



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

208750

(11) (B2)

(51) Int. Cl.³

C 08 F 10/06

(22) Přihlášeno 23 06 78
(21) (PV 4163-78)

(40) Zveřejněno 30 01 81

(45) Vydáno 15 09 84

(72) Autor vynálezu

SHIOMURA TETSUNOSUKE, TAKAISHI, OOKA TATUO, IZUMI, KOBAYASHI TAKASHI,
TAKAISHI, OSAKA, SADOTOMO HIDEO, NAKANO, TOKIO, HAGIWARA KAZUO, IZUMI,
OSAKA (JAPONSKO)

(73) Majitel patentu

MITSUI TOATSU CHEMICALS, INCORPORATED, TOKIO (JAPONSKO)

(54) Způsob získávání ataktického polypropylenu

1

Vynález se týká způsobu získávání ataktického polypropylenu z roztoku, odpařením rozpouštědla obsaženého v tomto roztoku při získání roztaveného ataktického polypropylenu, který spočívá v tom, že se uvedený roztok vede trubkou vytápěnou na teplotu vyšší než je teplota varu rozpouštědla a teplota tání ataktického polypropylenu, ve které se udržuje rozdíl tlaku mezi přívodem a odvodem 300 až 5 000 kPa, přičemž roztok se do trubky uvádí takovou rychlostí, že rychlost toku proudu na odvodu činí 40 až 160 m/s, načež se roztavené částice ataktického polypropylenu v podstatě zbavené rozpouštědla v oddělovacím pásmu oddělují z disperze v proudu par odpařeného rozpouštědla.

Vynález se tedy týká zlepšené metody získávání ataktického polypropylenu, vedlejšího výrobku s výroby propylenového homopolymeru nebo kopolymeru propyleny a alespoň jednoho jiného alfa-olefinu (oba jsou dále druhově pojmenovány jako "polymer obsahující propylen").

V průběhu výroby polymeru obsahujícího propylen je ataktický polypropylen získáván jako vedlejší produkt při koncentraci 1 až 15 % hmotnostních, vztaženo na frakci polypropylenu, která je vhodná jako požadovaný produkt. Protože produkt, polymer obsahující propylen, je nerozpustný v polymeračním rozpouštědle a neopolymerovaném alfa-olefinu nebo neopolymerovaných alfa-olefinech použitých jako výchozí látka, zůstává na konci polymerační reakce suspendovaný v polymeračním rozpouštědle a/nebo neopolymerovaném alfa-olefinu.

Naproti tomu ataktický polypropylen je rozpustný v polymeračním rozpouštědle nebo v neopolymerovaném alfa-olefinu na konci polymerační reakce a proto větší část vzniklého ataktického polypropylenu je rozpouštěna v polymeračním rozpouštědle a/nebo neopolymerovaném alfa-olefinu a zbytek je smísen s produktem, polymerem obsahujícím propylen.

Avšak jakost tohoto polymeru obsahujícího propylen se zhorší, jestliže ataktický polypropylen je v něm obsažen v množství nad určitou hranicí. Proto je běžným zvykem odstraňovat jakékoli množství ataktického polypropyleny z produktu, polymeru obsahujícího propylen, extrakcí alfa-olefinem, použitým jako výchozí látka, polymeračním rozpouštědlem nebo extrakčním prostředkem.

Ataktický polypropylen se může používat jako lisovací hmota (pro výrobu rubové strany koberců a podobně), zahušťovadlo a pevné palivo, nebo se může tepelně rozkládat za vzniku topného oleje. Je žádoucí, aby při každém z těchto použití zbytkový obsah těkavých složek u ataktického polypropyleny nebyl větší než 5 % hmotnostních.

Jak je uvedeno shora, ataktický polypropylen se získává jako homogenní roztok v různých rozpouštědlech. Pro použití popsaná shora je proto zapotřebí získat pevný ataktický polypropylen odpařením rozpouštědla. Metoda pro získání, která se běžně již dříve používala je založena na skutečnosti, že ataktický polypropylen přechází na lepidlo roztavenou formu během postupu pro jeho získání.

Ataktický polypropylenový roztok se přehřívá a dává se do filmové odparky s rotujícím hřídelem vybaveným stíracím nožem, kde se odpařuje rozpouštědlo, zatímco ataktický polypropylen se získává seškrabáváním jeho lepidlo vrstvy ulpělé na stěnách nádoby. Avšak filmová odparka má sklon působit potíže pro mechanickou složitost její konstrukce, nehledě na to, že tato odparka je nákladná.

Kromě toho jak postupuje odpařování rozpouštědla vzrůstá viskozita roztoku a rozpouštědlo je možné poměrně mnohem obtížněji odpařovat. Protože odpařením se získává vysoce viskózní tavenina, zařízení musí být opatřeno mechanicky poháněnými prostředky, jako stěracími noži nebo vytlačovacími šneky neboť jinak se tavenina ukládá na stěnách nádoby a popřípadě zanáší odpařovací zařízení.

Úkolem tohoto vynálezu je vypracování zlepšené metody získávání ataktického polypropyleny z homogenního roztoku ataktického polypropyleny.

Jiným úkolem tohoto vynálezu je vypracování zlepšené metody získávání ataktického polypropyleny z roztoku ve kterém je obsažen, bez zanášení odpařovacího zařízení a bez vybavení mechanicky poháněnými prostředky.

Tyto a další aspekty a výhody vynálezu budou zřejmé z následujícího stručného popisu.

Pro získání ataktického polypropyleny z roztoku, ve kterém je obsažen jako vedlejší produkt při výrobě polymeru obsahujícího propylen se rozpouštědlo obsažené v roztoku odpařuje, získá se roztavený ataktický polypropylen. Zlepšení této metody podle vynálezu spočívá v tom, že se roztok vede trubkou, prodlouženým tavicím pásmem s rozdílem tlaku alespoň 300 kPa mezi jeho vstupem a výstupem, tak že vypočtená rychlost toku vystupujícího proudu v místě výstupu je alespoň 40 m/s, přičemž lepidlo jemné částice roztaveného ataktického polypropyleny v podstatě neobsahující rozpouštědlo se získávají ve formě suspenze pevné látky v plynu tvořeném odpařovaným rozpouštědlem a potom se v oddělovacím pásmu oddělí lepidlo jemné částice od odpařeného rozpouštědla. Tlak na vstupu do tavicího pásma je větší než tlak na výstupu.

Při metodě podle vynálezu, kdy se homogenní ataktický polypropylenový roztok zpracovává vedením trubkou, prodlouženým tavicím pásmem, jako obvyklou trubkou s dvojitými stěnami, pro odpaření rozpouštědla obsaženého v homogenním roztoku

a) rozdíl tlaku mezi vstupem a výstupem z tavicího pásma se upravuje, aby byl alespoň 300 kPa a

b) vypočtená rychlost toku vystupujícího proudu (za předpokladu, že rozpouštědlo se úplně odpařilo) na výstupu z tavicího pásma je stanovena alespoň 40 m/s.

Účinek odpařeného rozpouštědla ataktický polypropylen přechází na roztavené jemné částice suspendované v odpařeném rozpouštědle a opouští tavicí pásmo, aniž by se nalepil na stěnu trubky.

Roztok obsahující ataktický polypropylen vznikající jako vedlejší produkt během výroby polymeru obsahujícího propylen má jako rozpouštědlo směs ředidla pro katalyzátor k polymeraci propylenu a alespoň jednu látku vybranou ze skupiny zahrnující:

a) nepolymerovaný propylen a alespoň jeden jiný nepolymerovaný alfa-olefin (v případě kopolymerace propylenu a alespoň jednoho jiného alfa-olefinu), jako výchozí látky,

b) směs polymeračního rozpouštědla a látky rozkládající polymerační katalyzátor a

c) extrakční prostředek pro ataktický polypropylen, jako uhlovodík a/nebo alkoholy se třemi nebo více atomy uhlíku.

Směsí shora uvedeného rozpouštědla se mohou měnit podle typu postupu použitého při přípravě polymeru obsahujícího propylen. Při blokovém polymeračním postupu se například ataktický polypropylen rozpouští v nezpolymerované části kapalného propylenu tvořícího výchozí látku, nebo ve směsi nezpolymerovaného propylenu a nezpolymerované části alespoň jednoho kapalného alfa-olefinu, které tvoří výchozí látku.

Když se použije tak zvaného postupu s výměnou rozpouštědla, kapalný propylen nebo směs kapalného propylenu a alespoň jednoho jiného alfa-olefinu se nechá polymerovat nebo kopolymerovat a nezpolymerovaný propylen nebo směs nezpolymerovaného propylenu a alespoň jednoho jiného alfa-olefinu se odstraní. Potom se polymer obsahující propylen opět suspenduje v extrakčním prostředí, takže se v něm ataktický polypropylen rozpustí.

Vhodné extrakční prostředky zahrnují uhlovodíky, které obvykle mají teplotu bodu varu vyšší než je teplota místnosti, jako jsou hexan a heptan, alkoholy, jako jsou isopropylalkohol, isobutylalkohol a podobně. Kromě toho když se použije polymerační postup v roztoku, polymerace se provádí v přítomnosti uhlovodíků, jako je hexan, cyklohexan nebo heptan. Ataktický polypropylen je přítomen ve formě homogenního roztoku v rozpouštědle ze shora uvedených polymerace.

U kteréhokoli ze shora popsáních postupů je ředidlo polymeračního katalyzátoru, jako pentan, heptan, cyklohexan, petrolether, petrolej, dekalín, benzen, toluen, nebo xylen současně obsaženo v roztoku ataktického polypropylenu. V případě polymeračního postupu v roztoku je v roztoku ataktického polypropylenu také látka rozkládající polymerační katalyzátor, jako acetylaceton, isopropylalkohol, nebo isobutylalkohol.

Ataktický polypropylen se tvoří nejen během homopolymerace propylenu, ale také během kopolymerace propylenu a alespoň jednoho jiného alfa-olefinu se 2 až 8 atomy uhlíku. Vlastnosti ataktického polypropylenu se mohou široce měnit v závislosti na typu alfa-olefinu, jako výchozí látky nebo látek, typu polymeračního katalyzátoru, polymeračního rozpouštědla a jiných polymeračních podmínkách. Jeho limitní viskozitní číslo může být v rozmezí 10 až 200 ml/g, měřeno v tetralinu při 135 °C. Zvláště v případě kopolymerace má zpracovávaný roztok vysokou viskozitu a roztavený ataktický polypropylen je velmi lepkavý.

Roztok ataktického polypropylenu se kontinuálně nebo přerušovaně ve vhodných intervalech dávkuje do trubky, ve které se vyžaduje rozdíl tlaků alespoň 300 kPa, s výhodou 300 až 5 000 kPa mezi vyšším tlakem na vstupu a nižším tlakem na výstupu. Účinkem tohoto

rozdílu tlaku roztok dávkaný do přívodu trubky teče směrem k výtoku vysokou rychlostí a během toho se rozpouštědlo obsažené v roztoku odpařuje. Jestliže roztok sestává výlučně z ataktického polypropylenu a nízkovroucího rozpouštědla (jako je propan, propylen nebo butan), které je plynné při normální teplotě a tlaku, není zapotřebí přehřívát roztok před jeho zaváděním do trubky. Když roztok obsahuje rozpouštědlo s vyšší teplotou varu, například nad 10°C, je žádoucí přehřívát roztok na teplotu vyšší, než je teplota varu před jeho dávkováním do trubky. Přetlak na vstupu do trubky s výhodou činí 310 až 5 000 kPa.

Trubku s výhodou tvoří prodloužená trubice, která je z vnější strany opatřena topným pláštěm. Do trubky se zavádí dostatek tepla pro úplné odpaření rozpouštědla obsaženého v roztoku. Pokud se jako zdroj tepla použije páry, je žádoucí, aby její teplota byla 120 °C nebo vyšší. Výhodná teplota topné páry je 140 až 300 °C. Jako zdroj tepla se však může použít jakékoli jiné parní topné prostředí. Je však nežádoucí jako zdroj tepla používat kapalného topného prostředí, protože se vyžaduje příliš dlouhá trubka pro nízký koeficient přestupu tepla filmem. Odborníci v oboru jsou schopni stanovit přesný průměr a délku trubky podle výrobní kapacity zařízení. Obecně poměr průměru k délce je v rozmezí 1:500 až 1:5 000. Trubka může mít například průměr od 9,5 do 76 mm a délku od 20 do 150 metrů.

Rychlost toku roztoku na vstupu do trubky by měla být alespoň 5 m/s a s výhodou 5 až 25 m/s a rychlost toku vycházejícího proudu na výstupu by měla být alespoň 30 m/s a s výhodou 40 až 160 m/s. Účinkem střihu turbulentního toku rozpouštědla odpařovaného z roztoku ataktického propylenu a tokem při vysoké rychlosti ataktický polypropylen oddělený od rozpouštědla se dělí na jemné částice a potom disperguje a suspenduje v páře rozpouštědla.

Teplota roztoku na vstupu do trubky má být vyšší než je jeho teplota varu při tlaku na vstupu do tavicího pásma. Teplota proudu na výstupu z tavicího pásma má být vyšší než je teplota tání (asi 150 °C) ataktického polypropylenu.

Vycházející proud páry rozpouštědla obsahující roztavené jemné částice ataktického polypropylenu v něm suspendované se potom zavádí do oddělovacího pásma, kde se roztavené jemné částice ataktického polypropylenu oddělují od páry tvořené rozpouštědlem. Oddělovací pásmo obvykle tvoří cyklón nebo odstředivý sběrač prachu, například dopadového typu nebo typu s vychýlením toku. Tlak v oddělovacím pásmu je s výhodou v podstatě stejný jako tlak v trubce na výstupu tj. přetlak činí 10 až 80 kPa. Teplota v oddělovacím pásmu má být vyšší než je teplota tání ataktického polypropylenu za tlaku, který je v oddělovacím pásmu. Páry rozpouštědla se odvádějí z horní části oddělovacího pásma a vedou do pásma k získání rozpouštědla, přičemž ataktický polypropylen v roztaveném stavu se odebírá ze dna. Aby se zajistilo jeho hladké odebrání, oddělovací pásmo je vhodné zahřívát, jak je uvedeno shora.

Protože se teplota tání a viskozita taveniny ataktického polypropylenu mohou měnit podle typu připravovaného polymeru obsahujícího propylen, je žádoucí regulovat správné množství tepla zaváděné do tavicího pásma. Za takových podmínek se rychlost toku roztoku ataktického polypropylenu řídí tak, aby se získal ataktický polypropylen o konstantní úrovni stupně vysušení bez úpravy rozměru zařízení. Toho lze dosáhnout zabudováním přístroje řídicího toku, tvořeného kulovým ventilem, na vstupu do trubky.

Tento přístroj řídicí toku (s výhodou kulový ventil) je zvláště výhodný, protože jeho provozní charakteristiky uspokojují při nízkých rychlostech toku, nedochází k takovým potížím, jako je zanesení ventilu v důsledku přítomnosti malého množství částic polymeru obsahujícího propylen v roztoku ataktického polypropylenu a jeho uzávěrové charakteristiky postačují, aby se zcela odstranil roztok ataktického polypropylenu z trubky, pokud je to zapotřebí.

Při provedení tohoto vynálezu rychlost toku proudu na odtoku trubky se má snížit na 1/10 až 1/2 původní hodnoty. Toho lze dosáhnout instalací difuzoru mezi výstup z trubky a oddělovací pásmo a vstřikováním malého množství kapalné vody do tohoto místa. Citlivost na teplo a latentní teplo se může použít k ochlazení vycházejícího proudu. Potom oddělovací pásmo může být konstrukčně zjednodušeno a může se zmenšit jeho velikost. To znamená, že se může použít separátor jednoduché konstrukce, jako jednoduchý cyklonový sběrač prachu nebo sběrač prachu s odraznou deskou. Množství vody vstřikované do difuzoru má být takové, aby teplota v oddělovacím pásmu neklesla pod teplotu tání ataktického polypropylenu. Mimo to stěny nádoby a odrazné desky sběrače prachu je žádoucí zahřívát na teplotu vyšší, než je teplota tání ataktického a polypropylenu, aby se tak usnadnilo jeho hladké odvádění.

Dále ještě při provedení tohoto vynálezu trubka může sestávat z první sekce tvořené prodlouženou trubicí o relativně malém průměru a z druhé sekce tvořené prodlouženou trubicí relativně velkého průměru, která je spojená s první sekcí v sérii. Toto uspořádání umožňuje poněkud regulovat rychlost toku vystupujícího proudu na výstupu z druhé sekce. Kromě toho když se roztok dávákuje nepřetržitě, rychlost toku roztoku se může řídit regulací množství tepla dodávaného první sekcí. Je třeba rozumět, že když se použije toto uspořádání, má se popřípadě také instalovat zařízení pro řízení toku sestávající z kulového ventilu a/nebo difuzoru. Poměr průměru první sekce k druhé sekci je s výhodou v rozmezí 1:1,2 až 1:3, což umožňuje rozmezí řízení toku od 100 do 50 %.

Podle návodu tohoto vynálezu se rozpouštědlo může snadno odpařovat z roztoku ataktického polypropylenu jednoduchou metodou. Kromě toho ačkoliv zařízení není vybaveno mechanickým prostředkem, jako stíracím nožem a vyilačovací šnekem, ataktický polypropylen se neusazuje nebo neulpívá na vnitřním povrchu odpařovacího zařízení, a proto nemůže být příčinou ucpání odpařovacího zařízení. Takto získaný ataktický polypropylen má zbytkový obsah těkavých látek rovný obsahu v ataktickém polypropylenu získaném na obvyklé filmové odparce a je vhodný pro stejné praktické použití.

Následující příklady jsou uvedeny pouze, aby pomohly porozumět vynálezu. Odborníci v oboru mohou provést změny, aniž by se uchýlili od smyslu a rozsahu vynálezu.

P ř í k l a d 1

Heptanový roztok obsahující 4,5 % hmotnostních ataktického polypropylenu vznikající jako vedlejší produkt během polymerace propylenu se přehřívá na teplotu 190 °C v pomocné nádobě udržované při tlaku 700 kPa a nepřetržitě se z ní dávákuje do přívodu trubky. Tlak v přívodu trubky je v podstatě roven tlaku v pomocné nádobě.

Trubku tvoří trubice s dvojitou stěnou o vnitřním průměru 16 mm a o délce 50 m a teplo se dodává do prostoru mezi vnitřní a vnější stěnou pomocí páry o teplotě 250 °C. K výstupu (udržuje se tlak 50 kPa) z trubky je připojen cyklón, udržovaný v podstatě za atmosférického tlaku, a do něho se nechá proudit proud vycházející z trubky. Páry heptanu vycházejí z horní části cyklónu a ataktický polypropylen se odtažuje ze dna.

Když je výstupní ventil z pomocné nádoby plně otevřen, shora zmíněný heptanový roztok se vypouští rychlostí toku 330 kg/h. Operace se může snadno provádět po dobu 72 hodin, aniž by došlo k potížím, jako zanesení trubky.

Za těchto podmínek vypočtená rychlost toku vystupujícího proudu na výstupu z trubky činí zhruba 86 m/s.

Ataktický polypropylen takto získaný má obsah těkavých látek (heptan) 2,5 % hmotnostních, což je z praktického hlediska uspokojivé. Limitní viskozitní číslo činí 32 ml/g.

Příklad 2

Propylenový roztok obsahující 8 % hmotnostních ataktického polypropylenu vznikající jako vedlejší produkt při blokové polymeraci propylenu se vnese do pomocné nádoby udržované při teplotě 60 °C a přetlaku 2,5 MPa a nepřetržitě se dávkuje do přívodu trubky. Trubku tvoří stejná trubice s dvojitou stěnou jako v příkladě 1 a přetlak na jejím vstupu činí 2,5 MPa na výstupu 50 kPa.

Když rychlost toku roztoku ataktického polypropylenu činí 110 kg/h, operace hladce pokračuje při dodávání páry o teplotě 164 °C do prostoru mezi vnitřní a vnější stěnou trubky. Podobně pokud rychlost toku roztoku ataktického polypropylenu činí 680 kg/h, zpracování se může hladce provádět při zavádění páry o teplotě 200 °C do shora uvedeného prostoru. Za těchto podmínek vypočtená rychlost toku vystupujícího proudu činí 103 m/s a 66 m/s.

V obou případech takto získaný ataktický polypropylen obsahuje 1,5 % hmotnostních těžkých látek. Limitní viskozitní číslo činí 20 ml/g.

Příklad 3

Použije se stejného vybavení, jako je uvedeno v příkladě 1. Heptanový roztok obsahující 4,5 % hmotnostních ataktického polypropylenu se zahřívá na teplotu 150 °C za přetlaku v pomocné nádobě udržované na 400 kPa nepřetržitým přidáváním dusíku. Roztok se zavádí do odpařovacího pásma, jehož vývod se udržuje za přetlaku 50 kPa. Za těchto podmínek rychlost toku má konstantní hodnotu 160 kg/h a nepozorují se žádné známky zanášení.

Porovnávací příklad

Použije se stejného vybavení, jako je uvedeno v příkladě 1. Heptanový roztok obsahující 4,5 % hmotnostních ataktického polypropylenu se zahřívá na teplotu 150 °C za přetlaku v pomocné nádobě udržované na 300 kPa. Roztok se zavádí do odpařovacího pásma, jehož vývod se udržuje při přetlaku 50 kPa. Vypočtená rychlost toku na vývodu činí 30 m/s.

Po několika minutách se pozoruje, že rychlost toku roztoku postupně klesá, dokud roztok nepřestane vůbec téci v důsledku zanesení vnitřku trubky lepivým ataktickým polymerem, který má viskózní charakter.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob získávání ataktického polypropylenu z roztoku, odpařením rozpouštědla obsaženého v tomto roztoku při získání roztaveného ataktického polypropylenu, vyznačující se tím, že se uvedený roztok vede trubkou vytápěnou na teplotu vyšší než je teplota varu rozpouštědla a teplota tání ataktického polypropylenu, ve které se udržuje rozdíl tlaku mezi přívodem a odvodem 300 až 500 kPa, přičemž roztok se do trubky uvádí takovou rychlostí, že rychlost toku proudu na odvodu činí 40 až 160 m/s, načež se roztavené částice ataktického polypropylenu v podstatě zbavené rozpouštědla v oddělovacím pásmu oddělují z disperze v proudu par odpařeného rozpouštědla.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se roztok dávkuje do trubky přetržitě.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se roztok dávkuje do trubky kontinuálně.

4. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se rychlost toku proudu na odvodu z trubky sníží na $1/10$ až $1/2$ původní hodnoty odpovídající použité rychlosti dávkování roztoku na přívodu tím, že se vycházející proud vede před separací částic ataktického polypropylenu zónou snižující rychlost difuzorového typu a do proudu se vstřikuje voda.

5. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se trubka zahřívá párou o teplotě 120 až 300 °C.