

PŘÍHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2000 - 4754

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 08 F 10/02

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **26.06.1999**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **01.07.1998**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1998/19829399**

(33) Země priority: **DE**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **13.02.2002**
(Věstník č. 2/2002)

(86) PCT číslo: **PCT/DE99/01874**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO00/01740**

(71) Přihlašovatel:

BUNA SOW LEUNA OLEFINVERBUND GMBH,
Schkopau, DE;
DOW BENELUX N. V., Hoek, NL;

(72) Původce:

Zschoch Werner, Naumburg, DE;
Beer Harald, Holleben, DE;
Mezquita Juan M., Terneuzen, NL;
Lohse Gerd, Schkopau, DE;
Berbee Otto, Hulst, NL;

(74) Zástupce:

PATENTSERVIS PRAHA a.s., Jivenská 1, Praha 4,
14000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Způsob výroby homopolymerů a kopolymerů
ethylenu

(57) Anotace:

Způsob výroby homopolymerů a kopolymerů ethylenu, vyznačující se nízkou měrnou hmotností do 0,930 g/cm³ a indexu toku v rozsahu od 0,15 až 25 g/10min.(2,16 kg; 190 °C). Zmíněné polymery se vyznačují zlepšenou výrobní stabilitou a zlepšenou použitelností výrobního zařízení za tlaků vyšších než 100 MPa teplot až 330 °C. Polymery jsou vyráběny v trubkových reaktorech v přítomnosti radikálových iniciátorů, dále kyslíku a regulátorů přenosu řetězce, z nichž alespoň má aldehydickou strukturu. Podle tohoto způsobu jsou chemokinetické charakteristiky složek, nasazovaných do reakce, brány do úvahy spolu s příslušnými tokové mechanickými charakteristikami trubkového reaktoru, a s ohledem na kvalitu cílového produktu. Tyto vazby je třeba zvažovat aby byly minimalizovány rušící sekundární reakce, zvláště polárně induktivní substituční vlivy, které mohou vést ke tvorbě organických hydroperoxidů a k jejich obohacení v reakční směsi, a tím k dosažení mimořádně stabilních podmínek výroby.

Způsob výroby homopolymerů a kopolymerů ethylenu

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu výroby homopolymerů a kopolymerů ethylenu o hustotě v rozsahu do $0,930 \text{ g/cm}^3$ a indexu toku mezi 0,15 a 25 g/10 min. (2,16 kg; 463 K), se zlepšenou stabilitou výrobního postupu a využitelností výrobního zařízení, za tlaků nad 100 MPa, teplot až do 603 K, polymery se vyrábějí v trubkových reaktorech za přítomnosti radikálových iniciátorů, kyslíku a regulátorů délky řetězce, z nichž alespoň jeden má aldehydickou strukturu. Tento způsob je charakterizovaný vysokou konverzí monomeru a výrobky mají dobré aplikační vlastnosti v oblasti výroby folií.

Dosavadní stav techniky

Použití aldehydů jako regulátorů přenosu řetězce při polymeraci olefinů je známo a zkoumá se již dosti dlouho (např., J. Polym.Sci..Part A-1 (1972), 163-168).

Polymerace se provádějí kontinuálně, jako vícestupňové procesy. Podle DE 1 795 365 jsou polymery ethylenu vyráběny s úzkou distribucí molekulových hmotností, kde propionaldehyd, použitý jako regulátor přenosu řetězce, je nasazován v jednotlivých reakčních zónách v určitých odstupňovaných množstvích.

US 3 334 081 popisuje kontinuální způsob polymerace ethylenu v trubkových reaktorech, kde reakční směs, obsahující také aldehyd C_{1-8} jako regulátor přenosu řetězce, se přivádí do trubkového reaktoru nejméně ve dvou oddělených proudech na různých místech reaktoru. Určité kvality produktu, co se týče indexu toku, může být dosaženo použitím pevných odstupů mezi přítokem a odtokem výchozích látek a produktů.

Přesné a reprodukovatelné nastavení příslušných koncentrací iniciátoru, regulátoru přenosu řetězce a možných komonomerů ve vstupních proudech plynu, je základním předpokladem pro stabilní průběh reakce za vysoké konverze a k vyrobení požadovaného polymeru s konstantní dobrou kvalitou.

Podle DD 276 598, probíhá výroba polymerů ethylenu ve vícezónových trubkových reaktorech s nejméně dvěma vstupními proudy, radikálovou polymerací v bloku, za použití

kyslíku jako iniciátoru, při tlacích nad 80 MPa, teplotách 373 až 623 K. Nástřik vstupních proudů plynu o požadovaném složení kyslíku a regulátoru přenosu řetězce se děje tak, že se nejprve vytvoří proudy ethylenu, obsahující regulátor přenosu řetězce a kyslík, a rozdělením proudů plynu, a následným smísením dílčích proudů do definovaných množství, a s vratným plynem o přechodném tlaku, jsou vytvořeny nejméně tři vstupní proudy plynů s definovaným a reprodukovatelným složením, jsou odděleně stlačené na reakční tlak a uvedeny do reaktoru.

Vzájemné souvislosti kombinací organických radikálových iniciátorů, kyslíku a regulátorů přenosu řetězce, při polymeračních procesech nad 100 MPa za velmi vysokých konverzí monomeru, mají také rozhodující důležitost pro zabezpečení využitelnosti zařízení a stability výroby, a pro zajištění základních vlastností folií během výroby LDPE, v závislosti na aplikačních charakteristikách.

V případě kombinací vysoce aktivních aldehydů, jako jsou regulátory přenosu řetězce (regulátory molekulové hmotnosti) s nízkoteplotními organickými peroxidy, jako jsou perpivaláty nebo perneodekanoáty a kyslík, kde organický peroxid a kyslík jsou přidávány vždy do stejné reakční zóny, dochází při překročení definovaných dávkovacích limitů aldehydu, který nepodléhá přenosovému reakčnímu mechanismu, k neradikálovým (iontovým) sekundárním reakcím. Tyto reakce, charakterizované jako redox reakce a iontové přenosové reakce, probíhají mezi všemi kyslíkatými materiály, a mohou přednostně vytvářet relativně tepelně stabilní hydroperoxidy (zvláště terc-butylhydroperoxid). V případě jeho obohacení ve vysokotlaké cirkulaci, může docházet k nekontrolovatelným rozkladným reakcím.

Rozhodující je zde koncentrace a doba zadržení nespotřebovaného nízkoteplotního organického peroxidu a rychlost tvorby jeho volných radikálů ve vstupním prostoru reakční zóny, charakterizovaném specifickými (nízkými) Reynoldsovými čísly, za chemického vlivu aldehydu a/nebo jeho následných produktů a kyslíku.

V DD 251 261, zabývající se iniciačními procesy, se popisuje způsob, jak je možno se vyhnout spontánnímu rozkladu reakční směsi, ve které je pevně nastaven určitý poměr ethylenu ke kyslíku.

Podle způsobu, uváděného v DD 151 453, je navržena, kromě kyslíku jako iniciátoru, ještě peroxidická sloučenina terc-butyl-2-ethylhexanoát (t-b-peroktoát), aby se snížením inhibujícího vlivu kyslíku a posunutím polymerační reakce směrem k začátku reaktoru, dosáhlo lepšího časově-prostorového výtěžku a zkrácení trubkových reaktorů. Účinnost iniciátoru v této kombinaci je sice výborná a stabilita procesu dobrá, ale celková konverze

monomeru, při použití jakýchkoli regulátorů přenosu řetězce a směsí těchto regulátorů, je nedostatečná.

Také jsou známy četné způsoby polymerace ethylenu, bez i s komonomery, které se snaží sloučit výhody iniciace kyslíkem a organickými peroxidy, použitím jejich vhodných kombinací (např. US patent 3 781 255; US patent 3 687 867; US patent 3 420 807). Například, podle DE-OS 2 558 266, se ethylen polymeruje za vysokého tlaku v přítomnosti nejméně tří iniciátorů, přičemž vedle kyslíku se používá nejméně jeden organický iniciátor s 10 h poločasem rozpadu za teploty nižší než 396 K, a nejméně jeden iniciátor s 10 h poločasem rozpadu za teploty >403 K.

Těž je známo, že perestery, jako organické radikálové iniciátory, mají v určitých koncentracích tendenci vytvářet s kyslíkem hydroperoxy a při delší době zádrže mohou vést k jejich obohacení. V neposlední řadě jsou diskutovány a používány různé varianty procesu, obecně prováděné bez molekulárního kyslíku nebo vzduchu, přičemž kombinace aldehydu a vysokoteplotního peroxidu (iontového) mohou vytvářet redox systémy, které způsobují, s rostoucím úbytkem konverze, konstantně rostoucí deficit volných radikálů.

Ve všech známých publikacích chybějí kritéria stability reaktoru. Pokud byly použity kombinace regulátoru přenosu řetězce a iniciátoru s aldehydy, nízkoteplotní peroxidy s 10 h poločasem rozpadu při teplotě přibližně ≤ 360 K, a kyslík, v reaktorech, do kterých se přivádí studený plyn, což často, v závislosti na dané konfiguraci reaktoru, vedlo k labilnímu a nestabilnímu řízení procesu a/nebo konverze monomeru byla nízká, nebo v případě vysokých konverzí monomeru byl proces nákladný.

Podstata vynálezu

Záměrem tohoto vynálezu je zaručení bezpečného a stabilního řízení výrobního procesu, s vysokou stacionární kontinuitou, a jeho využití ve vysokotlakém trubkovém reaktoru pro výrobu základních LDPE materiálů s nízkým výskytem nehomogenit. Tyto materiály jsou určeny pro výrobu folií a směsí, za ekonomicky nejprůmyslnějších výrobních podmínek, s indexem toku v rozsahu mezi 0,15 g/10 min. a 25 g/10 min.

Vynález se týká inovace technologického procesu vysokotlaké polymerace ethylenu v trubkovém reaktoru, s přívodem studeného plynu, kterým se omezuje výskyt objemných frakcí (protonických) vedlejších a oxidačních produktů, produkovaných pomocnými látkami, zejména interferujícími hydroperoxidy. Tím se dosahuje maximální konverze monomeru a mohou tak být zaručeny vynikající vlastnosti LDPE materiálů, využívaných

v oblasti drobných výrobků, balící techniky a folií pro velká zatížení, a materiálů určených pro potahování kabelů a trubek (KBC). Dále vynález zaručuje, při této radikálové polymeraci, rozhodující vzrůst stability výrobního procesu a využitelnost zařízení.

Záměrem vynálezu je uskutečnit, za použití vysoce reaktivních aldehydů jako regulátorů přenosu řetězce, bezpečnou a stabilní kontinuální radikálovou polymeraci s vysokými konverzemi, prováděnou ve vícezónových trubkových reaktorech, za využití kombinací organických nízkoteplotních peroxidů a kyslíku. Tento záměr je řešen procesem s definovanými vstupními a stabilizačními kritérii, pro základní řídicí a regulační veličiny procesu.

V tomto postupu se spojuje chemo-kinetická charakteristická data reaktivních vstupních materiálů (teplotní poločasy rozpadu, koncentrace, dávkovaná množství) s relevantními tokově-mechanickými charakteristikami trubkového reaktoru (rychlost toku), s ohledem na kvalitu cílového výrobku (index toku, koeficient toku). A to takovým způsobem, že rušící sekundární reakce, zvláště polárně induktivní substituční vlivy, které mohou vést ke tvorbě organických hydroperoxidů a jejich zkoncentrování, jsou minimalizovány, čímž se dosáhne mimořádně stabilních podmínek výrobního procesu.

V tomto vynálezu jsou výchozí a stabilizační kritéria přiřazena k základnímu, na teplotě a tlaku závislému, urychlovanému poli α v každé zóně reaktoru, kde $\alpha = \dot{u} / t_{1/2}$ [peroxid], kde $\dot{u}$ je střední rychlost toku monomeru (ethylen) nebo reakční směsi (ethylen/polyethylen) na příslušném dávkovacím místě organického peroxidu v m^3s^{-1} , a $t_{1/2}$ [peroxid] je střední, teplotně a tlakově závislý poločas rozpadu organického peroxidu, na příslušném aktuálním dávkovacím místě reaktoru v sekundách.

Pro α je stanoven rozsah platnosti $1,0 \pm 0,7 \text{ m}^3\text{s}^{-2}$, s výhodou $1,0 \pm 0,5 \text{ m}^3\text{s}^{-2}$ (základní definiční rozsah), v němž musí být splněna podmínka vztahu $G/F_z < 2$ (omezení pro regulátor přenosu řetězce), kde G je maximální množství čistého aldehydu, dávkovaného do každé zóny reaktoru v mol/h , a F_z je koeficient toku cílového produktu, založený na středním indexu toku, podle vztahu:

$$F_z = 50 * [\log_{10} (\text{MFI}) + 1]$$

Pro využití tohoto vynálezu má určující význam nastavení definovaných počátečních, případně vstupních koncentrací organických peroxidů v každé reakční zóně, ve které je splněn rozsah platnosti jmenovaných parametrů. Těmito parametry je vyvolána iniciační reakce, rozvíjející se v nízkoteplotné části, a odpovídající degradačním charakteristikám primárních radikálů a uhlovodíkových radikálů, podporujících růst řetězce, aniž může

docházet ke tvorbě terc-butyhydroperoxidu, a tak ke zvýšení jeho koncentrace ve vysokotlakovém a středně tlakovém cirkulačním okruhu.

Ve smyslu tohoto vynálezu, není žádný rozdíl v tom, v jakém chronologickém molárním poměru peroxid/kyslík, se volné radikály do příslušné reaktorové zóny přivádějí. Dle vynálezu je třeba nastavit vstupní koncentrace c_0 organického peroxidu, který je do reaktoru uváděn ve formě vhodného roztoku, měřeného v mol/l čistého peroxidu, tak nízko, aby objem proudu, definovaný jako poměr $G/(F_z \cdot c_0)$ (koncentrační limit peroxidu), byl vždy pod $2 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$. Všechny parametry charakterizující objem, jsou vztaženy k obvyklému normálnímu tlaku (0,1 MPa) a teplotě 273 K.

Každá z jednotlivých použitých složek organického peroxidu podléhá samostatně zminěné mezní koncentraci, pokud uvedený definiční rozsah pro urychlované pole α vyhovuje příslušné startovací teplotě v reaktoru.

Méně důležité a irelevantní, dle vynálezu, jsou organické peroxidy, jejichž rychlost tvorby volných radikálů klesá ve stejném teplotním rozsahu jako u kyslíku, a která numericky vykazuje 10 h poločas rozpadu stejný nebo větší než 360 K.

Pro zaručeně stabilní a ustálený průběh procesu s maximální konverzí monomeru, je podstatné, aby obě kritéria stability $G/F_z < 2$ a $G/(F_z \cdot c_0) < 2$ byla splněna v reakčních zónách, ve kterých je organický peroxid sice přítomen, jak určuje definice, ale kde s ním nemusí být současně přítomen i kyslík, avšak v jedné nebo ve více jiných zónách, přednostně v zóně následné, mohou být organický peroxid a kyslík přítomny současně. Tento způsob zajišťuje, že v následné zóně přebytečné frakce aldehydu, které zjevně přenos řetězce neregulují, nemají v iniciačním systému organického peroxidu a kyslíku destabilizující efekt. V případě nízkých startujících teplot v jednotlivých reakčních zónách, může být, použitím vhodných organických peroxidů a kyslíku, a za podpory přenosového regulátoru aldehydu, dosaženo maximálních konverzí monomeru s nejlepší kontinuitou výrobního procesu, s dobrými optickými a mechanickými vlastnostmi folií, jakož i s vynikajícími základními vlastnostmi směsí.

Dle současných zkušeností je použití kyslíku, jako vysokoteplotní peroxidické složky, ve srovnání s peroxidy, podstatně cenově výhodnější, a omezením výskytu inertních frakcí se velkou měrou šetří nákladné čištění.

Výhody postupu, dle vynálezu, budou blíže objasněny následujícími příklady a výsledky, shrnutými v tabulce 1, kde příklady 1 až 5 jsou příklady srovnávací.

Příklady provedení vynálezu

Srovnávací příklad 1:

Ve dvouzónovém trubkovém reaktoru, opatřeném horkovodním pláštěm, probíhá v každé zóně radikálová polymerace ethylenu za tlaku 223 MPa, měřeno na vstupu do první zóny, napájené 50 % dávkovaného objemu ethylenu pomocí kompresoru s celkovým výkonem 22 000 kg/h. K výrobě nízkohustotního polyethylenu s indexem toku 0,75 g/10 min. (463 K, 2,16 kg), což odpovídá střednímu koeficientu toku 43,8, jsou použity v první zóně, se střední rychlostí toku ethylenu 4,7 m/s, jako radikálové iniciátory terebutylperoxypivalát (t-B-PPV) a kyslík. Koncentrace organického peroxidu je 12,0 % hmotn., odpovídající 0,62 mol/l čistého t-B-PPV, v roztoku směsi nasyceného kapalného uhlovodíku. Při startovací teplotě 413 K v první zóně, je poločas rozpadu t-B-PPV 4,2 s. Přidává se 1,86 mol/h čistého t-B-PPV a k dosažení maximální teploty 568 K, 1,93 mol/h kyslíku. Aby se dosáhlo požadovaného indexu toku, přidává se do první zóny zvláštní dávka propionaldehydu G/F_2 2,25 mol/h. Za těchto výrobních podmínek je v urychlovaném poli α ($= \dot{u}_{1/2H}$) 1,12 m/s² specifický objemový tok poměru regulátor přenosu řetězce-peroxid, roven $G/(F_2 \cdot c_0)$ 3,62 l/h. To sice vede k vysokému výtěžku v první zóně - 1800 kg/h, ale spolehlivost procesu a stabilita zařízení jsou mimořádně nízké, doprovázené častým nouzovým výpadkem, z důvodu tepelného rozkladu reakční směsi. Tím je použití tohoto způsobu, z výrobního a bezpečnostně technického hlediska, nezdůvodnitelné.

Ochlazením reakční směsi z první zóny a jejím smísením se studeným plynem, čerpaným reakčním kompresorem, se vytvoří na vstupu do druhé zóny nová startovací teplota 429 K. V tomto místě je směs iniciátorů terc-butylperoktoátu (t-B-PO) a kyslíku dávkována, přičemž t-B-PO se použije jako 7,0 % roztok, odpovídající 0,29 mol/l, v dávkovaném množství 2,18 mol/h a kyslíku 4,91 mol/h. Ačkoliv se do druhé zóny žádný aldehyd, jako regulátor přenosu řetězce, nedávkuje, může docházet k nepravidelnému průběhu procesu, v důsledku výrazného kolísání teplot. To je způsobeno hodnotou urychlovaného pole α ($= \dot{u}_{1/2H}$) 1,30 m/s², danou hodnotou poločasu rozpadu t-B-PO 7,3 při této startovací teplotě a střední rychlosti toku 9,5 m/s. Obecně je celá jednotka syntézy polyethylenu s dobrým výtěžkem 5 000 kg/h a dobrou kvalitou polyethylenu, vysoce náchylná k poruchám a málo bezpečná.

Srovnávací příklad 2:

Ve stejné jednotce trubkového reaktoru, jako u příkladu 1, se vyrábí nízkohustotní polyethylen s indexem toku 2,0 g/10 min. (463 K, 2,16 kg), odpovídající střednímu koeficientu toku 65,1. Do první zóny se jako organický peroxid uvádí rovněž terc-butylperoxypivalát (t-B-PPV), o startovací koncentraci 10,0 % hmotn., odpovídající 0,52 mol/l čisté peroxidické frakce, při střední rychlosti toku 7,4 m/s a startovací teplotě 411 K. To odpovídá poločas rozpadu v místě dávkování 5,0s, přičemž v urychlovaném poli 1,48 m/s² působí specifické množství regulátoru přenosu řetězce (propionaldehyd) G/F_z 2,07 mol/h a specifický objemový tok poměru regulátor přenosu řetězce-peroxid $G/(F_z \cdot c_0)$ má hodnotu 3,59 l/h. Při ekonomicky výhodném výtěžku výrobní jednotky, s dobrou kvalitou folie, probíhají v reaktoru nepřetržitě rozkladné reakce, které na jedné straně mohou být pro výrobní zařízení nebezpečné (možnost výbuchu), a na druhé straně soustavně uvolňují velké množství výbušného plynu s obsahem sazí a částic polyethylenu. Tím dochází k velkým ztrátám suroviny a k zamořování okolního prostředí.

Vysoká konverze monomeru ve druhé reakční zóně 3300 kg/h, ve spojení s výkonem jednotky v první zóně 1800 kg/h, nicméně neumožňuje bezrizikové řízení reakce.

Srovnávací příklad 3:

Ve srovnávacím příkladu 3, právě tak jako u srovnávacího příkladu 1, se vyrábí stejný produkt se stejným indexem toku. Při téže rychlosti toku 4,7 m/s a stejné startovací teplotě 413 K v první zóně, se jako radikálový iniciátor používá směs terc-butylperoktoátu (t-B-PO) a kyslíku, takže poločas rozpadu v dávkovacím místě je 28,2 s, a iniciační systém se nachází v urychlovaném poli o velikosti 0,17 m/s². Vzhledem k tomu, že propionaldehyd, jako regulátor přenosu řetězce, je dávkován specifickým dávkovacím objemem 2,29 mmol/h pouze do první zóny a startující koncentrace t-B-PO je 0,29 mol/l, zdá se, že při specifickém objemovém toku $G/(F_z \cdot c_0)$ je to příliš vysoká hodnota. Za stabilních podmínek výroby byl zjištěn ekonomicky nepříznivý výtěžek, který v první zóně činí 1600 kg/h a za stejných výrobních podmínek v zóně druhé, jako ve srovnávacím příkladu 1, dosahuje celkový výtěžek 4800 kg/h.

Srovnávací příklad 4 :

Podobně jako u srovnávacího příkladu 3, se vyrábí polyethylen o indexu toku 2,0 g/10 min., což odpovídá koeficientu toku 65,1, za rychlosti toku v první zóně 7,0 m/s.

s použitím směsi terc-butylperoktoát (t-B-PO) - kyslík v množství 7,0 % hmotn., to odpovídá 0,29 mol/l. Organický peroxid se dávkuje ve formě roztoku při startovací teplotě 413 K, což představuje poločas rozpadu 28,2 s. Urychlované pole má v první zóně hodnotu $0,25 \text{ m/s}^2$. K regulaci indexu toku v první zóně, se přidává regulátor přenosu řetězce (propionaldehyd) v množství G/F_z 1,46 mol/h a tím se dosahuje efektivního specifického objemového toku poměru regulátor přenosu řetězce-peroxid $G/(F_z \cdot c_0)$ 5,02 l/h. Ve druhé reakční zóně je hodnota urychlení $1,80 \text{ m/s}^2$ efektivní, a to za přítomnosti radikálových iniciátorů (směs t-B-PO - kyslík), při střední rychlosti toku 9,5 m/s a reakční startovací teplotě 433 K, která odpovídá poločasu rozpadu organického peroxidu 5,3 s. Také je zde přidáván propionaldehyd specifickou rychlostí G/F_z 0,74 mol/h, což ve spojení s koncentrací peroxidu vede k objemovému toku $G/(F_z \cdot c_0)$ 2,54 l/h. Při stabilním a bezpečném řízení výrobního procesu, s výbornými optickými vlastnostmi folii, vyrobených z LDPE, se dosahuje celkového výtěžku pouze 4600 kg/h.

Srovnávací příklad 5:

Ve třízónovém reaktoru, rovněž opatřeném horkovodním pláštěm, probíhá v každé zóně radikálová polymerace ethyleny za reakčního tlaku 225 MPa, měřeno na vstupu do první zóny, do níž se přivádí reakčním čerpadlem o celkovém výkonu 56 500 kg/h, 50 % celkového dávkovaného množství ethyleny. K výrobě nízkohustotního polyethyleny o indexu toku 0,25 g/10 min. (463 K, 216 kg), což odpovídá střednímu koeficientu toku 19,9, se jako radikálový iniciátor používá v první zóně, kde je střední rychlost toku ethyleny 12,1 m/s, směs terc-butylperoktoátu (t-B-PO) a di-terc-butylperoxidu (DTBP). t-B-PO je přítomen v množství 33,8 % hmotn., což odpovídá, spolu s DTBP, 1,41 mol/l čistého peroxidu v roztoku. Při startovací teplotě v první zóně 413 K, je poločas rozpadu t-B-PO 28,2 s. Přidává se čistý t-B-PO v množství 21,1 mol/h, a aby se dosáhlo maximální teploty 583 K, ještě odpovídající množství DTBP. K dosažení požadovaného indexu toku v první zóně je třeba nastavit specifické dávkování propionaldehydu G/F_z na 2,17 mol/h. Za těchto podmínek je v urychlovaném poli $a (= \dot{u}/t_{1/2H})$ $0,43 \text{ m/s}^2$, specifický objemový tok poměru regulátor přenosu řetězce-peroxid $G/(F_z \cdot c_0)$, 1,54 l/h, což sice vede v první zóně k vysokému výtěžku 5300 kg/h, a také k dobré výrobní stabilitě, avšak ve 2. zóně, kde je vyšší urychlení $0,60 \text{ m/s}^2$, v přítomnosti t-B-PO a kyslíku o poločasu rozpadu 18,3, měřeného při aktuální startovací teplotě 418 K a rychlosti toku 11,0 m/s, v nepřítomnosti čerstvě přidávaného aldehydu do druhé zóny, způsobuje znatelné kolísání teploty, což má značný vliv na index toku, takže není možno dosáhnout jeho žádaného (úzkého) rozsahu.

Spojení obnovené radikálové iniciace na vstupu do třetí zóny, za startovací teploty 565 K, s třetí maximální teplotou 587 K bez použití organického peroxidu, může očekávaný výtěžek dosáhnout 15 800 kg/h. Tento výrobek může být aplikován v oblasti silně zatěžovaných folií.

Příklad 6:

Do reaktoru, dle srovnávacího příkladu 1, byl stejným způsobem plněn ethylen reakčním tlakovým čerpadlem, k výrobě shodného produktu za stejného vstupního tlaku a stejné maximální teploty, při použití těchto typů peroxidu dávkovaných do stejné zóny. Rovněž rychlosti toku byly shodné s příkladem 1, a to v první reakční zóně 4,7 m/s a 9,5 m/s v druhé reakční zóně, za stejné startovací teploty 413 K v první zóně, což odpovídá poločasu rozpadu t-B-PPV 4,2 s, ale za startovací a směšovací teploty 423 K v druhé zóně, odpovídající poločasu rozpadu t-B-PO 11,9 s. Nástřík propionaldehydu, jako regulátoru přenosu k dosažení požadovaného indexu toku 0,75 g/10 min., odpovídajícího koeficientu toku 43,8, se prováděl v dílčích dávkách. Do první zóny, kde v tomto příkladu, na rozdíl od srovnávacího příkladu 1, se přidává specifická dávka aldehydu G/F_z 1,62 mol/h, do druhé zóny dávka G/F_z v množství 0,79 mol/l. Ve stejném urychlovaném poli první zóny, jako ve srovnávacím příkladu 1, kde $\alpha (= \dot{u}_{1/2H})$ se rovná $1,12 \text{ m/s}^2$, se uvádí pro iniciaci v první zóně organický peroxid v koncentraci 16,0 % hmotn., neboli 0,83 mol/l čistého peroxidu, a ve spojení s dosaženou distribucí měl specifický objemový tok poměru regulátor přenosu řetězce-peroxid $G/(F_z \cdot c_0)$, hodnotu 1,95 l/h. Ve druhé zóně v urychlovaném poli, kde $\alpha (= \dot{u}_{1/2H})$ má hodnotu $0,80 \text{ m/s}^2$, byla velikost specifického objemového toku poměru regulátor přenosu řetězce-peroxid $G/(F_z \cdot c_0)$ 1,90 l/h, jeho výše byla nastavena užitím nástříku 10 % hmotn. t-B-PO s obsahem 0,42 mol/l čistého peroxidu. Tímto způsobem byly, při analogické celkově vysoké konverzi jako u srovnávacího příkladu 1, polymerační podmínky výroby mimořádně konstantní a z výrobně-technického hlediska stabilní, a proto při tomto způsobu nevzniká nebezpečí tepelně nekontrolované výbušné reakce.

Je pozoruhodné, že i při použití vyšších tlaků v LDPE trubkových reaktorech (např. 280 MPa), jsou dodržována určující omezení pro dávkování aldehydických regulátorů přenosu a koncentrace peroxidu, v oblasti účinnosti definovaného urychlovaného pole tím, že v závislosti na cílovém produktu, se používají kombinace aldehydických, olefinických nebo jiných regulátorů přenosu řetězce, a že účinnosti peroxidu, obecně stoupající s tlakem ethylenu, se nedosahuje libovolným ředěním použitých roztoků peroxidu, ale

spíše nastavením spotřeby příslušného peroxidu řízením rychlosti jeho rozpadu nebo jeho dávkováním (mol/h).

Příklady 7 - 9:

Analogicky jako u příkladu 5, se v příkladech 7 až 9 uskutečňuje polymerace ve stejném zařízení pro výrobu vysokotlakového polyethylenu, se shodným uspořádáním reaktorů, se stejným nástřikem ethylenu a stejném cílovém produktu, v jednotlivých zónách vždy se stejnými proudovými rychlostmi, avšak s částečně pozměněnými příslušnými organickými peroxidy. Na rozdíl od srovnávacího příkladu 5 (5), je v první zóně použit di-terc-butylperoxid, ve všech případech t-B-PPV s kyslíkem ve druhé zóně, a naopak při stejných polymeračních podmínkách ve třetí zóně. Ve všech třech příkladech jsou ve druhé zóně startovací teploty a hodnoty poločasu rozpadu stejné a odpovídající stejné číselné hodnotě urychlovaného pole $1,69 \text{ m/s}^2$. Kromě toho, se příklad 7 liší od příkladu (5), při jinak stejných podmínkách iniciace v první zóně, jen ve specifickém dávkování aldehydu, tím, že se k udržení omezovacích podmínek pro regulátor přenosu řetězce $G/F_z < 2$ a pro velikost specifického objemového toku poměru regulátor přenosu řetězce-peroxid $G/(F_z \cdot c_0) < 2,0$, (dávkované) množství aldehydu rozděluje. Použití t-B-PPV v první zóně v příkladu 8, ve srovnání s t-B-PO v příkladu 7 a (5), umožňuje nastavit ještě nižší polymerační teplotu, a na rozdíl od (5), nedochází v peroxidem a kyslíkem iniciované následné zóně k termální nestabilitě, a jsou dosahovány dobré ekonomické výsledky se srovnatelnými vlastnostmi produktu, který je vhodný pro speciální aplikace v oblasti balících, smršťovacích a silně zatěžovaných folií. Jestliže se použije roztok peroxidu s obsahem 24 % hmotn. t-B-perneodekanoátu, což odpovídá 0,88 mol/l při 273 K, a za normálního tlaku, může, při použití čistého peroxidu v příkladu 9 a vstupní teploty reaktoru 397 K v první zóně, odpovídající poločasu rozpadu 7,1 s, být dosaženo, ve srovnání s (5), výrazného vzrůstu konverze monomeru. Pozitivním ekonomickým efektem tohoto způsobu je vzrůst výtěžku v zóně 1, nejméně o 0,2 t/h ve srovnání s (5). Stabilita procesu a výtěžek jsou dobré, pokud se popisované dávkovací a koncentrační poměry aldehydu a příslušného peroxidu v každé (kyslík obsahující) reakční zóně nacházejí v (chemicky) kvantitativních vzájemných funkčních vztazích, které odpovídají definovanému urychlujícímu mechanismu ve fázi tvorby volných radikálů v reaktoru.

Tabulka 1

Příklad	Trub.reaktor	Počet zón	MFI (g/10 min.)	Fz	střed (m/s)	typ peroxidu	teplota 10-h pí. rozpadu (K)	koncentrace peroxidu	
								(% hmotn.)	C_0 (mol/l)
Srov. pí. 1a	1	1	0,75	43,8	4,7	t-B-perpivalát	330	12	0,82
Srov. pí. 1b	1	2	0,75	43,8	9,5	t-B-peroktoát	345	7	0,29
Srov. pí. 2a	1	1	2	65,1	7,4	t-B-perpivalát	330	10	0,52
Srov. pí. 2b	1	2	2	65,1	9,5	t-B-perpivalát	330	10	0,52
Srov. pí. 3a	1	1	0,75	43,8	4,7	t-B-peroktoát	345	7	0,29
Srov. pí. 3b	1	2	0,75	43,8	9,5	t-B-peroktoát	345	7	0,29
Srov. pí. 4a	1	1	2	65,1	7	t-B-peroktoát	345	7	0,29
Srov. pí. 4b	1	2	2	65,1	9,5	t-B-peroktoát	345	7	0,29
Srov. pí. 5a	2	1	0,25	19,9	12,1	t-B-peroktoát	345	33,8	1,41
Srov. pí. 5b	2	2	0,25	19,9	11	t-B-peroktoát	345	19,9	0,83
Příkl. 6a	1	1	0,75	43,8	4,7	t-B-perpivalát	330	16	0,83
Příkl. 6b	1	2	0,75	43,8	9,5	t-B-peroktoát	345	10	0,42
Příkl. 7a	2	1	0,25	19,9	12,1	t-B-peroktoát	345	33,8	1,41
Příkl. 7b	2	2	0,25	19,9	11	t-B-perpivalát	330	12,5	0,65
Příkl. 8a	2	1	0,25	19,9	12,1	t-B-perpivalát	330	17,5	0,9
Příkl. 8b	2	2	0,25	19,9	11	t-B-perpivalát	330	12,5	0,65
Příkl. 9a	2	1	0,25	19,9	12,1	t-B-perneodekan oát	319	24	0,88
Příkl. 9b	2	2	0,25	19,9	11		330	12,5	0,65

Tabulka 1 (pokračování)

Příklad	Vysokoteplotní rad. iniciátor	Startovací teplota (K)	$t_{1/2H}$ (s)	$a=U/t_{1/2H}$ (m/s ²)	PA dávka v zóně (kg/h)	PA/Fz (mol/h)	PA/Fz/c ₀ (l/h)	Výtěžek PE (t/h)	Celkový výtěžek PE (t/h)	Stabilita procesu
Srov. př. 1a	kyslík	413	4,2	1,12	5,7	2,25	3,62	1,8		častý rozklad
Srov. př. 1b	kyslík	420	7,3	1,3	0	0	0	3,2	5	nestabilní produkt
Srov. př. 2a	kyslík	411	5	1,48	7,1	2,07	3,59	1,8		častý rozklad
Srov. př. 2b	kyslík	408	6,5	1,46	0	0	0	3,3	5,1	nestabilní produkt
Srov. př. 3a	kyslík	413	28,2	0,17	5,8	2,29	7,85	1,6		stabilní produkt
Srov. př. 3b	kyslík	429	7,3	1,3	0	0	0	3,2	4,8	stabilní produkt
Srov. př. 4a	kyslík	413	28,2	0,25	5,5	1,46	5,02	1,6		stabilní produkt
Srov. př. 4b	kyslík	433	5,3	1,8	2,8	0,74	2,54	3	4,6	stabilní produkt
Srov. př. 5a	di-t-B-peroxid	413	28,2	0,43	2,5	2,17	1,54	5,3		stabilní produkt
Srov. př. 5b	kyslík	418	18,3	0,6	0	0	0	10,5	15,8	nestabilní vs. zóna 1
Příklad 6a	kyslík	413	4,2	1,12	4,1	1,62	1,95	1,8		stabilní produkt
Příklad 6b	kyslík	423	11,9	0,8	2	0,79	1,9	3,3	5,1	stabilní produkt
Příklad 7a	di-t-B-peroxid	413	28,2	0,43	2	1,73	1,23	5		stabilní produkt
Příklad 7b	kyslík	408	6,5	1,69	1	0,87	0,87	11	16	stabilní produkt
Příklad 8a	di-t-B-peroxid	407	7,1	1,7	2	1,73	1,92	5		stabilní produkt
Příklad 8b	kyslík	408	6,5	1,69	1	0,87	1,34	11	16,1	stabilní produkt
Příklad 9a	di-t-B-peroxid	397	7,1	1,7	2	1,73	1,96	5,5		stabilní produkt
Příklad 9b	kyslík	408	6,5	1,69	1	0,87	1,34	11	16,5	stabilní produkt

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob výroby homopolymerů a kopolymerů ethylenů, o hustotě v rozsahu 0,930 g/cm³ a s indexem toku v rozsahu mezi 0,15 a 25 g/10 min. (2,16 kg; 463 K), za tlaku nad 100 MPa teplot do 603 K ve vícezónových trubkových reaktorech za přítomnosti iniciátorů, tvořících volné radikály včetně kyslíku, a regulátorů přenosu řetězce, z nichž nejméně jeden má aldehydickou strukturu, a případně jiných modifikátorů a komonomerů, *vyznačující se tím, že* ke každé reakční zóně je přiřazeno teplotně a tlakově závislé urychlované pole, a podmínky výrobního postupu jsou nastaveny tak, že poměr $\alpha = \dot{u}/t_{1/2H}$ [peroxid], kde $\dot{u}$ znamená střední rychlost toku monomeru nebo reakční směsi, v aktuálním místě dávkování organického peroxidu v m³s⁻¹, a $t_{1/2H}$ [peroxid] je střední, na teplotě a tlaku závislý poločas rozpadu organického peroxidu v aktuálním dávkovacím místě v reaktoru v sekundách, s rozsahem platnosti pro $\alpha = 1,0 \pm 0,7$ m³s⁻², s výhodou $1,0 \pm 0,5$ m³s⁻², splňuje podmínku, že poměr $G/F_z < 2$, kde G je maximální množství čistého aldehydu, dávkovaného do každé reakční zóny v mol/h a F_z je koeficient toku, založený na středním indexu toku cílového produktu podle vztahu $F_z = 50 * [\log_{10}(\text{MFI}) + 1]$ a MFI je změřený střední index toku požadovaného cílového produktu v g/10 min., za obvyklých podmínek měření pro LDPE, 463 K a zatížení 2,16 kg.
2. Způsob podle nároku 1, *vyznačující se tím, že* koncentrace každého použitého organického peroxidu, c_0 , měřená v mol/l čistého peroxidu, je nastavena tak nízkou, že objemový tok, definovaný jako poměr $G/(F_z * c_0)$, měřený v l³h⁻¹, je vždy < 2 .
3. Způsob podle nároků 1 a 2, *vyznačující se tím, že* při použití směsi organických peroxidů, každá jednotlivá složka podléhá zmíněným podmínkám iniciace, pokud je, nezávisle na aktuální třídě materiálu, rychlost tvorby radikálů v dávkovacím místě reaktoru, odpovídající 10 h poločas rozpadu, menší než 360 K, měřená rychlostí rozpadu přítomného kyslíku, a tak nedochází k žádným teplotně nebo rychlostně identickým reakcím za vzniku volných radikálů z peroxidu a kyslíku.
4. Způsob podle nároků 1 až 3, *vyznačující se tím, že* v reakčních zónách se uplatňují dvě kritéria stability $G/F_z < 2$ a $G/(F_z * c_0) < 2$, v nichž musí být vždy přítomen organický peroxid, iniciátor 1, nikoli však současně organický peroxid a kyslík, iniciátor 2, ale

00.03.01

14

iniciátor 1 a iniciátor 2 musí být současně přítomny v jedné nebo více jiných zónách,
s výhodou v zóně následné.