



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

214856  
(11) (B2)

- (22) Přihlášeno 27 11 78  
(21) {PV 7772-78}  
(32) (31) (33) Právo přednosti od 25 11 77  
{854831} Spojené státy americké  
(40) Zveřejněno 15 09 81  
(45) Vydáno 15 10 84

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 F 10/00  
C 08 F 10/00  
{10/02}  
C 08 F 2/34  
C 08 F 4/64

[72]  
Autor vynálezu

HOFF GLEN RICHARD, MELQUIST JOHN LESLIE, NAPERVILLE;  
ILLINOIS, FOTIS PETER, HIGHLAND, INDIANA {Sp. st. a.}

[73]  
Majitel patentu

STANDARD OIL COMPANY, CHICAGO, ILLINOIS {Sp. st. a.}

## {54} Způsob výroby pryskyřicovitého polymeru olefinu

1

2

Vynález se týká způsobu výroby pryskyřicovitého polymeru olefinu polymerací olefinu v plynné fázi, při kterém se do reaktoru pro polymeraci v plynné fázi uvádí inaktivní titanová vysokovýtěžková katalytická složka na bázi reakčního produktu sloučeniny čtyřmocného titanu s alkyhlinitou sloučeninou, nanesená na nosiči, schopná poskytnout ve spojení s alkyhlinitým aktivátorem alespoň 10 000 g polyolefinu na gram titanové katalytické složky, která je dočasně inaktivována 50 až 150 % molárními, vztaženo na hliník obsažený v titanové katalytické složce, deaktivčního prostředku zvoleného ze skupiny zahrnující alkoholy, halogenovodíky a kyslík spolu s chladicí kapalinou tvořenou recyklovanou chladicí kapalinou nebo její směsí s čerstvou chladicí kapalinou, inaktivní vysokovýtěžková titanová složka katalyzátoru se uvnitř reaktoru reaktivuje alkylovým redukčním činidlem a olefin se polymeruje za podmínek polymerace v plynné fázi působením reaktivovaného vysokovýtěžkového katalyzátoru na pryskyřicovitý polymer olefinu s nízkým obsahem zbytků katalyzátoru. Jako chladicí kapaliny se obvykle používá alkanů.

Vynález se týká způsobu polymerace v parní fázi za použití dočasně inaktivní katalytické složky, vyznačujícího se vysokým výtěžkem, při kterém se provádí aktivace této katalytické složky v reaktoru pro polymeraci v parní fázi.

Během několika posledních let se soustředil značný zájem na polymeraci olefinů, zejména ethylenu a propylenů v parní fázi. Výroba pryskyřice, která by měla obchodní kvalitu, je však komplikována ekonomickými a provozními požadavky na katalyzátor. Obecně se má za to, že polymerace v parní fázi není ekonomicky provozovatelná, pokud nelze prodávat polymerát obsahující zbytky katalyzátoru. Je-li nutné odstraňovat zbytky katalyzátoru, není z ekonomického hlediska postup v parní fázi zajímavý. I když je možné pro polymeraci olefinů v parní fázi použít celé řady katalyzátorů, pokud se nepoužije katalyzátorů poskytujících vysoký výtěžek, mají produkty špatnou barvu a jsou jen omezeně prodejné. Za použití katalyzátoru poskytujícího vysoký výtěžek se mohou zbytky katalyzátoru udržet v polyolefinu na dostatečně nízké úrovni, takže neudělují produktu esteticky přijatelnou barvu.

Vysokovýtěžkové katalytické systémy přináší jiné problémy. Tak například, čím je katalytický systém aktivnější, tím je obtížnější přidávání regulovaných nízkých koncentrací katalytické složky k polymeračnímu systému. Není-li koncentrace katalyzátoru pečlivě regulována, mají tendenci vznikat v reaktoru velké kousky, což vede k předčasnému přerušování provozu kontinuálních reaktorů, poněvadž kousky zhoršují dobrou manipulaci s produktem v odebrací zóně reaktoru. Vzniku kousků se může zabránit tím, že se katalytická složka ředí vhodnou organickou kapalinou a do reaktoru se přidává ve formě zředěného roztoku. Čím aktivnější je katalyzátor, tím musí být zředění větší.

V patentech USA č. 3 957 448 (Sheperd a další), 3 965 083 (Jezi a další) a 3 971 768 (Peters a další) je sice zveřejněno použití recyklované chladicí kapaliny pro dopravu katalytické složky do reaktoru pro polymeraci v plynné fázi, ale vysoká reaktivita vysokovýtěžkového katalytického systému způsobuje další obtíže, poněvadž chladicí kapalina obsahuje olefin. Ekonomicky použitelné vysokovýtěžkové katalytické složky jsou tak reaktivní, že mají tendenci polymerovat olefin v chladicí kapalině a ucpávat potrubí pro uvádění katalyzátoru do reaktoru, není-li postupu věnována vysoká péče. Ucpání lze zabránit tím, že se odstraní všechny olefin z recyklované chladicí kapaliny, to však není ekonomicky výhodné. Alternativně se může chladicí kapalina před stykem s katalytickou složkou ochladit na teplotu pod 0 °C, čímž se sníží aktivita katalyzátoru v důsledku nižší teploty. Toto opatření však rovněž není ekonomicky přitažlivé. Uvedený problém nelze překonat ani tím, že se pro

dopravu katalyzátoru do reaktoru použije čerstvé chladicí kapaliny, poněvadž tato alternativa nezajišťuje dostatečné zředění vysokovýtěžkové katalytické složky bez toho, že by docházelo k přetěžování systému kapalinou a následnému vypouštění chladicí kapaliny. Existuje tedy potřeba vyvinout praktický systém dopravování vysokovýtěžkové katalytické složky do kontinuálního polymeračního systému pro polymeraci v plynné fázi.

Úkolem vynálezu je tedy vyvinout průmyslově proveditelný způsob polymerace olefinů v plynné fázi.

Pod pojmem vysokovýtěžkové titanové katalytické složky se pro účely vynálezu rozumějí titanové katalytické složky na nosiči, které mohou poskytnout alespoň 5000 g, přednostně alespoň 10 000 g polyolefinu na gram titanové složky, když se jich použije ve spojení s alkylovým redukčním činidlem. Termínem „vysokovýtěžkový titanový katalyzátor“ se označuje kombinace titanové katalytické složky a alkylového redukčního činidla.

Předmětem vynálezu je způsob výroby pryskyřicovitého polymeru olefinu polymerací olefinu v plynné fázi, vyznačený tím, že se do reaktoru pro polymeraci v plynné fázi uvádí inaktivní vysokovýtěžková titanová katalytická složka na bázi reakčního produktu sloučeniny čtyřmocného titanu s alkyhlinitou sloučeninou, nanesená na nosiči, schopná poskytnout ve spojení s alkyhlinitým aktivátorem alespoň 10 000 g polyolefinu na gram titanové katalytické složky, která je dočasně inaktivovaná 50 až 150 % molárními, vztaženo na hliník obsažený v titanové katalytické složce, desaktivací prostředku zvoleného ze skupiny zahrnující alkoholy, halogenovodíky a kyslík, spolu s chladicí kapalinou tvořenou recyklovanou chladicí kapalinou nebo její směsí s čerstvou chladicí kapalinou, inaktivní vysokovýtěžková titanová složka katalyzátoru se uvnitř reaktoru reaktivuje alkylovým redukčním činidlem a olefin se polymeruje za podmínek polymerace v plynné fázi působením reaktivovaného vysokovýtěžkového katalyzátoru na pryskyřicovitý polymer olefinu s nízkým obsahem zbytků katalyzátoru.

Vysokovýtěžková titanová složka katalyzátoru se obecně může desaktivovat na dočasně inaktivní stav pomocí alkoholů, etherů, ketonů, aldehydů, karboxylových kyselin, esterů karboxylových kyselin, halogenidů karboxylových kyselin, halogenovodíků, vody atd. Některé z těchto způsobů jsou popsány v patentu USA č. 3 708 465 (Dietrich a další), v belgickém patentu č. 848 223 (Coover a další) Journal of Polymer Science: část A-1, sv. 4, str. 2583—2596 (1966), High Polymer, sv. XX, str. 371, Interscience Pub. (1965) atd. Do rozsahu vynálezu spadá inaktivace alkoholů, halogenovodíky a kyslíkem. Po zavedení do reaktoru pro polymeraci v plynné fázi se inaktivní složka re-

aktivuje na vysokovýběžkový katalyzátor pomocí alkylkovového redukčního činidla.

Tímto způsobem se může vytvořit vysokovýběžkový katalyzátor uvnitř reaktoru pro plynnou fázi, aniž se ucpe přírodní vedení pro katalyzátor polymerací olefinu v chladicí kapalině, aniž se tvoří v reaktoru pro polymeraci v plynné fázi velké shluky polymeru a aniž je nutno odstraňovat znečištěnou chladicí kapalinu.

Vysokovýběžkové titanové katalytické složky jsou obvykle tvořeny reakčním produktem sloučeniny čtyřmocného titanu a alkylhlinité sloučeniny a přednostně též nosiče.

Jako sloučeniny čtyřmocného titanu se může použít nižšího alkyltitanium (IV) alkoxidu, nižšího alkyltitanium (IV) alkoxyhalogenid (přednostně chloridu) nebo nižšího alkyltitanium (IV) halogenidu (přednostně chloridu), kde alkoxy skupiny obsahují 1 až 6 atomů uhlíku (methoxy-, ethoxy-, butoxy-, hexoxy skupina atd.).

Jako alkylhlinité sloučeniny se může použít jakékoliv nižší alkylhlinité sloučeniny, jako trialkylhlinité, dialkylaluminiumhalogenidu (přednostně chloridu), alkylaluminiumdihalogenidu (přednostně dichloridu), kde alkoxy skupiny obsahují 1 až 6 atomů uhlíku (methyl-, ethyl-, isopropyl-, butyl-, hexyl skupina atd.).

Jako nosiče se může použít hořečnaté sloučeniny, kysličníku chromitého, kysličníku hlinitého, kysličníku křemičitého, směsi kysličníku hlinitého a křemičitého atd. Vzhledem k vysoké aktivitě výsledného katalyzátoru se přednostně jako nosičů používá hořečnatých sloučenin, jako alkoxidů hořčíku obsahujících 1 až 6 atomů v alkoxidovém zbytku, kysličníku hořečnatého, hořečnatých solí, jako halogenidů (chloridů), solí organických kyselin (acetátů) atd.

Je-li to žádoucí, může se spolu se sloučeninou titanu, alkylhlinitou sloučeninou, atd. používat přídatných sloučenin přechodových kovů, vanaditých, vanadičitých nebo vanadičných nebo zirkoničitých alkoxidů, alkoxyhalogenidů (přednostně chloridů), halogenidů (přednostně chloridů) atd., kde alkoxylové nebo alkoxidové skupiny obsahují 1 až 6 atomů uhlíku.

Vhodnými organickými sloučeninami, kterých lze použít pro inaktivaci, jsou alifatické, cykloalifatické a aromatické alkoholy obsahující 1 až 8 atomů uhlíku, přednostně s teplotou varu pod 200 °C, například methanol, ethanol, n-propanol, isopropanol, primární, sekundární a terciární butanoly, pentanoly, hexanoly, heptanoly a oktanoly, cyklohexanol a isomerické alkylcyklohexanoly a benzylalkohol. Obzvláště výhodné jsou alifatické alkoholy, zvláště nižší alifatické alkoholy, jako je methanol, ethanol, n-propanol nebo isopropanol a butanoly.

Rovněž se může použít halogenovodíků, především chlorovodíku a rovněž bromovodíku.

Je samozřejmě možné použít směsi několi-

ka uvedených deaktivátorů, přitom je však třeba zajistit, aby jejich celkové množství v molárních %, vztažené na množství alkylskupin nebo hydridových skupin vázaných ke kovu (přechodovému kovu a/nebo hliníku) obsažených v reakční směsi, leželo ve vhodném rozmezí maximální a minimální hodnoty.

Desaktivčních činidel se může používat v koncentraci od 50 do 150 % molárních, vztaženo na množství alkylskupin a/nebo hydridových skupin vázaných ke kovu (přechodovému kovu nebo hliníku) přítomnému v titanové složce katalyzátoru.

Z těchto inaktivačních činidel se dává přednost alkoholům, poněvadž polyethylenový lité film vyrobený tímto způsobem má vyšší pevnost a vyšší tržnou pevnost v podélném směru než polymery vyrobené za použití jiných vysokovýběžkových titanových katalytických složek. Halogenovodíků se dává přednost o něco méně, ale mají při ostatních stejných parametrech tu výhodu, že vznikající polymery mají větší velikost částic. Naneštěstí mají však polymery vyrobené za použití halogenovodíkového deaktivčního činidla poněkud horší barvu než polymery vyrobené za použití alkoholů. Výhodný je též kyslík.

Poněvadž mnohé vysokovýběžkové titanové katalytické složky jsou obchodně dostupné, je zde popsána příprava přednostních vysokovýběžkových titanových katalytických složek nanesených na hořečnaté sloučenině jako nosiči. Tyto vysokovýběžkové katalyzátory, nanesené na sloučenině hořčíku jako nosiči, se připravují následujícími dvěma způsoby.

Tak například se může nechat reagovat hořečnatá sloučenina a látka obsahující přechodový kov (samotná titanová sloučenina nebo její směs se sloučeninou vanadu nebo zirkonu) v přítomnosti inertního ředidla a reakční produkt se pak nechá reagovat s alkylhlinitou sloučeninou. Alternativně se může nechat reagovat sloučenina hořčíku se sloučeninou obsahující přechodový kov a alkylhlinitou sloučeninou, přednostně v přítomnosti inertního ředidla.

Relativní poměr množství sloučeniny hořčíku a sloučeniny přechodového kovu použité pro výrobu pevné katalytické složky je přednostně v rozmezí od jedné desetiny do deseti molů látky obsahující přechodový kov na mol sloučeniny hořčíku a přednostně asi od jedné čtvrtiny do dvou molů látky obsahující přechodový kov na mol sloučeniny hořčíku. Alkylhlinité sloučeniny se přednostně používá při přípravě katalytické složky v množství odpovídajícím přibližně poměru od dvou desetin do deseti molů alkylhlinité sloučeniny na celkový počet molů látky obsahující hořčík a přechodový kov. Přednostně je tento poměr v rozmezí asi od jedné poloviny do pěti molů alkylhlinité sloučeniny na celkový počet molů látky obsahující hořčík a přechodový kov.

Obecně se všechny reakční stupně při přípravě pevné titanové katalytické složky provádějí za zahřívání na teplotu v rozmezí asi od teploty místnosti asi do 150 °C. Reakce, při kterých se používá alkyhlinité sloučeniny, se obvykle provádějí při teplotě ve spodní části shora uvedeného rozmezí, zatímco reakce nosiče a sloučeniny přechodového kovu se provádějí v horní části tohoto teplotního rozmezí.

Obvykle je účelné a výhodné provádět všechny preparativní stupně v inertním kapalném ředidle. Když se však látka obsahující přechodový kov nechává reagovat v odděleném stupni, může se jí používat, pokud je stálá a kapalná, jako takové, bez rozpouštědla. Pod pojmem „inertní kapalně ředidlo“ se rozumí ředidlo, které alespoň částečně rozpouští některé z reakčních složek a v podstatě nereaguje s reakčními složkami a produktem při reakční teplotě. K tomuto účelu se výborně hodí aromatické nebo alifatické uhlovodíky, jako je benzen nebo heptan a jejich halogenované deriváty, pokud se s nimi při reakční teplotě snadno manipuluje. Přednost se dává alifatickým uhlovodíkům, jako hexanu, oktanu nebo dekanu. Pro dosažení nejlepších výsledků je důležité, aby byla kapalná ředidla před použitím přečištěna a zbavena tak stop vlhkosti, kyslíku apod., a stop polárních organických látek atd., například tak, že se ředidlo nechá protéci vrstvou silikagelu nebo molekulárního síta. Každý stupeň přípravy se přednostně nechává probíhat po dobu asi od 30 minut asi do 48 hodin a s výhodou asi od 2 hodin asi do 24 hodin.

Bez ohledu na to, jakým způsobem byla vysokovýtěžková titanová katalytická složka získána, podrobuje se pak tato složka deaktivaci na dočasně nereaktivní stav za použití alkoholu, halogenovodíků nebo kyslíku tak, aby se polymerační schopnost katalyzátoru při 25 °C snížila alespoň o 75, přednostně alespoň o 90 %.

Působením alkylového redukčního činidla, přednostně alkyhlinité sloučeniny se pak může polymerační schopnost inaktivního vysokovýtěžkového katalyzátoru regenerovat alespoň na 60 %, přednostně alespoň na 75 procent původní hodnoty při 80 °C. Jak již bylo uvedeno, množství deaktivčního reakčního činidla postačující pro přípravu dočasně inaktivní vysokovýtěžkové titanové katalytické složky závisí na množství alkylové sloučeniny použité pro přípravu této složky a je přednostně v rozmezí od 1/2 do 1 1/2 molu na každý mol alkyhlinité sloučeniny a/nebo sloučeniny přechodového kovu v katalytické složce. Koncentrace alkyhlinité sloučeniny se může stanovit běžnou analýzou na hliník.

Desaktivční činidlo, přednostně zředěné inertním ředidlem, se obvykle přidává ke katalytické složce poté, co se katalytická složka suspenduje v inertním kapalném ředidle (je nutno se přesvědčit, zda činidlo

a ředidlo jsou suchá). Přebytek kapalného ředidla se pak dekantuje. Teplota, při které se deaktivace provádí, je přednostně v rozmezí od teploty okolí (-10 °C) až asi do 100 °C a s výhodou od teploty okolí asi do 70 °C.

Poté se inaktivní vysokovýtěžková titanová katalytická složka aktivuje v reaktoru alkylovým redukčním činidlem (aktivátorem), kterým je přednostně alkyhlinitá sloučenina jako aktivátoru se s výhodou používá trialkylhliník dialkylaluminiumhydridu nebo dialkylaluminiumhalogenidu (chloridu), kde všechny alkylskupiny jsou nižší. Nejvýhodnější aktivátor je nižší trialkylhliník. Pod pojmem „nižší alkylskupiny“ se rozumí alkylskupiny obsahující 1 až asi 6 atomů uhlíku.

Ačkoliv přednostním olefinem je při způsobu podle vynálezu ethylen, může se na polymeraci používat stejně dobře i jiných terminálních C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> olefinů. Těmito terminálními C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> olefiny jsou například propen, 1-buten, 1-penten, 4-methyl-1-penten, styren atd., nebo polymerovatelné diolefiny, jako butadien, isopren atd. Upravených pevných katalytických složek podle vynálezu lze samozřejmě použít rovněž při polymeraci směsí těchto olefinů.

Pro dosažení nejlepších výsledků je obzvláště důležité, aby olefin, například ethylen, v podstatě neobsahoval katalytické jedy. Před polymerací se proto ethylen, kvality vhodné pro polymeraci, nechává předběžně projít vrstvou molekulového síta, aby se odstranily zbývající stopy vlhkosti, kyslíku, kysličníku uhličitého a polárních organických sloučenin.

Jako chladicí kapaliny se při polymeraci může použít alifatických alkanů nebo cykloalkanů, jako je butan, isobutan, isopentan, pentan, hexan, heptan nebo cyklohexan atd. Když je hlavním polymerovaným monomerm olefin se 3 až 8 atomy uhlíku, může se jako chladicí kapaliny používat přímo těchto olefinů.

Způsob podle vynálezu se obvykle provádí za použití přísady pro regulaci molekulové hmotnosti, jako vodíku. Tak vznikají pevné polymery, které mají střední molekulovou hmotnost vyšší než asi 50 000 a nižší než asi 2 000 000. Množství vodíku, kterého se má použít, závisí na distribuci molekulových hmotností, které se má dosáhnout, a je odborníkům v tomto oboru dobře známé.

Polyolefiny připravené způsobem podle vynálezu lze zpracovávat podle potřeby vytlačováním, tavením a litím nebo lisováním. Mohou se z nich vyrábět desky, listy, filmy, a různé tvarované výrobky.

Postup je poněkud podrobněji popsán s pomocí obrázku.

Inaktivní vysokovýtěžková katalytická složka v nádobě 1 pro katalyzátor se odměřuje měřicím čerpadlem 3 a mísí v přívodu 5 s čerstvou chladicí kapalinou, přednostně s nasyceným alkanem, a vede do mísící ná-

doby 7. Rovněž je zabudováno zařízení pro další ředění katalyzátoru přídavnou chladicí kapalinou v potrubí spojovací nádobu 1 pro katalyzátor a mísicí nádobu 7. Částečně zředěná inaktivní titanová katalytická složka se odměňuje z mísicí nádoby 7, dále se ředí recyklovanou chladicí kapalinou obsahující olefin, čerpanou čerpadlem 31 pro kapalinu, a vede se do reaktoru 9 pro polymeraci v plynné fázi. Inaktivní vysokovýtěžková titanová složka se nastříká na polymerní lože v reaktoru 9 pro polymeraci v parní fázi. Alkylková redukční složka (přednostně alkyhlinité redukční činidlo) se uvádí do reaktoru 9 prostřednictvím přívodů 11. Tím se reaktivuje vysokovýtěžková titanová katalytická složka. Současně se do reaktoru 9 uvádí olefin, přednostně ethylen, přívodem 13. Vodík vstupuje do systému přívodem 15 a do reaktoru vstupuje přívodem 17. Motor 21 kontinuálně pohání rotor nebo lopatky míchadla 19 a polyethylen se odvádí do zásobníku 23. Odpařená chladicí kapalina opouští reaktor 9 a postupuje do skrubru 25, kde se oddělí podstatné množství stržených jemných prachových částic polymeru a alkoholu. Plyn vystupující ze skrubru, obsahující nezreagovaný olefin, vodík, alkan a malá množství alkylkovu, postupuje do výměníku tepla 27, kde se odstraní zbytek alkylkovu, a chladicí kapalina obsahující olefin se shromažďuje v zásobníku 29. Plyny, obsahující převážně olefin a vodík, oddělené ve výměníku 27, postupují do kompresoru 33 pro recyklaci a recyklují se do reaktoru. Je-li to žádoucí, může se do tohoto potrubí buď před kompresorem 33 nebo za ním uvádět přídavný olefin. Shromážděná chladicí kapalina se vede přes čerpadlo 31 do přívodního potrubí pro katalyzátor, které spojuje mísicí nádobu 7 pro katalyzátor a reaktor 9. Vzhledem k tomu, že postup má charakter uzavřené smyčky, jsou ztráty chladicí kapaliny malé a není zapotřebí uvádět do systému přebytek chladicí kapaliny.

Je-li to žádoucí, může se způsob podle vynálezu použít v postupu popsaném ve shora uvedeném Petersově patentu USA číslo 3 971 768, aby se zabránilo ucpávání potrubí, o kterém se hovoří ve sloupci 6, řádek 12 až 24. Při tomto postupu se může inaktivní vysokovýtěžková titanová katalytická složka odměňovat do reaktoru tak, že se nejprve ředí čerstvou chladicí kapalinou a pak se dále ředí recyklovanou chladicí kapalinou.

V těch případech, kdy se jako hlavního polymerovatelného monomeru používá propylen nebo vyšších olefinů, se obvykle přednostně pro dopravu koncentrovaného katalyzátoru z nádoby 1 pro katalyzátor do mísicí nádoby 7 používá čerstvého inertního alkanového uhlovodíku. Vyšší olefin se však může přidávat k částečně zředěné katalytické složce v potrubí spojovacím vstup 5 a mísicí nádobu 7.

Celkové teplotní rozmezí v reaktoru při

polymeraci závisí na konkrétním polymerovaném monomeru a na obchodním produktu, který se má vyrobit, a jako takové je dobře známo odborníkům v tomto oboru.

Použití teplotní rozmezí leží obvykle mezi teplotou 40 °C a teplotou měknutí polymeru v loži. Celkový tlak v polymeračním reaktoru se skládá z tlaku polymerovatelného monomeru, tlaku odpařené chladicí kapaliny a popřípadě tlaku vodíku (používá-li se vodík) a má obvykle hodnotu asi od tlaku atmosférického asi do 6,87 MPa. Přednostně leží přetlak v rozmezí od 687 kPa do 4,12 MPa. Parciální tlaky jednotlivých složek, které tvoří tlak celkový, určující rychlost polymerace, molekulovou hmotnost a distribuci molekulových hmotností vyráběného polymeru.

Popsaného postupu lze použít pro polymeraci polymerovatelných monomerů, které lze polymerovat při teplotě pod teplotou měknutí odpovídajících polymerů, například ethenu, propenu, 4-methyl-1-pentenu, 1-butenu, vinylchloridu, butadienů, styrenu, poly(ethylentereftalátu) a směsí těchto monomerů. Způsob se obzvlášť hodí pro polymeraci ethenu a propenu.

Jako chladicí kapaliny se pro regulaci teploty a dopravu inaktivního katalyzátoru do reaktoru používá snadno těkavé kapalné látky, která se nastříká na povrch lože polymeru.

Chladicí kapalina odvádí teplo z polymerního lože tím, že je spotřebovává na své odpaření, a proto musí být inertní vůči polymerovanému monomeru, použitým katalytickým složkám a musí mít takovou entalpii odpařování, aby to bylo v souladu s požadovanou úrovní odpařování chladicí kapaliny v reaktoru při polymerační teplotě. Obvykle se může použít alkanů, jako propanu, butanu, pentanu nebo hexanu nebo jejich směsí s úzkým rozmezím bodu varu. Přednostní chladicí kapalinou pro ethylen je isobutan nebo isopentan. Je-li možno polymerovaný monomer snadno kondenzovat, například propylen, může se jako chladicí kapaliny použít zkapalněného monomeru nebo směsi zkapalněného monomeru s přídavnou chladicí kapalinou.

Rychlost zavádění chladicí kapaliny by měla být dostatečně nízká, aby lože polymeru zůstalo suché, tj. parciální tlak chladicí kapaliny by měl být nižší než tlak odpovídající teplotě rosného bodu při dané teplotě, ale na druhé straně dostatečně vysoký, aby se dosáhlo maximálního chladicího účinku chladicí kapaliny. Chladicí kapalina odvede obvykle 50 % nebo více polymeračního tepla. Při polymeraci ethylenu při teplotě 93 °C se za použití isobutanu odvádí více než 70 % polymeračního tepla a za použití isopentanu více než 50 % polymeračního tepla.

Chladicí kapalina použitá pro dopravu inaktivní vysokovýtěžkové titanové katalytické složky může obsahovat asi od 25 až do 95 % hmotnostních recyklované chladicí ka-

paliny a tedy asi od 75 do 5 % hmotnostních čerstvé chladicí kapaliny. I když skutečně použité koncentrace závisí na stupni deaktivace titanové složky katalyzátoru, aktivité deaktivované titanové složky katalyzátoru, použitím deaktivovaným činidlem a množství chladicí kapaliny ztracené v průběhu postupu, lze říci, že při průmyslovém provozu se bude pravděpodobně používat asi 75 až 90 procent hmotnostních recyklované chladicí kapaliny.

#### Příklad 1

Tento příklad ilustruje přípravu titanové katalytické složky deaktivované ethanolem a její použití pro výrobu pryskyřicovitého polymeru ethyleny za podmínek polymerace v plynné fázi. Ve dvoulitrové tříhrdlé baňce, vybavené míchadlem, thermočlánkem a kondensátorem, který je na horní straně opatřen přívodem dusíku, se v 90 ml nonanu rozpustí pod dusíkovou atmosférou za zahřívání na 150 °C 1,01 molu ethoxidu hořečnatého a 0,40 ml tetrabutyltinátu. Po rozpuštění pevných látek se roztok ochladí na 100 stupňů Celsia a přidá se 1 litr hexanu. Směs zředěná hexanem se předloží do pětilitrové tříhrdlé baňky, vybavené míchadlem, přikapávací nálevkou a thermočlánkem. Pak se do pětilitrové baňky během tří hodin za podmínek panujících v okolí pomalu pomocí kapací nálevky přidá 1,8 molu ethylaluminiumdichloridu ve formě roztoku v hexanu o koncentraci 50 % hmotnostních. Katalytická směs se nechá stát přes noc a pak se přidá dalších 3,2 molu ethylaluminiumdichloridu ve formě roztoku v hexanu o koncentraci 50 % hmotnostních. Ethylaluminiumdichlorid se přidává pomocí přikapávací nálevky po dobu 2 hodin za podmínek panujících v okolí. Přebytný supernatant (asi 1,68 l) se dekantuje a nahradí 1 litrem hexanu. Katalyzátor se deaktivuje přidáváním roztoku 300 ml hexanu a 117 ml ethanolu k míchané suspenzi katalyzátoru po dobu 1 1/4 hodiny, přičemž teplota směsi se pomocí vodní lázně udržuje asi na 33 °C. Katalytická směs se nechá stát 1 den, 1,46 l přebytného supernatantu se dekantuje a nahradí 1 litrem hexanu. Získá se tak dočasně inaktivní vysokovýtěžková titanová katalytická složka, ve které je molární poměr ethanolu k hliníku 1 : 1.

20 g titanové složky katalyzátoru inaktivované ethanolem, připravené podle předcházejícího odstavce, se předloží do nádoby 1 pro katalyzátor poloprovozního zařízení pro polymeraci v plynné fázi, znázorněného na obrázku, který produkuje 12,2 až 13,6 kg polymeru za hodinu. Každých 2,7 min se pomocí Seiscorova halového čerpadla 3 odměří dávka 0,018 g titanové složky katalyzátoru inaktivované ethanolem (0,40 g/h) a smísí se v přívodu 5 s čerstvou isobutanovou chladicí kapalinou, která protéká systémem konstantní rychlostí 3,785 l/h. Částečně zředě-

ná titanová katalytická složka se vede nezměněnou rychlostí toku z mísicí nádoby 7 a v potrubí spojujícím mísicí nádobu 7 s reaktorem 9 se mísí s recyklovanou isobutanovou chladicí kapalinou, která vychází z čerpadla 31 konstantní rychlostí 22,710 l/h. Inaktivní vysokovýtěžková titanová složka katalyzátoru, zředěná isobutanem, se nastříká na polymerní lože tvořené polyethylenovou pryskyřicí, které zaujímá na počátku polymerace v plynné fázi a v jejím průběhu asi 60 % objemu reaktoru. Současně se do reaktoru vstříkuje 3,785 l/h čerstvého isobutanu použitím deaktivovaným činidlem a množství nu, přívodem ve tvaru mezikruží (není zakresleno na obrázku), které obklopuje přívod, kterým do reaktoru 9 vstupuje titanová katalytická složka, zředěná isobutanem. Tohoto přívodu ve tvaru mezikruží se používá proto, aby nedošlo k vyloučení polymeru v místě, kde se do reaktoru uvádí titanová složka katalyzátoru. Reaktor 9 pro polymeraci v plynné fázi má průměr 610 mm (vnitřní průměr 582 mm) a je 1168 mm dlouhý. Ve vzdálenosti 914 mm od vstupní desky je před výpustí 23 umístěn přepad (není zakreslen) o výšce 450 mm. Reaktor 9 je vybaven oběžnými koly nebo lopatkami (7,6 mm), připojenými ke hřídeli motoru 21. Aby se zabránilo vzniku mrtvých míst, jsou podél celé hřídele uspořádány skupiny lopatek o šířce 7,62 mm, svírající úhel 180°, které vycházejí ze všech stran hřídele. Každá následující skupina lopatek je o 90° posunuta vůči předcházející skupině. Mezi lopatkami a vnitřní stěnou pláště reaktoru je mezera 0,63 až 1,27 mm. Současně s přidáváním inaktivní titanové katalytické složky se přidává v množství 1,6 g/h triethylhliník ve formě 15% (hmotnostní) roztoku v hexanu. Roztok triethylhliníku se vstříkuje na lože polymeru z přívodů 11 a aktivuje se jím vysokovýtěžková titanová složka katalyzátoru. Zároveň se přívodem 1 uvádí též ethylen v množství 15,9 kg/h a 1-buten v množství 0,159 kg/h. Přívodem 15 se zavádí do systému takové množství doplnkového vodíku, aby se v plynech vstupujících do reaktoru přívody 17 udržovala konstantní koncentrace vodíku 30,7 % molárního. Motor 21 pracuje při otáčkách 20 min<sup>-1</sup>. Teplota v reaktoru se udržuje na 93 °C a přetlak v reaktoru se udržuje na 2,75 MPa. Polyethylenová pryskyřice, přepadávající přes shora uvedený přepad, se odvádí rychlostí 12,2 až 13,6 kg/h výpustí 23. V podstatě všechny polymer má velikost částic nad 75 μm a asi 50 % částic má velikost nad 425 μm. Odpařený isobutan, vodík, ethylen, prachovité podíly polymeru a alkyhlhliník opouští reaktor 9 a vstupují do skrubru 25, kde se zachytí podstatná část prachovitých částic polymeru a alkyhlhliníku. Kondenzát ze spodku skrubru 25 se zachycuje v systému, který není zakreslen. Plyn odcházející ze skrubru, obsahující ethylen, vodík, isobutan a malá množství alkyhlhliníku, postupuje do

výměníku tepla 27, kde se odstraní zbytek alkylhliníku. Kapalný isobutan, obsahující olefin, se shromažďuje v zásobníku 29 pro kondenzát. Plyny oddělené ve výměníku tepla 27, převážně ethylen, vodík a isobutan, se vedou do kompresoru recyklu 33 a recyklují se do reaktoru. Oddělená isobutanová chladicí kapalina se vede přes čerpadlo 31 do přívodního vedení pro katalyzátor, které spojuje mísicí nádobu 7 a reaktor 9.

Jednotka pro polymeraci v plynné fázi v tomto uspořádání byla zkoušena po dobu 24 hodin, aniž došlo k jakémukoliv ucpání potrubí před skončením provozu. Když se prováděl stejný postup za použití neupraveného aktivního katalyzátoru, ucpalo se po 5 minutách přívodní potrubí pro katalyzátor.

V podstatě stejných výsledků bylo dosaženo i bez 1-butenu.

#### Příklad 2

Tento příklad ilustruje přípravu dočasně inaktivní titanové složky katalyzátoru za použití 0,62 molu ethanolu na mol hliníku. Opakuje se postup popsaný v příkladu 1 pro přípravu katalyzátoru za použití 178 g ethoxidu hořečnatého, 212 ml tetrabutyltitanátu a asi 110 ml nonanu v prvním stupni. Roztok se zředí dostatečným množstvím hexanu na 1,03 molární koncentraci vzhledem k hořčíku. 780 ml 1,03 molárního roztoku (vzhledem ke sloučenině hořčíku) katalytické směsi a 420 ml hexanu se předloží do pětilitrové nádoby. Během 2 1/2 hodiny se přidá 855 ml ethylaluminiumdichloridu (roztok v hexanu o koncentraci 50 % hmotnostních), pak se přidá další litr hexanu a směs se nechá stát tak dlouho, až se pevná látka usadí. Dekantuje se 1,97 l supernatantu, přidá se 1 litr hexanu a roztok 500 ml hexanu a 37 ml ethanolu. Výsledná titanová katalytická složka byla tedy inaktivována 0,62 moly ethanolu na mol hliníku. Ke 40 g ethanolu inaktivované titanové katalytické složky se přidá 40 g látky Syloid 244 Grade 68.

Polymerace v plynné fázi se provádí v podstatě způsobem popsaným v příkladu 1, tak, že se do nádoby 1 pro katalyzátor předloží 20 g katalyzátoru nastaveného Syloidem. Motor 21 se nechá běžet při otáčkách 15 min<sup>-1</sup>. Polymerační potrubí se ucpe po 3 1/2 h provozu.

Když se polymerace v plynné fázi opakuje, pouze s tím rozdílem, že poměr čerstvého isobutanu k recyklovanému isobutanu se změní ze 6 : 1 na 4 : 1 přidáváním 11,355 l čerstvého isobutanu za hodinu do potrubí spojujícího přívod 5 a mísicí nádobu 7, a když se sníží rychlost toku recyklovaného isobutanu, vstupujícího do potrubí spojujícího mísicí nádobu 7 a reaktor 9 pro polymeraci v plynné fázi, na 11,355 l/h, může se pokračovat v polymeraci produkční rychlostí 12,2 až 13,6 kg/h, aniž dojde k ucpání reaktoru během 27 hodin provozu.

#### Příklad 3

Tento příklad ilustruje použití směsi 95 procentního ethanolu a 5 % methanolu pro přípravu dočasně inaktivní titanové složky katalyzátoru. Katalyzátor se připraví v podstatě stejným způsobem jako v příkladu 1, pouze s tím rozdílem, že se na inaktivaci titanové složky katalyzátoru použije 0,93 molu ethanolu a 0,07 molu methanolu na mol hliníku.

Katalytická kompozice byla předložena do nádoby pro katalyzátor a polymerace v plynné fázi se prováděla způsobem popsaným v příkladu 1 produkční rychlostí 12,2 až 13,6 kg polyethylenové pryskyřice za hodinu. Reakce byla skončena po 2 1/2 hodině v důsledku částečného ucpání potrubí spojujícího mísicí nádobu 7 s reaktorem 9. Toto částečné ucpání bylo pravděpodobně způsobeno znečištěním přívodního potrubí, poněvadž těsně před tímto pokusem bylo instalováno nové potrubí. Po vyfouknutí ucpávky bylo v polymeraci pokračováno bez jakéhokoliv ucpávání potrubí po dobu 33 hodin.

#### Příklad 4

Tento příklad ilustruje výrobu částečně inaktivní titanové katalytické složky za použití 1 molu methanolu na mol hliníku. Katalyzátor se připraví stejným způsobem jako katalyzátor popsaný v příkladu 1, pouze s tím rozdílem, že se použije na deaktivaci katalyzátoru 1 molu methanolu na mol hliníku.

Polymerace v parní fázi byla prováděna produkční rychlostí 12,2 až 13,6 kg polyethylenové pryskyřice za hodinu způsobem popsaným v příkladu 1. Postup byl zakončen po 85 minutách, poněvadž bylo zjištěno, že katalyzátor dávkovaný do mísicí nádoby obsahoval určité množství bílé sraženiny.

#### Příklad 5

Tento příklad ilustruje dočasnou inaktivaci titanové katalytické složky za použití kyslíku. Titanová katalytická složka na nosiči se připraví v podstatě způsobem popsaným v příkladu 1, pouze s tím rozdílem, že se do katalytické složky zavede 0,25 molu kyslíku na mol hliníku. Za použití této dočasné inaktivní titanové složky katalyzátoru při polymeraci v plynné fázi způsobem popsaným v příkladu 1 došlo k ucpání vedení po 10 minutách, zřejmě proto, že katalyzátor byl s ohledem na objem recyklované chladicí kapaliny nedostatečně deaktivován.

Když byl poměr čerstvého isobutanu k recyklovanému isobutanu zvýšen na 4 : 3, jako v příkladu 2, probíhala polymerace v plynné fázi produkční rychlostí 12,2 až 13,6 kg polyethylenové pryskyřice za hodinu po dobu 8 1/2 hodin bez toho, že by došlo k ucpání potrubí. Je zřejmé, že kyslíku lze použít jako vhodného deaktivčního činidla

za předpokladu, že se ho použije v dostatečném množství, aby došlo k deaktivaci titanové složky katalyzátoru, nebo že se sníží koncentrace recyklované kapaliny.

#### Příklad 6

Tento příklad ilustruje dočasnou inaktivaci titanové složky katalyzátoru 1 molem isopropylalkoholu na 1 mol hliníku. Katalyzátor se připraví stejným způsobem jako podle příkladu 1, pouze s tím rozdílem, že se k deaktivaci katalyzátoru použije 1 molu isopropylalkoholu na 1 mol hliníku. Při polymeraci v plynné fázi za použití tohoto katalyzátoru způsobem popsaným v příkladu 1 při produkční rychlosti 13,2 až 13,6 g polyethylenové pryskyřice za hodinu nedošlo po 2 hodinách a 25 minutách k žádnému ucpání. Polymerace byla skončena, poněvadž byly plánovány jiné pokusy a poněvadž se za použití titanové složky katalyzátoru deaktivované isopropylalkoholem získával polymerát s poměrně úzkou distribucí molekulových hmotností.

#### Příklad 7

Tento příklad ilustruje deaktivaci titano-

vé katalytické složky za použití chlorovodíku. Katalyzátor se připraví v podstatě způsobem popsaným v příkladu 1 a deaktivuje se takovým množstvím chlorovodíku, aby připadalo 0,52 molu chlorovodíku na mol hliníku. Když se tohoto katalyzátoru použije na polymeraci ethyleny způsobem popsaným v příkladu 2 při poměru čerstvého isobutanu k recyklovanému isobutanu 4:3, otáčkách motoru 21 15 min<sup>-1</sup>, probíhá polymerace 12 hodin produkční rychlostí 12,2 až 13,6 kg polymeru za hodinu, aniž dochází k ucpání vedení. Polymerace byla skončena v důsledku obtíží, které se vyskytly při dávkování katalyzátoru. Vedení obsahovalo určité množství polymeru, ale nebylo ucpané.

Když se příklad opakoval za použití 0,125 molu chlorovodíku na mol hliníku a 0,25 molu chlorovodíku na mol hliníku a přívod katalytické složky do reaktoru 9 nebyl opláchnut čerstvou isobutanovou násadou uváděnou okolo tohoto přívodu, došlo k ucpání potrubí v prvním případě po 2 hodinách 20 minutách a v druhém případě po 2 hodinách 25 minutách. Když se však katalyzátoru použilo bez jakékoliv deaktivace a poměr čerstvého isobutanu k recyklovanému isobutanu byl stejný, tedy 4:3, ucpalo se potrubí již po 5 minutách provozu.

#### PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby pryskyřicovitého polymeru olefinu polymerací olefinu v plynné fázi, vyznačený tím, že se do reaktoru pro polymeraci v plynné fázi uvádí inaktivní vysokovýtěžková titanová katalytická složka na bázi reakčního produktu sloučeniny čtyřmocného titanu s alkylhlinitou sloučeninou, nanesená na nosiči, schopná poskytnout ve spojení s alkylhlinitým aktivátorem alespoň 10 000 g polyolefinu na gram titanové katalytické složky, která je dočasně inaktivována 50 až 150 % molárními, vztaženo na hliník obsažený v titanové katalytické složce, deaktivčního prostředku zvoleného ze skupiny zahrnující alkoholy, halogenovodíky a kyslík spolu s chladicí kapalinou tvořenou recyklovanou chladicí kapalinou nebo její směsí s čerstvou chladicí kapalinou, inaktivní vysokovýtěžková titanová složka katalyzátoru se uvnitř reaktoru reaktivuje alyklovým redukčním činidlem a olefin se polymeruje za podmínek polymerace v plynné fázi působením reaktivovaného vysokovýtěžkového katalyzátoru na pryskyřicovitý polymer olefinu s nízkým obsahem zbytků katalyzátoru.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se jako vysokovýtěžkové titanové složky katalyzátoru použije katalytické složky na nosiči tvořeném hořečnatou sloučeninou a jako chladicí kapaliny se použije alkanu.

3. Způsob podle bodu 2, vyznačený tím, že se jako olefinu použije ethylenu.

4. Způsob podle bodu 3, vyznačený tím, že se jako alkylkovového redukčního činidla použije trialkylhliníku.

5. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se jako katalytické složky dočasně inaktivované alkoholem použije složky dočasně inaktivované ethanolem.

6. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se jako katalytické složky dočasně inaktivované alkoholem použije složky dočasně inaktivované methanolem.

7. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se jako olefinu použije propylenu.

8. Způsob podle bodů 1 až 7, vyznačený tím, že se jako chladicí kapaliny použije směsí 25 až 95 % hmotnostních recyklované chladicí kapaliny a 75 až 5 % hmotnostních čerstvé chladicí kapaliny.

9. Způsob podle bodu 8, vyznačený tím, že se jako olefinu použije ethylenu a jako kapaliny pro dopravu inaktivní titanové katalytické složky do reaktoru se použije směsí 50 až 90 % hmotnostních recyklované chladicí kapaliny a 50 až 10 % hmotnostních čerstvé chladicí kapaliny.

10. Způsob podle bodů 1 až 6 a 8, vyznačený tím, že se jako olefinu použije ethylenu a 1-butenu.



