

URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

55 368

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 10.X.1964 (P 105 950)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 12.IV.1968

Kl. 39 ~~5-2504~~

MKP C 0 8 f 1/58

GZYTEL NIA

UKD
Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Właściciel patentu: Montecatini Edison S.p.A., Mediolan (Włochy)

Sposób polimeryzowania alfa — olefin

1

Wynalazek dotyczy sposobu polimeryzowania alfa-olefin, w obecności rozpuszczalników, za pomocą katalizatorów, zawierających tlenki chromu.

Znane są już sposoby polimeryzowania alfa-olefin, w których polimeryzację prowadzi się w temperaturze 40—200°C pod ciśnieniem około 40 atm w obecności katalizatorów, składających się z nośnika w postaci krzemionki, tlenku glinu lub krzemionki i tlenku glinu, na którym osadzony jest bezwodnik kwasu chromowego, tlenek chromu (III) lub ich mieszanina. Osadzanie tych związków chromu osiąga się w tych znanych procesach za pomocą nasycenia nośnika roztworem bezwodnika chromowego lub roztworem soli chromu, które można łatwo przeprowadzić w tlenek przez prażenie. Po nasyceniu nośnika następuje suszenie i prażenie utworzonej masy.

W opisie patentowym nr 55 196 opisane są katalizatory, otrzymywane przez działanie na stałe materiały, odpowiednie jako nośniki, fluorkiem chromyłu i poddawanie utworzonej masy aktywowaniu przez ogrzewanie w obecności gazu.

Przedmiotem wynalazku jest sposób polimeryzowania alfa-olefin, w którym osiąga się wysokie wydajności polimeru, wyższe od wydajności, które można otrzymywać w znanych procesach. Według wynalazku alfa-olefiny polimeryzuje się w obecności rozpuszczalników lub rozcieńczalników, za pomocą katalizatora, otrzymanego przez działanie na krzemionkę i/lub tlenek glinu jako

2

nośnik chlorkiem chromyłu lub chlorkiem i fluorkiem chromyłu i poddawanie otrzymanej masy aktywowaniu przez ogrzewanie w obecności tlenu, gazów zawierających tlen lub gazów obojętnych.

5 Katalizator stosowany w sposobie według wynalazku aktywuje się uprzednio przez ogrzewanie do temperatury 100—800°C w obecności tlenu lub gazów zawierających tlen lub w obecności gazu obojętnego, takiego jak azot itp. Najlepsze wyniki polimeryzacji otrzymuje się, gdy aktywuje się

10 układ kataliczny w temperaturze 300—600°C. Czas aktywowania jest różny, w zależności od olefin poddawanych polimeryzowaniu oraz od właściwości polimeru, który ma być otrzymany. Na ogół stosuje się okres aktywowania poniżej 24 godzin, jednakże najlepsze wyniki otrzymuje się przy okresach aktywowania od 1 do 8 godzin. Okazało się, że sposób według wynalazku można

20 stosować do wszystkich olefin i dwuolefin o podwójnym wiązaniu w pozycji alfa. Przykładami takich związków są: etylen, propylen, buten-1, izobuten, penten-1, butadien, izopren, heksen itp. Proces według wynalazku prowadzi się w obecności rozpuszczalnika lub rozcieńczalnika, obojętnych wobec monomeru i polimeru, a rozpuszczających powstający w tym czasie polimer. Odpowiednimi rozpuszczalnikami są alifatyczne i cykloalifatyczne węglowodory, takie jak np. propan, butan, izobutan, n-pentan, izopentan, n-heptan, izo-oktan, cykloheksan itp. Temperatury, w

których prowadzi się proces według wynalazku mogą być różne w obrębie szerokich granic, w zależności od właściwości alfa-olefiny, która ma być polimeryzowana. Dobre wydajności w polimeryzacji etylenu osiąga się prowadząc proces w temperaturach poniżej 210°C, jednakże najlepsze wydajności otrzymuje się w temperaturach 80–160°C.

Proces według wynalazku prowadzi się pod ciśnieniem, poniżej 200 atm, korzystanie między 20 i 80 atm, zapewniającym utrzymywanie stosowanego rozpuszczalnika lub rozcieńczalnika w stanie ciekłym w temperaturze ustalonej dla polimeryzacji oraz rozpuszczenie się alfa-olefin w tym rozpuszczalniku lub rozcieńczalniku w ilości odpowiedniej dla zadowalającego przebiegu procesu polimeryzacji.

Po zakończeniu polimeryzacji katalizator oddziela się od polimeru i ponownie poddaje aktywowaniu przez ogrzewanie w obecności tlenu lub gazów tlen zawierających, a polimer uwalnia się od rozpuszczalnika.

Proces według wynalazku jest korzystniejszy w porównaniu ze znanymi metodami, gdyż otrzymuje się wyższe wydajności polimeru, otrzymane polimery mają wysoki stopień krystaliczności i odznaczają się doskonałymi właściwościami chemiczno-fizycznymi i technicznymi.

Następujące przykłady obrazują wynalazek nie ograniczając jego zakresu.

Przykład I. Katalizator wytworzono w następujący sposób: 0,9 chlorku chromylu wprowadzono do reaktora zaopatrzonego w bełkotkę i górny przewód odprowadzający gazy. Bełkotka była połączona ze źródłem azotu, podczas gdy przewód odprowadzający gazy był połączony z drugim reaktorem, o budowie odpowiedniej do prowadzenia w nim procesu metodą złoża fluidalnego, w którym umieszczono 10 g mieszaniny krzemionki i tlenku glinu zawierającej 87% krzemionki i 13% tlenku glinu. Podczas przeprowadzania za pomocą bełkotki azotu poprzez chlorek chromylu pary tego ostatniego przechodziły przez nośnik z krzemionki i tlenku glinu, utrzymywany w temperaturze 150°C, na którym się osadzały.

Przez wytworzony w ten sposób katalizator przepuszczono strumień suchego powietrza, a następnie aktywowano przez ogrzewanie go w temperaturze 520°C w ciągu 2 godzin. Po oziębieniu otrzymany katalizator zastosowano do polimeryzacji etylenu. W tym celu 2,8 g tego katalizatora zawieszono w 250 ml cykloheksanu i zawieszinę wprowadzono do autoklawu o pojemności 500 ml i ogrzewano do temperatury 140°C, wprowadzając etylen pod ciśnieniem 36 atm. Po 2 godzinach doprowadzanie etylenu przerwano, autoklaw oziębiono i wyładowano. Po usunięciu katalizatora i rozpuszczalnika otrzymano 5 g polietylenu.

Przykład II. Do urządzenia podobnego do opisanego w przykładzie I wprowadzono 1,8 chlorku chromylu i 20 g mieszaniny krzemionki i tlenku glinu jako nośnika. Chlorek chromylu osadzał się na nośniku w sposób opisany w przykładzie I, z tą różnicą, że zamiast azotu zastosowano tlen. Po osadzeniu się chlorku chromylu na nośniku kontynuowano doprowadzenie tlenu w ciągu dal-

szych 20 godzin, po czym dopływ tlenu zatrzymano i katalizator aktywowano w ciągu 2 godzin w temperaturze 510°C w strumieniu suchego powietrza.

1,8 g otrzymanego katalizatora wprowadzono do autoklawu o pojemności 500 ml, zawierającego 250 ml cykloheksanu. Następnie w ciągu 2 godzin w autoklawie tym polimeryzowano etylen w temperaturze 140°C, pod ciśnieniem 35 atm. Otrzymano 57 g stałego, białego polietylenu, o wysokim stopniu krystaliczności.

Przykład III. Katalizator wytworzono w następujący sposób: Chlorek chromylu umieszczono w szklanym naczyniu, zaopatrzonym w bełkotkę i górny przewód odprowadzający gazy. Przez bełkotkę wprowadzono strumień azotu, przez rurę wylotową odprowadzono mieszaninę azotu i par chlorku chromylu do reaktora, zawierającego mieszaninę krzemionki i tlenku glinu o zawartości 87% krzemionki. Po około 1 godzinie zatrzymano doprowadzanie gazów do mieszaniny krzemionki i tlenku glinu i katalizator aktywowano przez ogrzewanie w ciągu 2 godzin w temperaturze 500°C w strumieniu suchego powietrza.

2,7 g otrzymanego katalizatora wprowadzono do autoklawu w postaci zawiesziny w 250 ml cykloheksanu, autoklaw zamknięto i ogrzewano do temperatury 140°C, następnie wprowadzono etylen pod ciśnieniem około 40 atm w ciągu 2 godzin. Po zakończeniu procesu autoklaw otworzono i usunięto z produktu reakcji rozpuszczalnik i układ katalityczny. Otrzymano 60 g stałego, białego polietylenu.

Przykład IV. 8,4 g katalizatora wytworzonego w sposób opisany w przykładzie I zawierającego 3,27% chromu, aktywowano w temperaturze 520°C w ciągu 2 godzin w strumieniu suchego powietrza, po czym oziębiono w strumieniu azotu. Następnie wprowadzono go w postaci zawiesziny w 200 ml n-heptanu do autoklawu o pojemności 500 ml, zaopatrzonego w umieszczone centralnie mieszadło, uprzednio przedmuchanego azotem i utrzymanego pod próżnią. Autoklaw zamknięto, ogrzewano do temperatury 95°C i utrzymywano w ciągu 2 godzin w tej temperaturze, wprowadzając propylen pod ciśnieniem 35 atm. Po 2 godzinach autoklaw odpowietrzono i oziębiono.

Polimer wyekstrahowano n-pentanem ogrzewając do wrzenia w ciągu 20 godzin pod chłodnicą zwrotną. Otrzymano 18 g lepkiej, ciekłej frakcji rozpuszczalnej w pentanie. Pozostałość po ekstrakcji pentanem ekstrahowano ogrzewając do wrzenia pod chłodnicą zwrotną z n-heptanem w ciągu 20 godzin i otrzymano 2,5 g stałej, woskowej frakcji rozpuszczalnej w n-heptanie. Część nierozpuszczalną we wrzącym n-heptanie oddzielono od wyczerpanego katalizatora przez ekstrakcję wrzącym ksylenem i otrzymano 1,9 stałego, krystalicznego polipropylenu.

Przykład V. 9 g katalizatora wytworzonego w sposób opisany w przykładzie I zawierającego 1,61% chromu aktywowano w temperaturze 500°C w ciągu 2 godzin w strumieniu suchego powietrza, po czym oziębiono w strumieniu azotu. Do autoklawu zaopatrzonego w centralnie umieszczone

mieszadło i płaszcz olejowy, wprowadzono 150 ml n-heptanu z zawieszonym w nim uprzednio aktywowanym katalizatorem i 150 ml heksenu-1. Następnie autoklaw zamknięto, przedmuchano azotem i ogrzewano do temperatury 120°C. Po 2 godzinach zatrzymano ogrzewanie, autoklaw oziębiono i otworzono. Uzyskano oprócz wyczerpanego katalizatora, rozpuszczalnika i nieprzereagowanego heksenu-1 14 g spolimeryzowanego heksenu-1 o wygładzie oleju.

Przykład VI. Do szklanego naczynia zaopatrzonego w bełkotkę wprowadzono 1,4 g chlorku chromylu, następnie naczynie to połączono z reaktorem odpowiednim do prowadzenia w nim procesu metodą złoża fluidalnego, zawierającym 21 g nośnika z krzemionki i tlenku glinu (firmy Davison), zawierającego 87% krzemionki, wysuszonej uprzednio do temperatury 400°C w ciągu 2 godzin. Następnie wdmuchiowano do tego nośnika chlorek chromylu w postaci gazu za pomocą strumienia suchego powietrza.

Po zakończeniu wprowadzania chlorku chromylu do reaktora zawierającego nośnik z krzemionki i tlenku glinu, reaktor ogrzewano do temperatury 300°C w ciągu 1/2 godziny w strumieniu suchego powietrza, po czym temperaturę podniesiono do 500°C i utrzymywano na tym poziomie w ciągu 2 godzin, następnie całość oziębiono w strumieniu suchego azotu.

8,5 g wytworzonego katalizatora (zawierającego 2,02% chromu) wprowadzono do autoklawu o pojemności 2 litrów, zaopatrzonego w umieszczone centralnie mieszadło, w postaci zawiesziny w 150 ml n-heptanu. Następnie autoklaw ogrzewano do temperatury 160°C wprowadzając jednocześnie etylen pod ciśnieniem około 40 atm. Po upływie 1 godziny doprowadzenie etylenu przzerwano, autoklaw odpowiednio odpowietrzono i oziębiono. Otrzymano 326 g stałego, białego polietyleny.

Przykład VII. Katalizator wytworzono w urządzeniu opisanym w przykładzie VI. 1,4 g chlorku chromylu doprowadzono za pomocą strumienia suchego powietrza do 23 g tlenku glinu (firmy Ketjen'a) uprzednio wysuszonego w temperaturze 500°C w ciągu 2 godzin. Następnie reaktor zawierający tlenek glinu ogrzewano do temperatury 300°C w ciągu 1/2 godziny w strumieniu suchego powietrza po czym do temperatury 500°C w ciągu 2 godzin również w strumieniu suchego powietrza. Oziębianie prowadzono w strumieniu suchego azotu. Otrzymany katalizator zawierał 2,14% chromu.

Zawiesinę 8 g katalizatora w 150 ml n-heptanu wprowadzono do autoklawu z nierdzewnej stali o pojemności 2 litrów, zaopatrzonego w centralnie umieszczone mieszadło i dławik, po czym autoklaw ogrzewano do temperatury 140°C w ciągu 1 godziny, wprowadzając etylen pod ciśnieniem 40 atm. Po zakończeniu reakcji, autoklaw zawierał 32 g stałego, wysokokrystalicznego polietyleny.

Przykład VIII. Katalizator wytworzono przez działanie 0,9 g chlorku chromylu na 15 g

krzemionki (firmy Ketjen'a), uprzednio wysuszonej w temperaturze 350°C w ciągu 1 godziny. Urządzenie do wytwarzania katalizatora i sposób jego wytwarzania były takie same jak w przykładzie VI. Otrzymany katalizator zawierał 1,58% chromu.

W autoklawie podobnym do opisanego w przykładzie VII prowadzono polimeryzację etylenu w temperaturze 140°C pod ciśnieniem 40 atm w ciągu 1 godziny, stosując 8,3 g katalizatora wyżej opisanego, zawieszonego w 150 ml n-heptanu. Otrzymano 200 g stałego, białego polietyleny.

Przykład IX. Katalizator zawierający 2,5% wagowych chromu, wytworzono w sposób opisany w przykładzie I, po czym aktywowano w strumieniu suchego azotu w temperaturze 350°C w ciągu 2 godzin i oziębiono również w strumieniu azotu.

47 g katalizatora zawieszonego w 250 ml n-heptanu wprowadzono do autoklawu o pojemności 1000 ml, w którym polimeryzowano etylen w temperaturze 140°C pod ciśnieniem 40 atm. Po upływie 1 godziny otrzymano 472 g stałego, białego polietyleny, o wysokim stopniu krystaliczności.

Przykład X. 2 g chlorku chromylu umieszczono w reaktorze z bełkotką (Monel'a), przez który przeprowadzono mieszaninę gazów, zawierającą 90% N₂ i 10% HF z przepływem 500 ml/minutę. Mieszanina gazowa wychodząca z bełkotki składała się z chlorku chromylu, fluorku chromylu, chlorofluorku chromylu, chlorowodoru, fluorowodoru i azotu. Mieszaninę tę doprowadzono do reaktora z nierdzewnej stali, zawierającego 100 g mieszaniny krzemionki i tlenku glinu (firmy Davison'a), o zawartości 87% krzemionki. Gdy z bełkotki przestał wydobywać się chlorek chromylu, zatrzymano przepływ fluorowodoru, natomiast utrzymywano przepływ azotu w celu oczyszczenia katalizatora od ewentualnych par kwasów, fizycznie zatrzymanych. Otrzymany katalizator zawierał 1,37% chromu.

12,5 g tego katalizatora, aktywowanego w temperaturze 500°C w ciągu 4 godzin w strumieniu suchego powietrza, oziębiono w strumieniu azotu, zawieszono w 250 ml n-heptanu. Zawiesinę tę wprowadzono do autoklawu o pojemności 1000 ml, do którego wprowadzono etylen w temperaturze 140°C pod ciśnieniem 40 atm. Po upływie 1 godziny otrzymano 243 g stałego, białego polietyleny, o wysokim stopniu krystaliczności.

Przykład XI. Katalizator wytworzony w sposób opisany w przykładzie I, zawierający 3,27% chromu aktywowano w ciągu 2 i 1/2 godziny w temperaturze 400°C w strumieniu suchego powietrza, oziębiono w strumieniu azotu. 9,4 g tego katalizatora zawieszono w 200 ml n-heptanu i wprowadzono do autoklawu, zaopatrzonego w mieszadło umieszczone centralnie i uprzednio przedmuchanego suchym azotem.

Następnie autoklaw ogrzewano do temperatury 140°C, wprowadzając etylen pod ciśnieniem 40 atm w ciągu 1 godziny, po czym nieprzereagowany etylen usunięto i autoklaw oziębiono. Otrzymano 260 g stałego, białego, wysokokrystalicznego polietyleny.

Przykład XII. 9,5 g katalizatora otrzymanego sposobem opisanym w przykładzie I, zawierającego 1,6% wagowych chromu wprowadzono po aktywowaniu w ciągu 2 godzin w suchym powietrzu w temperaturze 500°C do autoklawu, zawierającego 200 ml izooktanu. Autoklaw zamknięto i ogrzewano do temperatury 140°C, wprowadzając w tym czasie etylen pod ciśnieniem 35 atm.

Po upływie 1 godziny autoklaw odpowietrzono i oziębiono. Wyekstrahowano z niego 410 g polietylenu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób polimeryzowania alfa-olefin, polegający na prowadzeniu polimeryzacji w obecności organicznych rozpuszczalników, w temperaturach poniżej 210°C, pod ciśnieniem mniejszym od 200 atm, **znamienny tym**, że polimeryzację prowadzi się w obecności katalizatora, otrzymania-

nego przez traktowanie krzemionki i/lub tlenku glinu jako nośnika chlorkiem chromyłu lub mieszaniną chlorku i fluorku chromyłu i następnie aktywowanie tego katalizatora przez ogrzewanie w obecności gazów obojętnych, tlenu lub gazów tlen zawierających.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator aktywowany przez ogrzewanie w temperaturze 150—800°C, korzystnie 300—600°C w obecności gazów obojętnych, tlenu lub gazów tlen zawierających.
3. Sposób według zastrz. 1—2, **znamienny tym**, że polimeryzację prowadzi się w temperaturze 80—160°C.
4. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że polimeryzację prowadzi się pod ciśnieniem 20—80 atm.
5. Sposób według zastrz. 1—4, **znamienny tym**, że polimeryzację prowadzi się w obecności alifatycznych lub cykloalifatycznych węglowodorów jako rozpuszczalnika.