



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

259736
(11) (51)

(22) Přihlášeno 18 04 86
(21) (PV 2835-86.L)

(40) Zveřejněno 15 03 88

(45) Vydáno 15 03 89

(51) Int. Cl.⁴
C 08 F 4/64
C 08 F 10/00

(75)
Autor vynálezu

SALAJKA ZDENĚK ing. CSc., HAMŘÍK OLDŘICH,
GHEORGHU MIHNEA ing. CSc., KRATOCHVÍLA JAN ing. CSc., BRNO

(54) Katalyzátor pro polymeraci a kopolymeraci 1-alkenů

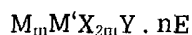
1

2

Řešení se týká katalyzátoru pro polymeraci a kopolymeraci 1-alkenů. Na porézní kysličník křemíku a/nebo hliníku obsahující 0,3 až 3 mmol/g povrchových OH skupin, se nanese alespoň jedna sloučenina hliníku obecného vzorce (I), potom alespoň jedna sloučenina titanu obecného vzorce (II) a nakonec alespoň jedna sloučenina hořčíku obecného vzorce (III), kde R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 jsou alkyly s 1 až 10 C atomy nebo aryly, přičemž R^2 a/nebo R^3 může být též halogen, vodík nebo alkoxid OR^1 , k je 1 až 3, l , m , r , s je 0 až 2, přičemž $k + l + m = 3$, $r + s = 2$, X , Y jsou halogenidy, a alkoxidy s R^1 , cyklopentadienyly, přičemž X_2 může být kyslík, p , q jsou 0 až 4, přičemž $p + q = 3$ nebo 4 v molárních poměrech I/ /OH nosiče 0,1 až 10, II/I až 100, III/II 0,5 až 20.



Vynález se týká nosičových katalyzátorů pro polymeraci a kopolymeraci 1-alkenů, u nichž jsou jako nosič použity kysličníky. Soudobé katalytické systémy pro polymeraci 1-alkenů již dosahují značné dokonalosti. Zejména zavedení nosičových katalyzátorů, které ve zvýšené míře využívají katalyticky aktivní kov, umožňuje dosažení poměrně vysokých aktivit — více než 3 000 kilogramů polymeru/g katalytického kovu. MPA .h. Hojně používané jsou katalytické systémy na bázi přechodných kovů, které kromě vysokých aktivit vykazují i dobré kopolymerační parametry. Jsou to sloučeniny obecného vzorce:



kde

M = Mg, Mn, Ca

M' = Ti, V, Zr

X = Cl, Br, J

Y = halogen, —OR, —SR, —NR₂,
kde R je alkyl,

m = 0,5 až 2

n = 0,25 až 40

E = elektrodonor (éter, alkohol, ester)

Aktivace katalyzátoru se provádí přímo v polymeračním reaktoru, nejčastěji organohlinitými sloučeninami. Katalyzátory tohoto typu popisují např. Karol v US 4 302 566, Stevens v US 3 787 384, Strobel v US 4 148 754, Ziegler v US 4 063 009 a Graft v US 4 173 547. Další systémy nosičových katalyzátorů na bázi sloučenin titanu jsou popsány v patentech GB 1 484—254, DT 2 809—272, BE 884—513, GB 2 099—834 a US 4 490—514. Společným znakem těchto systémů je interakce anorganického nosiče s organohorečnatou a/nebo organohlinitou sloučeninou s následující interakcí se sloučeninou přechodného kovu. Bezprostředně před vlastní polymerací nebo až v reaktoru se provádí aktivace organohlinitou komponentou, což si vynucuje dávkování velkého množství organokovových sloučenin do reaktoru, vede ke složitějšímu řízení procesu polymerace a může vést k častějšímu vzniku soplek v reaktoru.

Zvláště v případě polymerace 1-alkenů v plynné fázi s použitím katalyzátorů na bázi přechodných kovů IV. a skupiny V. a skupiny periodické soustavy prvků je dávkování organohlinité sloučeniny do reaktoru zdrojem nepříjemných technologických problémů. Vlivem stop kyslíku a vlhkosti dochází k povlečení stěn reaktoru i ostatního zařízení oxidem hlinitým, který je silným adsorbentem nečistot, působících deaktivaci katalyzátorů. Ty se odstraňují opět reakcí s organohlinitými sloučeninami, čímž se problém dále zhoršuje. Způsob přípravy jednofázových, vícekomponentních katalyzátorů, které nevyžadují aktivaci organokovem v reaktoru a nemají zmíněné negativní vlastnosti, byla popsána v AO č. 256 961.

Některé patentové spisy popisují přípravu nosičových katalyzátorů na bázi sloučenin titanu, přičemž se podle nich nejprve upravuje povrch siliky sloučeninami fosforu [US 4 510—299], anorganickými sloučeninami síry [J5 2 000—880] nebo organickou sloučeninou křemíku [DE 3 228—065], načež se takto upravený nosič (z velké části zbavený reaktivních hydroxylových skupin) teprve reaguje s organokovou sloučeninou a poté se sloučeninami přechodného kovu. Některé patenty (BE 866—957, DT 2 721—194, DE 3 404—668, BE 845—983, BE 857—100, US 4 446—288, BE 846—450, DE 3 228—065) popisují nanášení zplodin reakce organokovových sloučenin s polárními i nepolárními rozpouštědly (alkoholy, étery, estery) na nosič, čímž dochází ke změně povrchové vrstvy nosiče, aniž by tyto reakční zplodiny tvořily aktivní součást polymeračního centra se schopností alkylovat a redukovat sloučeninu přechodného kovu.

Patenty BE 866—420 a J5 4 138—887 popisují přípravu katalyzátoru nenosičového pro roztokovou polymeraci. Ačkoliv podle nich vzniká jednofázový katalyzátor, není vhodný pro polymeraci v plynné fázi, neboť nemá vhodnou distribuci částic.

Nedostatky uvedených nosičových katalyzátorů odstraňuje katalyzátor dle vynálezu.

Předmětem vynálezu je katalyzátor pro polymeraci a kopolymeraci 1-alkenů, který je připravitelný tak, že se na nosič tvořený kysličníky křemíku a/nebo hliníku s velikostí částic 1 až 1 000 μm s objemem pórů 0,3 až 3 cm³/g, s plochou povrchu 100 až 1 000 m²/g obsahující 0,3 až 3,0 mmoly/g povrchových OH skupin, nanese v prostředí uhlovodíkového rozpouštědla nebo v parní fázi při teplotě mezi teplotou tuhnutí a teplotou varu použitých látek alespoň jedna sloučenina obecného vzorce I



potom alespoň jedna sloučenina titanu obecného vzorce II



a nakonec alespoň jedna sloučenina horčíku obecného vzorce (III)



kde R¹, R², R³, R⁴, R⁵ jsou alkyly s 1 až 10 uhlíkovými atomy nebo aryly, přičemž R² a/nebo R³ může být též halogen, vodík nebo alkoxid OR¹,
k je 1 až 3,
1, m, r, s je 0 až 2,

přičemž $k + 1 + m = 3$ a $r + s = 2$, X, Y jsou halogenidy, alkoxidy, cyklopentadienyly, přičemž X_2 může být kyslík, p, q jsou 0 až 4, přičemž $p + q = 3$ nebo 4, v molárních poměrech I/OH nosiče 0,1 až 10, II/I 1 až 100, III/II 0,5 až 20.

Nosičem pro přípravu katalyzátoru podle tohoto vynálezu je silika nebo silika/alumina, která se dehydratuje při teplotách 200 až 900 °C proudem vzduchu a/nebo dusíkem ve fluidním loži po dobu alespoň 4 hodiny. Takto upravená silika obsahuje podle teploty dehydratace 0,5 až 3 mmoly OH skupin na 1 g.

Připravu nosičového katalyzátoru podle vynálezu lze rozdělit do několika fází:

1. Interakce reaktivních míst nosiče s jednou nebo postupně s několika organohliníty sloučeninami. Vznikají reakční produkty pevně fixované na povrchu nosiče. Molární poměr sumy organokovů I k OH skupinám nosiče je v rozmezí 0,1 až 10, s výhodou 0,5 až 1,0.

2. Interakce nosiče připravovaného podle bodu 1. s jednou nebo s několika sloučeninami II. Dochází k pevnému zakotvení sloučenin titanu na nosiči a k jeho reakci s fixovanými reakčními produkty z bodu 1. Molární poměr sumy organohliníty sloučenin I k sumě sloučenin II se udržuje v uztanci 1 až 100, s výhodou 5 až 20.

3. Interakce nosiče připravovaného postupně podle bodů 1. a 2. s jednou nebo několika organohorečnatými sloučeninami III. Molární poměr III/II se udržuje v rozmezí 0,5 až 20, s výhodou 1 až 8. Organohorečnatá sloučenina se zakotví v povrchové vrstvě částic nosiče, nedochází k její difúzi do nitra částic během přípravy a skladování katalyzátoru. Tato kumulace organohorečnaté sloučeniny na vnějším povrchu částic nosiče má příznivý účinek na stabilitu aktivního centra vůči případnému deaktivujícímu působení silných elektrondonorových sloučenin, které jsou zpravidla ve stopách obsaženy v surovinách nebo se mohou dostat do kontaktu s katalyzátorem během jeho přípravy, skladování a transportu.

Uvedené operace se provádějí v suspenzi uhlovodíku v teplotním rozmezí určeném bodem tuhnutí a bodem varu použitého uhlovodíku, s výhodou při teplotách v rozmezí 20 až 40 °C, nebo v závislosti na fyzikálních vlastnostech použitých komponent, také přímým kontaktem par příslušné komponenty s nosičem. Přítomnost elektrondonorových rozpouštědel typu alkoholů, éterů, esterů ve větším než stopovém množství je nežádoucí.

Postupnou interakcí jednotlivých komponent katalytického systému podle bodů 1. až 3. se vytvoří aktivní polymerační centrum s optimální schopností polymerace 1-alkenů. Fixací komponent na nosiči je znemožněna jejich migrace a tím i nežá-

doucí vedlejší reakce, vedoucí k zániku aktivních center.

Katalyzátory, připravené podle vynálezu, mají, ve srovnání s dosud známými katalyzátory, řadu výhod: podporují si vysokou aktivitu i po delší době skladování, poskytují vynikající granulometrické složení produktu a vysokou sytnou hmotnost, při jejich použití nedochází k tvorbě nánosů oxidu hlinitého na vnitřních stěnách polymeračního reaktoru. Vhodnou volbou komponent a podmínek přípravy katalyzátoru je možno v širokém rozmezí snadno kontrolovat kinetiku polymerace (takže ani při vysokých rychlostech nedochází k tvorbě protavených soplek), střední molekulovou hmotnost, distribuci molekulových hmotností i morfoligii částic polymeru.

Vynález osvětluje následující příklady. Poměry v příkladech uváděné jsou molární.

Příklad 1

Obecný postup přípravy katalyzátorů

Do vysušeného skleněného reaktoru o objemu 100 ml se předloží 50 ml uhlovodíku (např. heptan), zbaveného vody a kyslíku, přidá se 5 g nosiče aktivovaného 4 h v proudě dusíku při teplotě 200 až 900 °C, roztok organické sloučeniny hliníku obecného vzorce I nebo jejich směsi v uhlovodíku a směs se míchá při laboratorní teplotě 10 minut. Poté se přidá jedna nebo více sloučenin titanu obecného vzorce II (s výhodou ve formě uhlovodíkového roztoku) a ponechá se za míchání 30 minut při laboratorní teplotě zreagovat. Nakonec se přidá roztok organické sloučeniny hořčíku obecného vzorce III nebo jejich směsi v uhlovodíku. Po 30 minutách se produkt zbaví rozpouštědla (např. evakuací). Vzniklý běžový prášek lze použít jako katalyzátor pro polymeraci ve fluidním reaktoru.

Příklad 2

Skleněná reakční nádoba o objemu 1 l je opatřena spirálovým míchadlem, které umožňuje dokonalé intenzivní promíchávání sypkých materiálů. Do dusíkem vysušené nádoby se nasype 300 g nosiče aktivovaného 4 hodiny v proudě N_2 při teplotě 200 až 900 °C a zapne se míchání. Ultračistý dusík je přiveden přes skleněnou fritu ke dnu odpařovací nádoby o objemu 80 ml a probublává roztokem organohlinité komponenty I, nebo jejich směsí v uhlovodíku (např. hexan), a je po nasycení parami organohlinité komponenty uváděn dnem reakční nádoby do vrstvy aktivovaného nosiče. Po odpaření roztoku organohliníty sloučenin dá se do odpařovací nádoby titanová sloučenina II nebo jejich směs (s výhodou v uhlovodíku) a stejným způsobem se uvádí do reakční nádoby. Nakonec se do odpařo-

vací nádoby nadávkuje příslušné množství organohorečnaté sloučeniny III nebo jejích směsí a nechá se odpařovat proudem dusíku až do úplného vysušení odpařovací nádoby. Odpařování sloučenin I—III lze významně urychlit ohřevem odpařovací nádoby. Jednotlivé reakční složky I—III lze do odpařovací nádoby dávkovat čisté nebo jako roztoky v uhlovodících. Reakční nádoba je během přípravy katalyzátoru udržována vnějším chlazením při laboratorní teplotě, mírné zvýšení teploty reakčním teplem na 60 až 80 °C není na závadu. Získá se sypký bílý až béžový prášek, který je možno přímo použít k polymeraci ve fluidním reaktoru.

Veškeré manipulace s aktivovaným nosi-

čem a látkami I—III je nutno provádět v ultračistém prostředí, s výhodou pod proudem ultračistého inertního plynu (dusík, argon) s obsahem < 1 ppm H₂O a < 1 ppm O₂.

Příklad 3

Katalyzátory byly testovány polymerací 1-alkenů v laboratorním 1,5 l diskontinuálním fluidním reaktoru, který umožňuje přípravu 250 g polymeru a/nebo na poloproduktivním kontinuálním fluidním reaktoru s produktivitou 25 kg polymeru/h. Různé složení katalyzátorů a podmínek polymeračního testu jsou uvedeny v tabulkách 1 a 2.

Tabulka 1:

Příklady katalytických systémů pro polymeraci 1-alkenů

Poř. č.	Kataly- zátor OH mmol/g	I	I ₁ /I ₂	I/OH	II	II ₁ /II ₂	I/II	III	III ₁ /III ₂	III/II
1	1	AlEt ₃	—	0,8	TiCl ₄	—	5	MgEtBu	—	0,5
2	1	AlEt ₃	—	0,5	TiCl ₄	—	2,5	MgEtBu	—	1
3	1	AlEtCl ₂	—	0,95	TiCl ₄	—	7,5	MgEtBu	—	1
4	1	AlMe ₃	AlMe ₂ Cl	1	TiCl ₄	—	20	MgEtBu	—	10
5	2	AlEtCl ₂	AlEtCl	10	Ti(OEt) ₄	—	1,5	MgEtBu	—	0,5
6	0,7	AlEt ₃	AlEt ₂ H	0,1	Ti(OEt) ₄	TiCl ₄	2,5	MgEtBu	MgBu ₂	1
7	0,7	Al(OEt)Et ₂	AlEt ₃	1	Ti(OEt) ₃ Cl	—	5	MgEtBu	—	1
8	0,7	AlEt ₂ Cl	—	1	TiOCl ₂	—	50	MgEtBu	—	1
9	0,7	Al ⁱ Bu ₂ H	—	1	TiOCl ₂	TiCl ₄	5	MgEtBu	MgBu ₂	1
10	0,7	AlCl ₃ Et ₂	—	1	Cp ₂ TiEtCl	—	2,5	MgEtBu	1	2
11	0,7	AlPh ₃	—	1	Cp ₂ TiCl ₂	—	4	MgHex ₂	—	1
12	0,7	AlHex ₃	AlEt ₃	1	Cp ₂ TiCl ₂	—	4	MgHex ₂	—	1
13	0,7	AlEtBr ₂	—	1	TiCl ₃	—	5	MgPh ₂	—	1
14	0,7	AlOkt ₂	—	1	Cp ₂ TiBr ₂	—	5	MgBz ₂	—	20
15	1	AlEt ₃	—	1	TiBr ₄	—	100	MgPh ₂	—	15

Vyznam zkratek:

Me — methyl

Et — ethyl

Bu — butyl

Cp — cyklopentadienyl

Hex — hexyl

Ph — fenyl

Okt — oktyl

Bz — benzyl

Poznámka

Katalyzátor 5 byl připraven na nosiči alumině Al₂O₃,
ostatní katalyzátory na sílce SiO₂.

Katalyzátory 1 až 3 připraveny podle příkladu 2, ostatní podle příkladu 1.

Tabulka 2:

Testy polymerací 1-alkenů na katalyzátoru podle tohoto vynálezu

Katalyzátor	Parciální tlaky etylén	propylen	MPa 1-buten	H ₂	Teplota °C	Čas h	Výtěžek polymeru g
1	18	—	—	2	90	—	15*
1	17	—	1	2	90	—	13*
2	18	—	—	2	90	2	240
3	16	—	—	4	90	2	140
4	16	—	2	2	80	3	230
5	16	4	—	—	80	3	180
6	16	—	2	2	90	2	260
7	18	—	—	2	100	2	200
8	16	—	2	2	90	2	240
9	18	—	—	2	100	2	230
10	16	2	—	2	80	3	280
11	18	—	—	2	80	2	40
12	18	—	—	2	80	2	30
13	—	18	—	2	80	4	20
14	—	2	16	2	80	4	8
15	18	—	—	2	100	2	25

Poznámka:

Násada katalyzátoru v laboratorním reaktoru byla vždy 0,1 g.

* — údaj produktivity v kg/h, získaný z poloprovozní jednotky

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Katalyzátor pro polymeraci a kopolymeraci 1-alkenů připravitelný tak, že se na nosič tvořený kysličníky křemíku a/nebo hliníku s velikostí částic 1 až 1000 μm s objemem pórů 0,3 až 3 cm^3/g , s plochou povrchu 100 až 1000 m^2/g , obsahující 0,3 až 3,0 mmoly/g povrchových OH skupin, nanese v prostředí uhlovodíkového rozpouštědla nebo v parní fázi při teplotě mezi teplotou tuhnutí a teplotou varu nanášených látek alespoň jedna sloučenina hliníku obecného vzorce I



potom alespoň jedna sloučenina titanu obecného vzorce II



a nakonec alespoň jedna sloučenina hořčíku obecného vzorce III



kde $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5$ jsou alkyly s 1 až 10 uhlíkovými atomy nebo aryly, přičemž R^2 a/nebo R^3 může být též halogen, vodík nebo alkoxid OR^1 ,

k je 1 až 3,

1, m, r, s je 0 až 2,

přičemž $k + 1 + m = 3$ a $r + s = 2$,

X, Y jsou halogenidy, alkoxidy s R^1 , cyklopentadienyly, přičemž X_2 může být kyslík,

p, q jsou 0 až 4, přičemž $p + q = 3$ nebo 4, v molárních poměrech I/OH nosiče 0,1 až 10, II/I až 100, III/II 0,5 až 20.