí

Katalyzátorový prekurzor v konečné neupravené a nepřizpůsobené formě se použije při pokusu k výrobě ethylen-1-butenového kopolymeru při poměru C_4 k C_2 od 0,30 do 0,32, při specifické hmotnosti 0,918 až $0,922\text{ g/cm}^3$. Jde o jednodušší polymerační postup, než je terpolymerační postup, při kterém se použije konečně upraveného prekurzorového katalytického prostředku.

Reakce se provádí v reaktorovém systému, který je stejný jako se použil pro terpolymerační reakci. Reaktor se nechá pracovat za teploty 85°C při výtěžku v prostoru a čase 2,3 za celkového reakčního tlaku 1 374 kPa. Jako aktivátorová sloučenina se použije triethylhliník, přičemž se použije molárního poměru hliníku k titanu rovného 65. Aktivátor se dávkuje do reaktoru jako hmotnostně 10% roztok v uhlovodíkovém rozpouštědle.

Reaktor však se musí odstavit po provozování kratším než 24 hodiny. Provoz je velmi nestabilní a vede ke vzniku povlaků a destiček polymeru na stěnách reaktoru. Tvorba povlaků a destiček je zapříčiněna migrací katalyzátoru ke stěnám reaktoru. Zde se tvoří z katalyzátorem obohacených polymerních materiálů povlaky, destičky a chuchvalce. Tato nestabilní reakční operace je také charakterizována velkým poklesem teploty (asi 10 až 20 °C) a trvalými problémy způsobenými ucpáváním dávkovacího zařízení pro katalyzátor.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Vícesložkový katalyzátorový prostředek Zieglerova nebo Ziegler-Natta-ova typu, vyznačující se tím, že sestává z

a) 50 až 95 % hmotnostních pevných inertních částic organického nosičového materiálu na bázi polyolefinového plastu, který má průměrnou velikost částic 0,05 až 0,35 mm, teplotu tání 70 až 170 °C a specifickou hmotnost 0,9 až 1,5 g/cm³ a

b) 5 až 50 % hmotnostních pevných částic katalyzátorového prekurzoru tvořeného sloučeninou na bázi přechodného kovu ze skupiny IVa, Va nebo VIa periodické soustavy prvků, pro nízkotlakou polymeraci olefinů, přičemž částice katalyzátorového prekurzoru jsou přilnuté na částicích organického nosičového materiálu.

2. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že nosičovým materiálem je polyethylenový plast.

3. Prostředek podle bodu 1, vyznačující se tím, že nosičovým materiálem je polypropylenový plast.

4. Prostředek podle některého z bodů 1 až 3, vyznačující se tím, že obsahuje

a) katalyzátorový prekurzor podle bodu 1 a

b) aktivující množství organokovové sloučeniny působící jako redukční prostředek.

5. Prostředek podle bodu 4, vyznačující se tím, že redukční prostředek je založen na sloučenině kovu ze skupiny Ia, IIa nebo IIIa periodické soustavy prvků.

6. Prostředek podle bodu 4 nebo 5, vyznačující se tím, že sloučeniny a) a b) jsou obsaženy v atomovém poměru 10:400, vztaženo na původní obsah kovu ve sloučeninách.

7. Způsob výroby katalyzátorového prostředku podle bodů 1 až 6, pro polymeraci olefinů používaného při polymeračním postupu ve fluidizovaném loži, vyznačující se tím, že se v zařízení pro konečnou úpravu s lopatkami při vysoké rychlosti míchá

a) 50 až 95 % hmotnostních pevných inertních organických částic nosičového materiálu, který má průměrnou velikost částic 0,05 až 0,35 mm, teplotu tání 70 až 170 °C a specifickou hmotnost 0,9 až 1,5 g/cm³ a

b) 5 až 50 % hmotnostních pevných částic katalyzátorového prekurzoru tvořeného sloučeninou na bázi přechodného kovu ze skupiny IVa, Va nebo VIa periodické soustavy prvků, pro nízkotlakou polymeraci olefinů, který je prekurzorem o vysoké aktivitě katalyzátoru Zieglerova nebo Ziegler-Natta-ova typu,

přičemž v míchání se pokračuje za podmínek tření uvolňujícího teplo po časové období, které dostačuje,

- a) aby částice nosičového materiálu změkly, avšak nedošlo k jejich vzájemnému splynutí a
- b) částice katalyzátorového prekurzoru se pevně zakotvily a/nebo přilnuly k částicím a),
- aniž by byly příčinou zhoršení chemické povahy částic a) nebo částic b).