



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

225836

(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
C 08 F 10/02

(22) Přihlášeno 05 05 81
(21) (PV 3320-81)
(32) (31)(33) Právo přednosti od 06 05 80
(80/10031) Francie
(40) Zveřejněno 24 06 83
(45) Vydáno 15 01 86

(72) Autor vynálezu MACHON JEAN-PIERRE, NICCO ADRIEN, BETHUNE (Francie)
(73) Majitel patentu SOCIÉTÉ CHIMIQUE DES CHARBONNAGES, PAŘÍŽ LA DEFENSE (Francie)

(54) Způsob polymerace ethylenu v přítomnosti alespoň jednoho iniciátoru
volných radikálů a zařízení k jeho provádění

1

Vynález se týká jednofázového způsobu polymerace ethylenu v přítomnosti vody.

Způsoby polymerace ethylenu za zvýšené teploty a tlaku pomocí iniciátorů volných radikálů jsou již dlouho známy. Při těchto způsobech probíhá reakce v jediné kapalně fázi v nadkritickém stavu a stupeň konverze ethylenu na polyetylen je obvykle v rozmezí 15 až 20 % (v autoklávovém reaktoru), resp. 15 až 30 % (v trubkovém reaktoru), přičemž se nepřeměněný etylen odděluje od polymeru za tlaku nižšího, než je reakční tlak, avšak vyššího než atmosférický, načež se stlačuje a vrací do reaktoru.

Jsou rovněž známy způsoby polymerace ethylenu v přítomnosti většího množství vody, při nichž reakce probíhá v prostředí o několika fázích, typu emulze, jak je uvedeno v patentových spisech USA č. 3 629 224 a 3 978 017 a ve francouzském patentovém spisu číslo 2339627. Při těchto způsobech se zpravidla pracuje při mírně zvýšené teplotě (60 až 200 °C) a popřípadě v přítomnosti emulgačních činidel.

Vynález se týká způsobu polymerace ethylenu v přítomnosti vody, při němž reakce probíhá v jediné kapalně fázi v nadkritickém stavu, za podmínek co nejbližších podmínkám prvního z výše zmíněných způsobů. Účelem vynálezu je dosáhnout za definovaných podmínek díky přítomnosti vody v reakčním prostředí

- buď značného zvýšení stupně konverze ethylenu, přičemž vlastnosti vyrobeného polymeru zůstávají na své obvyklé výši,

- nebo zlepšení určitých vlastností vyrobeného polymeru, přičemž stupeň konverze ethylenu zůstává nezměněný.

225836

Za těchto podmínek spočívá způsob podle vynálezu v tom, že se polymeruje etylen v přítomnosti alespoň jednoho iniciátoru volných radikálů za tlaku v rozmezí 100 až 300 MPa při teplotě v rozmezí 180 až 300 °C v alespoň jedné reakční zóně, přičemž se způsob podle vynálezu vyznačuje tím, že se polymerace provádí v přítomnosti vody o hmotnostní koncentraci vyšší než 1 % nebo rovnající se 1 %, avšak nižší, než je sytná koncentrace vody v etylenu za teploty reakční zóny, nebo rovnající se sytné koncentraci.

Reakční zónou se rozumí zóna reaktoru, v níž se etylen nachází v přítomnosti iniciátoru volných radikálů, přičemž reaktor může zahrnovat nereakční zóny, zpravidla upravené před reakčními zónami, v kterýchžto nereakčních zónách probíhá rozpouštění vody v etylenu. Je proto dalším význakem vynálezu, že se voda rozpouští v etylenu před uváděním do polymerační zóny.

Sytnou koncentrací vody v etylenu se rozumí sytná koncentrace vody v prostředí zahrnujícím jednak etylen, jednak vzniklý polyetylen, přičemž vodná složka a obě tyto organické složky tvoří za specifických podmínek způsobu podle vynálezu jedinou kapalnou fázi.

Jeden z důležitých aspektů vynálezu spočívá v experimentálním stanovení sytné hmotnostní koncentrace vody v etylenu v závislosti na teplotě a na tlaku. Bylo zjištěno, že v oblasti tlaků 100 až 300 MPa nezávisí tato koncentrace (v prvním přiblížení) na tlaku a mění se od 4,5 do 36 %, když teplota vzrůstá ze 180 na 300 °C.

V případě, že reaktor zahrnuje několik reakčních zón pracujících při různých teplotách, je možno postupovat tak, že se voda vsťikuje do každé z těchto zón, přičemž se respektují výše zmíněné mezní koncentrace. Je však též možno pracovat tak, že se voda přivádí pouze do jediné reakční zóny pracující při nejvyšší teplotě.

Způsob podle vynálezu je možno provádět buď v autoklávovém reaktoru, nebo v trubkovém reaktoru (jako v patentu NDR č. 58 387) nebo v zařízení, jež je kombinací obou těchto typů reaktorů, za sebou nebo vedle sebe. Polymerační reakce se může provádět v přítomnosti obvyklých přenašečů řetězce, jako je zejména vodík, použitý v objemovém množství 0,1 až 2 %. Naopak je výhodné, když v reakčním prostředí nejsou přítomna ředidla typu nasycených uhlovodíků v hmotnostních množstvích vyšších než 4 %.

Iniciátory volných radikálů, použitelné při způsobu podle vynálezu, zahrnují

- jednak sloučeniny obvykle používané při způsobech pracujících v nepřítomnosti vody, jako jsou kyslík, peroxidy a perestery,

- jednak sloučeniny rozpustné ve vodě, jako jsou peroxid vodíku, persíran amonný a některé hydroperoxidy; z těchto hydroperoxidů je možno uvést zejména hydroperoxidy alkylarylsulfonátů alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin, jako je například hydroperoxid kumensulfonátu sodného, používaný ve vodném roztoku o pH v rozmezí 3 až 13,5.

Je-li to nutné, je možno v jedné reakční zóně použít iniciátoru prvního typu a v jiné zóně iniciátoru druhého typu (rozpustného ve vodě).

Způsob podle vynálezu nevyžaduje zásadní úpravu polymeračního zařízení oproti způsobu pracujícím v nepřítomnosti vody. Polymerační zařízení bude tedy obvykle zahrnovat kromě reaktoru odlučovač pracující za středního tlaku (10 až 50 MPa), v němž se dělí směs etylenu a polymeru přicházející z reaktoru, okruh, jímž se nezreagovaný etylen vrací do reaktoru přes vysokotlaký kompresor, a odplynovací zařízení odděleného polymeru, pracující za nízkého tlaku (přibližně nižšího než 1,5 MPa), přičemž se plyn, oddělený v tomto zařízení, též recykluje do reaktoru přes kompresor.

Zařízení k provádění způsobu podle vynálezu kromě toho s výhodou zahrnuje alespoň jedno sušicí zařízení, upravené v recyklačním vedení etylenu. Účelem tohoto sušicího zařízení je zabránit tvorbě hydrátů ($C_2H_4 \cdot n H_2O$), které krystalují, jestliže se teplota sníží pod určitou hodnotu závislou na tlaku - hodnotu známou z prací van Cleeve a Diepena, Rec. Trav. Chim. 81, str. 425 až 429 (1962), a způsobují tím nebezpečí ucpání recyklačního vedení. Jako sušicího zařízení je možno v rámci vynálezu použít absorpčních kolon s kysličníkem hlinitým, silikagelem, zeolity atd. Alternativně k použití sušicího zařízení by bylo možno provádět recyklování nepřeměněného etylenu za takových teplotních a tlakových podmínek, které vylučují oblast existence hydrátů, avšak toto řešení se obvykle zdá být málo spolehlivé.

Způsob podle vynálezu umožňuje vyrábět polyetylenové pryskyřice o sypné hmotnosti v rozmezí $0,910$ až $0,940 \text{ g/cm}^3$ a o indexu toku taveniny (podle normy ASTM 1238-62 T) v rozmezí $0,1$ až 200 . Lze jím rovněž, když se polymerační reakce provádí v přítomnosti kopolymerovatelného monomeru, jako jsou alfa-olefiny (propen, 1-buten, 1-hexen, 4-metyl-1-penten, 1-ekten atd.) vyrábět kopolymery etylenu.

Způsob podle vynálezu má výrazný vliv na makromolekulární vlastnosti vyráběných polymerů. Především umožňuje výrazným způsobem rozšířit jejich distribuci molekulárních hmotností zvýšením hodnoty poměru

$$\frac{M_w}{M_n}$$

střední hmotnostní molekulární hmotnosti ke střední číselné molekulární hmotnosti. Dále způsob podle vynálezu umožňuje, při stejné velké produkci polymeru snížit index podélného rozvětvení makromolekul, jak je definován Constantinem a Machonem v článku, uveřejněném v časopisu European Polymer Journal, 14, str. 703 až 707 (1978) snižováním teploty v poslední reakční zóně.

Další výhody vynálezu vyplnou z dále uvedených příkladů, které vynález blíže objasňují, aniž by omezovaly jeho rozsah.

Příklady 1 až 6

Polymerace etylenu se provádí ve válcovém autoklávovém reaktoru zahrnujícím tři zóny, z nichž každá má objem 1 litru a je opatřena lopatkovým míchadlem. Jednotlivé zóny jsou od sebe odděleny přepážkovými stěnami opatřenými ventily. Do první zóny se přivádí jednak stlačený etylen, jednak se tam vstřikuje voda v hmotnostním poměru uvedeném v tabulce I. Tato první zóna není, přesně řečeno, reakční zónou, poněvadž se do ní neuvádí žádný iniciátor volných radikálů; uskutečňuje se v ní rozpouštění vody v etylenu. Do druhé zóny se přivádí roztok iniciátoru volných radikálů v uhlovodíku. Tímto iniciátorem je v příkladech 1 až 3 terc.butylester kyseliny perbenzoové a v příkladech 4 až 6 di-terc.butylperoxid.

Třetí zónou je reakční zóna o teplotě o něco málo vyšší, než je teplota ve druhé zóně. Při zkouškách, popsaných v příkladech 1 až 3, činí polymerační tlak 140 MPa a teploty v uvedených třech zónách jsou $T_1 = 129^\circ\text{C}$, $T_2 = 230^\circ\text{C}$ a $T_3 = 242^\circ\text{C}$. Při zkouškách, popsaných v příkladech 4 až 6 je polymerační tlak 150 MPa a teploty v uvedených třech zónách jsou $T_1 = 139^\circ\text{C}$, $T_2 = 250^\circ\text{C}$ a $T_3 = 258^\circ\text{C}$.

V tabulce I jsou uvedeny výsledky polymerace, zejména konverze etylenu v polyetylen, vyjádřená v procentech, jakož i tyto vlastnosti získaného polymeru: index toku taveniny v dg/min. podle normy ASTM 1238-62 T a index polydisperzity, vyjádřený poměrem

$$\frac{M_w}{M_n}$$

střední hmotnostní molekulární hmotnosti ke střední číselné molekulární hmotnosti, přičemž

každá z těchto hmotností je stanovena gelovou permeační chromatografií. Je třeba poznamenat, že příklady 1 až 4, provedené bez vstříknutí vody, jsou uvedeny jako srovnávací.

T a b u l k a I

Příklad	1	2	3	4	5	6
$\frac{H_2O}{C_2H_4}$						
%	0	5,0	9,5	0	12,5	15,8
konverze %	15,5	17	20	16,9	22,6	25,0
index toku taveniny	0,2	0,1	0,3	2,6	1,7	4,2
$\frac{M_w}{M_n}$	8,5	9,7	11,1	8,6	12,9	14,0

P ř í k l a d 7

Polymerace etylenu se provádí ve stejném zařízení jako při zkouškách, popsaných v příkladech 1 až 6, přičemž však tlak je 230 MPa a teplota v reakčních zónách je 280 °C. Voda do první zóny se vstříkuje v hmotnostním množství 13 %, vztaženo na hmotnost množství etylenu přiváděného do téže zóny. Použitým iniciátorem volných radikálů je di-terc.butylperoxid.

Při této polymerační zkoušce se získá polymer o indexu toku taveniny 0,9 dg/min, o sypné hmotnosti 0,922 g/cm³ a o indexu polydisperzity $M_w/M_n = 17$, přičemž stupeň konverze etylenu v polyetylen činí 37 %.

P ř í k l a d y 8 až 11

Polymerace etylenu se provádí v tomtož zařízení jako v příkladech 1 až 6, jen způsob přidávání vody a iniciátoru je odlišný. Do první zóny se přivádí pouze stlačený etylen, takže první zóna není reakční zónou. Do druhé zóny se vstříkuje voda v hmotnostním množství uvedeném v tabulce II. Do třetí zóny se pak vstříkuje iniciátor volných radikálů, a to v příkladech 8 (srovnávací) a 10 roztok di-terc.butylperoxidu v uhlovodíku, a peroxid vodíku v příkladech 9 a 11.

V příkladech 8 až 10 je polymerační tlak 150 MPa a teploty v uvedených třech zónách jsou $T_1 = 142$ °C, $T_2 = 185$ °C a $T_3 = 250$ °C. V příkladu 11 činí polymerační tlak 140 MPa a teploty v uvedených třech zónách jsou $T_1 = 166$ °C, $T_2 = 200$ °C a $T_3 = 230$ °C.

V příkladu 9 se do druhé zóny reaktoru přidává se zředovací vodou chlorid železnatý v molárním poměru 0,02, vztaženo na peroxid vodíku přiváděný do třetí zóny.

V tabulce II jsou uvedeny výsledky polymerace, měřené a vyjádřené stejným způsobem jako v předchozích příkladech.

T a b u l k a II

Příklad	8	9	10	11
$\frac{H_2O}{C_2H_4}$	0	12	12	10
konverze %	15,3	22,1	19,7	18,7
index toku taveniny	0,65	0,20	0,65	1,4
$\frac{M_w}{M_n}$	8,3	11,2	13,1	11,5

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob polymerace etylenu v přítomnosti alespoň jednoho iniciátoru volných radikálů za tlaku v rozmezí 100 až 300 MPa při teplotě v rozmezí 180 až 300 °C v alespoň jedné reakční zóně, vyznačující se tím, že se polymerace provádí v přítomnosti vody o hmotnostní koncentraci vyšší nebo rovnající se 1 %, avšak nižší nebo rovnající se sytné koncentraci vody v etylenu při teplotě příslušné reakční zóny.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se voda rozpouští v etylenu před uváděním do polymerační zóny.

3. Zařízení k provádění způsobu podle bodů 1 a 2, zahrnující kromě reaktoru odlučovač pracující za středního tlaku v rozmezí 10 až 50 MPa, v němž se rozděljuje směs etylenu a polymeru přicházející z reaktoru, okruh, jímž se recykluje etylen do reaktoru přes vysokotlakový kompresor, a odplynovací zařízení odděleného polymeru, pracující za mírného tlaku, přičemž se plyn, oddělený v tomto zařízení, rovněž recykluje do reaktoru přes kompresor, vyznačující se tím, že nadto zahrnuje alespoň jedno sušící zařízení, upravené v recyklačním vedení etylenu.