



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

239 968

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 31 03 84
(21) (PV 2462-84)

(51) Int. Cl.⁴
C 08 F 4/62,
C 08 F 10/02

(40) Zveřejněno 13 06 85

(45) Vydáno 01 02 88

(75)
Autor vynálezu
GHEORGHIU MIHNEA ing. CSc., BRNO; LEGEZA VASIL ing., LITVÍNOV;
ŽALOUĐÍK PETR RNDr. CSc., BRNO

(54) Způsob výroby nosičového katalyzátoru

Řešení se týká způsobu výroby nosičového katalyzátoru polymerace etylénu na bázi siliky impregnované při míchání v suspenzi v izopentanu postupně bis-trifenylsilylchromátem (BTFSCH) a organohlinitými sloučeninami a nakonec zbavené rozpouštědel a vysušené. BTFSCH se před impregnací na siliku zaplaví v uzavřené nádobě alifatickým uhlovodíkem s 5 až 7 uhlíkovými atomy v množství postačujícím pro vznik dobře tekuté suspenze a při teplotě pod bodem varu uhlovodíku se stripuje inertním plynem a takto vyčištěný BTFSCH se použije k impregnaci siliky v suspenzi v izopentanu a příprava se dokončí jako uvedeno výše. Postupem podle vynálezu se získává katalyzátor s vyšší aktivitou, lepší synností a omezí se tvoření spletků zrn polymeru.

Vynález se týká výroby nosičového katalyzátoru pro polymeraci etylenu. Při výrobě polyethylenu polymerací z plynné fáze, za relativně nízkého přetlaku asi 2 MPa, se používá katalyzátor ve formě jemně práškovité siliky, na níž jsou zakotveny aktivní složky. Vlastnosti katalyzátoru velmi podstatně ovlivňují chod výroby a kvalitu vyrobeného polymeru. Vyžaduje se vysoká aktivita katalyzátoru, jeho dokonalá sypkost, rovnoměrné vlastnosti v částech jedné šarže a vysoká reprodukovatelnost vlastností jednotlivých šarží. Nedodržení nebo kolísání těchto vlastností vede k potížím jako vysoký obsah popele v polymeru, kolísání distribuce molekulových hmotností polymeru, nežádoucí změny granulometrie zrnitého polymeru, ale také k obtížím procesním jako je ucpávání kapilár dávkování katalyzátoru anebo zásadnímu zhoršení procesu vedoucímu k tvorbě velkých aglomerátů polymeru, které omezují nebo i úplně zablokují průchodnost zařízení a vynucují odstávku a čištění se všemi s tím spojenými ztrátami.

Přípravě katalyzátoru, počínaje aktivací siliky, přes nanášení složek, skladování až po dávkování do polymeračního reaktoru je třeba věnovat veškerou možnou péči tomu, aby se zabránilo přístupu i nejmenších stop atmosféry k rozpracovanému anebo hotovému katalyzátoru. Atmosférická vlhkost a kyslík zhoršují kvalitu katalyzátoru, ať už likvidací aktivní složky chemickou reakcí anebo sorpcí na silice a ovlivněním procesu růstu polymeru na aktivních centrech katalyzátoru při polymeraci. Podobně je nutno dbát na čistotu pomocných chemikálií pro přípravu katalyzátoru a na vyloučení nepravidelného nebo náhodného přístupu dalších chemických látek ke katalyzátoru.

Jeden z typů používaných katalyzátorů pro zmíněnou polymeraci etylenu využívá jako aktivní sloučeniny organokovové sloučeniny aluminia a chromu. Množství těchto aktivních slou-

čenin relativně k množství siliky je jen 1 procentech. Běžně používaná organokovová sloučenina chromu bis-trifenylsilylchromát (dále označovaná jako BTFSCH) o molekulové hmotnosti asi 635 g/mol je za obvyklých podmínek pevná látka stálá, na vzduchu žloutne až hnědne vlivem světla a je běžně dostupná jako jemný prášek různě nažloutlé barvy, který obsahuje příměsi vzniklé fotochemickým procesem a také složky atmosféry jednak sorbované na povrchu částic, jednak vyplňující prostor mezi částicemi.

Dosavadní způsob provozní přípravy katalyzátoru probíhá například tak, že k dávce aktivované siliky, suspendované v uhlovodíku v mixeru pod přísně inertní atmosférou, se přisype dávka práškovitého BTFSCH, zbavená škodlivých zbytků atmosféry. Toto zbavení škodlivých zbytků atmosféry se provádí tak, že v uzavřené nádobě se dávka BTFSCH přetlakuje tlakovým čistým dusíkem a krátce po té se přetlak dusíku uvolní do odplynů. Toto přetlakování a uvolnění tlaku se několikrát opakuje. Poté se dávka BTFSCH přepustí do mixeru, zbytky spláchnou uhlovodíkem do mixeru a doplní se předepsané množství uhlovodíku do mixeru. Sorpce BTFSCH na siliku proběhne při stálém míchání a teplotě 25 až 45°C za několik hodin. Poté se přidá roztok organokovu hliníku v uhlovodíku a ponechá při stálém míchání proreagovat. Konečnou fází přípravy je odtažení uhlovodíku se zbytky organokovů a dosušení impregnované siliky při zvýšené teplotě a profukování dusíkem po dobu několika hodin, takže se získá suchý hotový katalyzátor.

Je známo, že dosavadním způsobem připravovaný katalyzátor v provozu má často od šarže k šarži různou aktivitu, dochází k ucpávání dávkovacích kapilár katalyzátoru a na vzorcích katalyzátoru odebraných v přísně inertní atmosféře bylo zjištěno nestejněměrné nažloutlé vybarvení, zvláště u aglomerátů částic. Je rovněž známo z laboratorní přípravy katalyzátorů, kopírující popsaný postup v provozu, a z následné laboratorní polymerace s tímto katalyzátorem, že hotový katalyzátor připravený v laboratoři má rozdílné sypné vlastnosti a že v polymeru se vyskytují větší slepky zrn vzniklého polymeru.

Předmětem vynálezu je způsob výroby nosičového katalyzátoru na silice na bázi bis-trifenylsilylchromátu a organohlinité sloučeniny pro polymeraci ethylenu, při kterém se silika pod inertní

atmosférou impregnuje bis-trifenylsilylchromátem v suspenzi v alifatickém uhlovodíku s 5 až 7 uhlíkovými atomy, k suspenzi vzniklého meziprodktu se přidá roztok organohlinité sloučeniny, oddělí se kapalná fáze a výsledný katalyzátor se vysuší, zdokonalený tím, že se bis-trifenylsilylchromát před vlastní impregnací na siliku zaplaví v uzavřené nádobě alifatickým uhlovodíkem s 5 až 7 uhlíkovými atomy v množství postačujícím pro vznik dobře tekuté suspenze a při teplotě pod bodem varu uhlovodíku se alespoň jednou stripuje inertním plynem při průtočném množství 0,001 až 0,02 m/s, vztaženo na největší vodorovný průřez nádoby až do odehnání 5 až 50 % objemových uhlovodíku.

Při řečeném stripování se suspenze udržuje ve vznosu a cirkulaci stoupajícími bublinami čistého dusíku a dochází po relativně krátké době obvykle několika desítek minut k dokonalému odstranění nežádoucích zbytků atmosféry a těkavých příměsí.

Takto vyčistěný BTFSCH v suspenzi v uhlovodíku se přepustí a spláchne uhlovodíkem do mixeru a příprava katalyzátoru se dokončí obvyklým dosavadním způsobem popsáním výše. Získá se katalyzátor o vyšší polymerační aktivitě, dokonalé sypkosti a rovnoměrném zabarvení. Při polymerační^m/testu s tímto katalyzátorem vzniká zrnitý polymer s menším množstvím soplek, reprodukovatelnost vlastností u jednotlivých šarží tohoto katalyzátoru je vysoká.

Použití alifatického uhlovodíku, zvláště C_5 až C_7 , je vhodné zvláště proto, že tyto uhlovodíky do sebe přejímají zmíněné nežádoucí příměsí z BTFSCH a jsou prakticky inertní během přípravy katalyzátoru v mixeru.

Nový způsob přípravy katalyzátoru lze úspěšně provozovat i při zvýšené teplotě uhlovodíku - avšak nižší než je jeho teplota varu za konkrétních tlakových podmínek při probublávání dusíkem. Podobně jako u teploty lze nový způsob provozovat v rozsahu jednorázového odehnání uhlovodíku 5 až 50 % objemových počátečního množství při průtočné rychlosti $v = 0,001$ až $0,020$ m/s, vztaženo na největší vodorovný průměr nádoby, také při odehnání v uvedeném rozsahu po částech, přerušovaně, vždy s doplněním uhlovodíku při přerušování stripování na počáteční objem anebo na jiný známý objem.

Nový způsob přípravy katalyzátoru a jeho výhodnost nejlépe osvětluje následující příklad. % v příkladu uváděná jsou hmotnostní.

Příklad

239 968

Byly připraveny dva srovnatelné katalyzátory I a II, vždy s obsahem 3 % BTFSCH a s 32 % isopentanu vztaženo na siliku a při molárním poměru chromu k hliníku 1 : 4,5, z nichž katalyzátor dále označovaný I byl připraven způsobem podle vynálezu, katalyzátor II byl připraven dosavadním způsobem. Příprava katalyzátoru I probíhala tak, že do uzavřené skleněné válcové nádoby s konickým dnem (vrcholový úhel 60° , průměr válcové části a délka nádoby 60 a 140 mm) bylo nasypáno 65 g práškovitého BTFSCH, poté přilito 85g hexanu a probubláváno při teplotě 55°C a tlaku okolí ultračistým dusíkem. Dusík byl přiváděn kapilárou do špičky konického dna v množství odpovídajícím rychlosti $v = 0,004 \text{ m/s}$ vztažené na vodorovný průřez válcové části nádoby tak dlouho, až bylo odehnáno cca 20 % hexanu. Z této suspenze vyčistěného BTFSCH byly odebrány dávky do ampulí, každá s obsahem cca 1g BTFSCH. Jedna z dávek byla použita ke stanovení koncentrace BTFSCH v suspenzi. Obsah jiné ampule byl potom přepuštěn a spláchnut do laboratorního mixeru s předloženou suspenzí siliky v izopentanu v množstvích zaručujících dosažení procentuálních poměrů složek uvedených výše. Poté při stálém míchání po dobu 4 hodin probíhala sorpce BTFSCH na siliku, poté bylo přidáno odpovídající množství organokovu hliníku, bylo dále mícháno 1 hodinu kvůli proreagování, poté byla kapalná fáze odfiltrována a při profukování dusíkem po dobu cca 5 hodin byl katalyzátor dokonale vysušen. Příprava katalyzátoru II probíhala tak, že cca 1g práškovitého BTFSCH byl odvážen do uzavíratelné válcové nezezové nádoby s konickým dnem (úhel dna 60° , průměr a délka nádoby 20 a 70 mm). Nádobka byla uzavřena a poté 10x opakovaně byla nádobka přetlakována ultračistým dusíkem na tlak 1,0 MPa a vždy odtlakována do atmosférického odplýnu. Takto vyčistěný BTFSCH byl vypuštěn a spláchnut do laboratorního mixeru s předloženou suspenzí správného množství siliky a izopentanu v poměrech uvedených výše. Dokončení přípravy katalyzátoru II proběhlo pak již stejně jako v případě katalyzátoru I. Výsledky dosahované u obou způsobů přípravy katalyzátoru jsou uvedeny v následující tabulce (je uveden rozsah výsledků vždy pro čtyři pokusy provedené za stejných podmínek):

Parametr	Katalyzátor I (dle vynálezu)	Katalyzátor II (srovnávací)
Aktivita katalyzátoru ¹⁾	310 až 325	190 až 240
Sypnost katalyzátoru ²⁾	100 %	60 až 75 %
Slepky zrn polymeru (zbytek na síti 1,25 mm)	7 až 9 %	20 až 30 %

1) Uzanční laboratorní polymerační test se prováděl s 0,1g katalyzátoru v mechanicky fluidovaném reaktoru o objemu 0,0015 m³ při teplotě 90°C a při stálém tlaku etylénu 1,8 MPa. Polymerace probíhala 4 hodiny. Uvedené číslo značí kg vzniklého polymeru na gram aktivního kovu za hodinu.

2) Je uvedeno % katalyzátoru, které se vysype ze skloněné skleněné válcové nádoby (sklon pláště od vertikály je 35°) o průměru 60 mm a délce 85 mm svislým hrdlem průměru 10 mm umístěným v nejnižším místě nádoby.

P Ř E D M Ě T V Y N Ā L E Z U

239 968

Způsob výroby nosičového katalyzátoru na silice na bazi bis-trifenylsilylchromátu a organohlinité sloučeniny pro polymeraci ethylenu, při kterém se silika pod inertní atmosférou impregnuje bis-trifenylsilylchromátem v suspenzi v alifatickém uhlovodíku s 5 až 7 uhlíkovými atomy, k suspenzi vzniklého meziproduktu se přidá roztok organohlinité sloučeniny, oddělí se kapalná fáze a výsledný katalyzátor se vysuší, vyznačující se tím, že bis-trifenylsilylchromát se před vlastní impregnací na siliku zaplaví v uzavřené nádobě alifatickým uhlovodíkem s 5 až 7 uhlíkovými atomy v množství postačujícím pro vznik dobře tekuté suspenze a při teplotě pod bodem varu uhlovodíku se alespoň jednou stripuje inertním plynem při průtočném množství 0,001 až 0,02 m/s vztaženo na největší vodorovný průřez nádoby až do odehnání 5 až 50 % objemových uhlovodíku.