



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

225 984

(11) (B1)

(61)
(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 05 04 82
(21) PV 2425-82

(51) Int. Cl. C 08 F 10/10

(40) Zveřejněno 29 07 83
(45) Vydáno 01 07 85

(75)
Autor vynálezu BOČEK VLADIMÍR dr. ing.,
POLOUČEK EDUARD prom. chem.,
DOUBEK MOJMÍR,
FIALA ZDENEK RNDr., BRNO

(54) Zařízení k stanovení polymerační aktivity katalyzátorů

1

Vynález se týká zařízení k stanovení aktivity katalyzátorů při polymeraci olefinů v plynné fázi.

Při studiu polymeračních katalyzátorů se používá kromě jiných metod především polymeračních testů, kdy se za definovaných podmínek (tlaku, teploty, koncentrace monomeru a katalyzátoru) provádí polymerace vybraného monomeru studovaným katalyzátorem. Z průběhu polymerace, z množství vzniklého polymeru a z vyhodnocení vlastností získaného polymeru se usuzuje na vlastnosti katalytického systému.

Nejvíce sledovanými parametry polymeračních katalyzátorů je jejich aktivita a produktivita v závislosti na podmínkách reakce a na složení polymeračního systému. Pro měření těchto parametrů bylo navrženo mnoho metod a zařízení, které využívají různé principy. Nejčastěji se pracuje tak, že se polymeruje za zvolených konstantních podmínek v reaktoru skleněném nebo kovovém. Po určité době se polymerace přeruší, polymer se izoluje a zváží. Ze známé hmotnosti katalyzátoru a z hmotnosti izolovaného polymeru se stanoví průměrná aktivita, kterou možno vyjádřit například v molech zpolymerovaného monomeru na g katalyzátoru za hodinu, nebo vztáhnout množství polymeru na jednotku hmoty aktivní komponenty katalyzátoru

Me :

$$K_{\text{kat.}} = \text{molů M} / \text{g kat.}$$

$$K_{\text{Me}} = \text{molů M} / \text{g Me.}$$

Výhodou tohoto způsobu je, že lze připravit dostatečné množství polymeru, které umožňuje základní vyhodnocení fyzikálních a mechanických vlastností polymeru. Nevýhodou je, že takto naměřená konstanta K_{kat} nebo K_{Me} charakterizující aktivitu katalyzátoru je průměrná hodnota, která nic neříká o kinetickém průběhu polymerace.

Zařízení používané pro studium polymeračních katalyzátorů, jako je dilatometrická metoda popsaná v Collection Czech. Chem. Conr. 24, 3703 (1959), umožňuje sice měření kinetiky polymerace, ale je omezeno na polymeraci v kapalně fázi a poskytuje jen malé množství polymeru, jež není dostatečné pro vyhodnocení mechanických vlastností.

Zavedení způsobu polymerace alfa-olefinů v plynné fázi ve fluidním loži do průmyslové výroby přineslo požadavek testování katalyzátorů polymeračním testem v plynné fázi. Naprostou nestabilitu lože v laboratorním měřítku se podařilo překonat řešením speciálního reaktoru, který je předmětem ČS 178207 a ČS 178250. Přes značnou vypovídací schopnost polymeračního testu s reaktorem podle výše uvedených autorských osvědčení, neumožňoval tento postup měření kinetiky polymerace v průběhu jednoho pokusu. Údaje kinetického charakteru bylo možné získávat na tomto reaktoru pouze serií měření s různou délkou polymerační doby.

Nyní se podařilo pomocí zařízení dle vynálezu získat při jediném polymeračním testu nejen průměrnou polymerační konstantu K_{kat} , ale také zaznamenat kinetickou křivku polymerace v průběhu celého pokusu. To znamená nejen zvýšení vypovídací schopnosti polymeračního testu, ale také značné úspory času, chemikálií a energií a snížení rozptylu měřených hodnot.

Předmětem vynálezu je zařízení ke stanovení polymerační aktivity katalyzátorů z časového průběhu spotřeby monomeru při polymeraci v tlakovém reaktoru, ve kterém polymerační reaktor je vybaven kontaktním manometrem, elektromagnetickým ventilem s regulací průtoku plynu, spínacím relé a elektronickým regulačním a registračním zařízením.

Zařízení dle vynálezu je znázorněno na výkresu, kde 1 je polymerační reaktor pro polymeraci olefinů, 2 kontaktní manometr, 3 elektromagnetický ventil, 4 regulace průtoku plynu, 5 spínací relé a 6 elektronické regulační a registrační zařízení.

Princip činnosti zařízení dle vynálezu spočívá v tom, že při poklesu tlaku monomeru v polymeračním reaktoru 1 spojeném s kontaktním manometrem 2 udá kontaktní manometr 2 impuls přes spínací relé 5 do elektronického regulačního a registračního zařízení 6, které otvírá elektromagnetický ventil 3 a případně reguluje dobu jeho otevření a současně zaznamenává počet impulsů k otevření elektromagnetického ventilu 3 ve stanoveném časovém intervalu. Regulační a registrační zařízení 6 potom zaznamenává podle nastaveného kódu počet impulsů v jednotlivých časových intervalech, při čemž při zápisu na zapisovači je znázorňována přímo diferenciální a integrální kinetická křivka spotřeby monomeru v celém průběhu polymerace. Z celkového výtěžku polymerace nebo známého průtoku přes regulaci průtoku 4 a známého počtu otevření ventilu 3 lze vypočítat kinetickou křivku polymerace v souřadnicích molů monomeru / g kat. versus reakční čas.

Polymerační reaktor 1 je tlaková nádoba s míchadlem a topným chladicím pláštěm s výhodou laboratorní reaktor pro polymeraci olefinů v plynné fázi podle ČS 178207 nebo ČS 178250,

kontaktní manometr 2 má rozsah 4 MPa a třídou přesnosti alespoň 2,5 %, elektromagnetický ventil 3 a spínací relé 5 jsou běžné komerční výrobky. Jako regulace průtoku plynu 4 mohou být použity různé známé prvky regulující průtok plynu při určitém tlakovém spádu jako trysky, clony či regulační ventily, regulační a registrační elektronické zařízení 6 musí umožňovat regulaci otevření elektromagnetického ventilu 3 při poklesu a vzestupu tlaku v polymeračním reaktoru 1 podle údajů kontaktního manometru 2 a registrovat počet otevření elektromagnetického ventilu 3 v průběhu polymerace.

Regulační a registrační zařízení 6 nemusí být trvale spojeno s polymeračním reaktorem 1, takže může být použitelné i k jiným účelům. Jeho součástí může být s výhodou i spínací relé 5.

Vynález osvětlí následující příklady, ve kterých je popsáno jedno z možných provedení zařízení a jeho použití pro stanovení kinetiky polymerace etylenu v plynné fázi.

Příklad 1

K vyhodnocení polymerační aktivity katalyzátoru připraveného na silice Davison 952 s obsahem 0,3 hmot. % Cr se použije zařízení podle obr. 1. Reaktor z nerezavějící oceli konstruovaný na tlak 2,5 MPa, o objemu 1,5 l je opatřen zařízením sloužícím k dávkování katalyzátoru a umožňující nucenou cirkulaci plynného monomeru, katalyzátoru a vzniklého polymeru.

Reaktor zbavený stop kyslíku a vlhkosti vyhřátím na 90 °C proudem čistého dusíku se naplní etylénem pod tlakem 2,0 MPa.

Zavedením 0,120 g katalyzátoru se zahájí polymerace. V důsledku polymerace klesá tlak etylénu v reaktoru, až kontaktní manometr 2 vyšle elektrický impuls do relé 5, které ve spolupráci s elektronickým regulačním zařízením 6 otevře solenoidový ventil 3. Za definovaného konstantního přetlaku před regulátorem průtoku 4, kterým v tomto případě je tryska o známém průměru, proudí do reaktoru monomer tak dlouho, až se dosáhne tlaku, při němž se kontakty manometru rozeprnou. Velikost trysky je volena tak, aby rychlost dávkování etylénu vzhledem k jeho spotřebě při polymeraci byla 10 až 10 000 krát, s výhodou 20 až 1 000 krát vyšší. Po 240 minutách se polymerace ukončí odtahem monomeru a polymeru nahromaděný v reaktoru vyjme a zváží. V průběhu polymerace je popsaným zařízením v intervalech 10 minut snímán počet otevření elektromagnetického ventilu. Z celkové hmotnosti získaného polymeru je vypočtena aktivita katalyzátoru vyjádřená polymerační konstantou K_{kat} , a ze záznamu registračního zařízení v desetiminutových intervalech stanovena kinetická křivka polymerace etylénu na tomto katalyzátoru vyjádřená tabulkou 1.

Příklad 2

S použitím zařízení popsaného v příkladu 1 jen s tím rozdílem, že jako regulátoru průtoku etylénu (4) byl použit jehlový regulační ventil a velikost pulsu etylénu udržována konstantní nastavením stabilní délky doby otevření solenoidového ventilu (3) pomocí elektronického regulátoru (6). Provedlo se vyhodnocení katalyzátoru připraveného nanesením 1 % hmotnostního Cr na siliku Davison 952. Polymerovalo se za stejných podmínek jako v příkladu 1 po dobu 180 minut.

Tabulka 1 Kinetická křivka polymerace etylenu

Hmotnost katalyzátoru : 0,120 g

Hmotnost polymeru : 63,0 g

 $K_{\text{kat.}} = 135,4$

interval	počet pulsů	molů C_2H_4 / g katalyzátoru	molů C_2H_4
1	-	-	-
2	-	-	-
3	6	0,73	0,73
4	7	0,86	1,59
5	8	0,98	2,57
6	8	0,98	3,55
7	8	0,98	4,53
8	8	0,98	5,51
9	7	0,86	6,36
10	8	0,98	7,34
11	7	0,86	8,20
12	7	0,86	9,06
13	8	0,98	10,04
14	7	0,86	10,89
15	7	0,86	11,75
16	7	0,86	12,61
17	7	0,86	13,46
18	7	0,86	14,32
19	7	0,86	15,18
20	8	0,98	16,16
21	7	0,86	17,01
22	7	0,86	17,87
23	7	0,86	18,73
24	5	0,61	19,34

Tabulka 2 Kinetická křivka polymerace

Hmotnost katalyzátoru : 0,120 g

Hmotnost polymeru : 44,0 g

 $K_{\text{kat.}} = 120,7$

interval	počet pulsů	molů C_2H_4 / g katalyzátoru	molů C_2H_4
1	-	-	-
2	-	-	-
3	13	0,98	0,98
4	23	1,73	2,71
5	30	2,26	4,96
6	25	1,88	6,84
7	17	1,23	8,12
8	12	0,90	9,02
9	10	0,75	9,78
10	8	0,60	10,38
11	7	0,53	10,90
12	5	0,38	11,28
13	4	0,30	11,58
14	5	0,38	11,96
15	3	0,23	12,18
16	5	0,38	12,56
17	3	0,23	12,78
18	2	0,15	12,93

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Zařízení k stanovení polymerační aktivity katalyzátorů z časového průběhu spotřeby monomeru v průběhu polymerace v tlakovém reaktoru, vyznačené tím, že polymerační reaktor (1) je vybaven kontaktním manometrem (2), elektromagnetickým ventilem (3) s regulací průtoku plynu (4), spínacím relém (5) a elektronickým regulačním a registračním zařízením (6).

