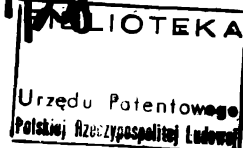


Opublikowano dnia 3 kwietnia 1963 r.

CO8f 1/28



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 46576

Kl. 39 ~~C. 08 f~~

Kl. internat. C. 08 f

Montecatini Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica *)

Mediolan, Włochy

Sposób wytwarzania katalizatora na nośniku do stereospecyficznej polimeryzacji alfa — olefin

Patent trwa od dnia 22 kwietnia 1961 r.

Pierwszeństwo: 27 kwietnia 1960 r. (Włochy).

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania katalizatora osadzonego na nośniku, składającego się co najmniej z dwóch składników, do stereospecyficznej polimeryzacji alfa-olefin.

Znane są sposoby polimeryzowania alfa-olefin za pomocą stereospecyficznych katalizatorów, opartych na halogenkach metali podgrup IV, V, VI i VIII grupy układu okresowego nazywanych w dalszej treści opisu halogenkami, w których metal ma wartościowość niższą od maksymalnej i metaloorganicznych związków metali grup II i III (o wzorze $Me R_p X_q Y_r$, w którym Me oznacza metal z tych grup, R

oznacza rodnik alkilowy, cykloalkilowy, X i Y oznaczają R albo chlorowec, $p = 1, 2$ lub 3 , q i $r = 0, 1$ albo 2 , przy czym $p + q + r =$ wartościowości Me).

Wyżej wymienione halogenki są na ogół stałymi, krystalicznymi produktami, które otrzymuje się przez redukcję w wysokiej temperaturze odpowiednich, łatwiej dostępnych halogenków, w których metale mają swoją maksymalną wartościowość ($Ti Cl_4$, $Zr Cl_4$, $V Cl_4$, $Mo Cl_5$, $Fe Cl_3$ itd.).

Sposoby prowadzenia tej redukcji w wysokiej temperaturze w fazie pary za pomocą wodoru lub w niższych temperaturach za pomocą związków metaloorganicznych, wodorów metali lub metali są znane.

Jednakże wytwarzanie halogenków o niższej wartościowości przedstawia w praktyce pro-

*) Właściciel patentu oświadczył, że współtwórcami wynalazku są Bathista Sandri i Antonio Monte.

blem, o poważnym znaczeniu. W przypadku redukcji w wysokiej temperaturze obecność HCl i wysoka temperatura procesu sprzyjają korozji, a ponadto oddzielenie stałego produktu ze skondensowanej fazy (przez odsączenie) lub z fazy gazowej (za pomocą cyklonów i przez przemycanie ciekłym halogenkiem) jest szczególnie trudne wskutek wysokiego rozdrobnienia otrzymywanego produktu.

Sposoby redukcji w niskiej temperaturze mają dwie główne wady:

1. W redukcji za pomocą związków metaloorganicznych wysoko egzotermiczny charakter reakcji stwarza konieczność rozcieńczania reagentów lub stosowania znacznego nadmiaru ciekłego halogenku; ponadto trudno jest zaizolować redukcję w pierwszym stadium i dlatego prawie zawsze tworzą się halogenki o niskim stopniu wartościowości lub nawet niektóre metale.

Oprócz wyżej wspomnianych trudności w związku z oddzielaniem i oczyszczaniem stałego produktu, również w tym przypadku uzyskuje się produkt jako bardzo drobny proszek, gdy stosuje się nadmiar ciekłych reagentów.

2. W redukcji metalami egzotermiczny charakter reakcji (nawet jeżeli jest niższy od wymienionego w poprzednim przypadku) zawsze wymaga rozcieńczania rozpuszczalnikiem lub nadmiarem ciekłego halogenku. Stopień redukcji w tym wypadku może być regulowany łatwiej, lecz problemy wyosabniania związane z bardzo znacznym rozdrobnieniem są podobne do podanych w poprzednim przypadku, i komplikują się wskutek obecności halogenku metalu redukującego.

Szczególne trudność w stosowaniu stałych krystalicznych halogenków w polimeryzacji alfa-olefin powstaje, gdy polimeryzację prowadzi się w nieobecności fazy ciekłej. Wiadomo, że procesy polimeryzacji stereospecyficznej można prowadzić w fazie gazowej, w nieobecności ciekłego rozcieńczalnika lub monomeru w różny sposób.

Jeżeli stosuje się stałe krystaliczne halogenki, rozdrobnienie produktów prowadzi do dalszej trudności, ponieważ gazy w procesie ciągłym mają dążność do unoszenia proszku i wymagane jest urządzenie do oddzielania.

Proponowano rozwiązanie tego problemu przez utrwalenie katalizatora lub osadzenie halogenku na granulowanym, obojętnym nośniku,

korzystnie składającym się z takiego samego polimeru. Jednakże, nawet gdy nośnik może być nasycony ciekłym halogenkiem, utrwalenie stałych halogenków jest prawie niemożliwe lub co najmniej zostają one utrwalone w sposób niepewny, wskutek czego zjawiska porywania dalej zachodzą. Im większa szybkość doprowadzania, tym wybitniejsze są te zjawiska; dlatego jest to podstawowa trudność we wszystkich przypadkach, w których stosowane są szczególnie duże szybkości w celu usunięcia ciepła reakcji. Oprócz problemów oddzielania, porywanie części katalizatorów oczywiście zmniejsza wydajność procesu.

Stosowanie katalizatora polimeryzacji wytworzonego w obecności granulowanego polimeru przez reakcję halogenków o maksymalnej wartościowości ze związkiem metaloorganicznym w obecności rozcieńczalnika węglowodornego, było już proponowane. Przez odparowanie rozpuszczalnika otrzymuje się katalizator częściowo osadzony na granulach polimeru.

Polimeryzacja alfa-olefin z tym katalizatorem osadzonym na nośniku daje jednakże produkty o znacznej zawartości produktu rozpuszczalnego w heptanie.

Polimeryzacja alfa-olefin z katalizatorami wytworzonymi analogicznie przez reakcję stałego, krystalicznego halogenku ze związkiem metaloorganicznym w obecności granulowanego polimeru i rozcieńczalnika i następnie odparowanie rozpuszczalnika jest także znana; jednakże chociaż w tym przypadku utrzymuje się wysoka stereospecyficzność tego typu katalizatora, nośnik nie jest bardzo pewny i w fazie gazowej znowu występuje porywanie katalizatora.

Wynalazek umożliwia osadzanie katalizatora w trwały sposób na granulowanym polimerze, co pozwala na polimeryzowanie olefin z wysoką stereospecyficznością bez tych trudności.

Według wynalazku wytwarza się nośnik nasycony halogenkiem, mający najwyższą wartościowość i nośnik podobny do niego lub odmienny, nasycony związkami metaloorganicznymi, nośniki te miesza się, wskutek czego reagują związki na nich osadzone, po czym dodaje się dalszą ilość związku metaloorganicznego i jeżeli to jest pożądane, małą ilość osadzonego na nośniku związku zdolnego do zwiększania stereospecyficzności dwuskładnikowego podstawowego katalizatora.

Dzięki stosowaniu sposobu według wynalazku nie potrzebny jest rozpuszczalnik lub rozcieńczalnik.

Zmniejsza się do minimum ciepło wydzielane na jednostkę czasu, ponieważ reakcja redukcji zachodzi pomiędzy różnymi granulkami nośników stopniowo przez wzajemną dyfuzję reagentów. Sama masa nośnika działa jak stabilizator ciepła. Istnieje przy tym możliwość starannego regulowania stopnia redukcji, przez powstrzymywanie wydzielania się ciepła i odpowiednie dobranie stosunku stechiometrycznego pomiędzy reagentami. Halogenek w postaci zredukowanej zostaje całkowicie utrwalony na nośniku i nie może być usunięty przez przemycanie lub wietrzenie. Ścisłej, w urządzeniu do polimeryzacji w ciągłej fazie np. przy stosowaniu łoża fluidyzacyjnego, całkowicie jest zapewnione nieporywanie katalizatora, co pozwala na stosowanie dużego strumienia gazu.

Produkt reakcji otrzymany sposobem według wynalazku jest odpowiednikiem stałego krystalicznego halogenku we wszystkich zastosowaniach do polimeryzacji albo w fazie ciekłej albo gazowej, po dodaniu odpowiedniej ilości związku metaloorganicznego żądanej w każdym przypadku i innych aktywujących składników, o ile to jest pożądane.

Oczywiście nie ma specjalnych granic ilości ciekłego halogenku i związków metaloorganicznych, które można osadzić na nośniku, z wyjątkiem tych, które są dyktowane przez obszar powierzchni i stopień absorpcji różnych rodzajów nośnika.

Jeżeli związek metaloorganiczny, ze względów bezpieczeństwa rozcieńcza się rozpuszczalnikiem węglowodorowym, ilość którą nośnik może być nasycony jest nieco bardziej ograniczona, np. w przypadku polipropylenu praktycznie maksimum wartości określono jako 1 g 20%-owego roztworu związku metaloorganicznego na 1 g polipropylenu.

Stosunek związku metaloorganicznego do halogenku o wysokiej wartościowości na przykład $Al(C_2H_5)_3 : TiCl_4$ w pierwszym stadium redukcji jest ograniczona dla najlepszych wyników od 5:1 — 1:1 (w molach), korzystnie 4:1 — 2:1 (w molach).

Stosunek dodatkowego związku metaloorganicznego np. $Al(C_2H_5)_3$ i halogenku, o początkowej wysokiej wartościowości np. $TiCl_4$ w drugim stadium wytwarzania katalizatora wynosi 0,5 — 10 (w molach), korzystnie 1 — 3.

Temperatura wytwarzania katalizatora może wynosić od $-50^\circ C$ do $+150^\circ C$, w zależności od właściwego nośnika.

Poniżej podane przykłady stosowania wynalazku, przy czym jako halogenek w każdym przypadku jest stosowany $TiCl_4$, a jako związek metaloorganiczny trójetyloglin. Rozumie się jednakże, że te przykłady w żadnym razie nie ograniczają wynalazku do stosowania halogenków tytanu i związków alkiloglinu. Ponadto sposób według wynalazku można stosować nie tylko do dwuskładnikowych katalizatorów, lecz także do katalizatorów mających kilka składników, zwłaszcza do takich, które mają dodatkowe związki jak pirydyna i fosfina, polepszające stereospecyficzność. Te aktywatory są opisane w innych opisach patentowych. Należy zaznaczyć, że zamiast stałego polimeru mogą być stosowane inne nośniki, takie jak bezwodna krzemionka, tlenek gliny $CaCO_3$, $CaCl_2$ itp.

Przykład I. 20 g stałego polipropylenu i 4,8 g $TiCl_4$ wprowadza się do suchej, opróżnionej z powietrza kolby szklanej, w temperaturze pokojowej, w atmosferze azotu podczas mieszania, aż polimer stanie się jednolicie żółto-pomarańczowy. Po ogrzaniu do temperatury $70^\circ C$ dodaje się w ciągu 1 godziny 20 g polipropylenu uprzednio nasyconego 3,9 g $Al(C_2H_5)_3$ (jako 20%-owy roztwór w heptanie).

Nasycanie polipropylenu trójetyloglinem prowadzono uprzednio w temperaturze pokojowej przez wprowadzenie produktów do kolby szklanej z korkiem i wstrząsanie kolby przez pewien czas, kolba ta jest połączona za pomocą ruchomej przezroczystej mury z polichlorku winylu z kolbą szklaną, zawierającą propylen i $TiCl_4$.

Podczas dodawania kontynuuje się mieszanie i temperaturę reguluje przez regulowanie temperatury łaźni zewnętrznej.

Na końcu dodawania, temperaturę łaźni podnosi się do $140^\circ C$ i utrzymuje się na tym poziomie przez godzinę. Następnie temperaturę obniża się do $75^\circ C$ i dodaje 5 g polipropylenu nasyconego 1,2 g pirydyny w temperaturze pokojowej (wytworzonego jak opisano dla $Al(C_2H_5)_3$), po czym miesza się dalej w ciągu 30 minut w temperaturze $75^\circ C$.

Produkt oziębia się i przenosi w atmosferze azotu do 3,2 litrowego autoklawu, do którego wprowadza się również 20 g polipropylenu nasyconego 4,0 g $Al(C_2H_5)_3$ w ten sam sposób. Autoklaw ogrzewa się do temperatury $40-50^\circ C$

i miesza jego zawartość, po czym wprowadza gazowy propylen aż do ciśnienia 5 atm. Reakcja zaczyna się szybko; prowadzi się ją w ciągu 19 godzin, przez utrzymywanie temperatury 75°C i ciśnienia 5 atm.

Na koniec, po oziębieniu wyładowuje się z autoklawu 770 g suchego polimeru, o następujących właściwościach:
pozostałość po ekstrakcji wrzącym heptanem 84%
pozostałość po ekstrakcji wrzącym eterem 85%
wytrzymałość na zginanie 7050 kg/cm².

Przykład II. Katalizator przygotowuje się jak w przykładzie I stosując do tego celu 0,6 g pirydyny, a polimeryzację prowadzi się w temperaturze 75°C pod ciśnieniem 3 atm.

W końcu procesu po 10 godzinach wyładowuje się z reaktora 900 g polimeru o następujących właściwościach:

pozostałość po ekstrakcji wrzącym heptanem 82%
pozostałość po ekstrakcji wrzącym eterem 87,5%
wytrzymałość na zginanie 6500 kg/cm².

Przykład III. Za pomocą katalizatora, wytworzonego jak w przykładzie I, przez reakcję 4,8 g $TiCl_4$ osadzonego na 20 g polimeru i 3,9 g $Al(C_2H_5)_3$ także osadzonego na 20 g polimeru i 0,6 g pirydyny na 5 g polimeru, przeprowadzono 2 procesy metodą łoża fluidyzacyjnego. Polimeryzację prowadzono w 4 litrowym reaktorze w temperaturze 75°C pod ciśnieniem 1 atm. z szybkością gazu zawracanego do obiegu (0,5 m/sek.). Otrzymany katalizator wprowadzano w ilości 10 g/godzinę, odpowiadającej 0,7 g $TiCl_4$, podczas gdy trójetylodoln wprowadzono do reaktora w ilości 1,2 g/godzinę razem z zawracanym do obiegu gazem.

Procesy zatrzymano po 350 godzinach i stwierdzono, że obydwa reaktory i komora ekspansyjna są zupełnie czyste.

Średnio otrzymano 160 g/godzinę polimeru o następujących właściwościach:

pozost. po ekstrakcji wrzącym heptanem 80%
pozostałość po ekstrakcji wrzącym eterem 85%
wytrzymałość na zginanie 6500 kg/cm².

Przykład IV. Za pomocą katalizatora wytworzonego jak w przykładzie I, przez reakcję 3,8 g $TiCl_4$ osadzonego na 20 g polimeru z 3 g $Al(C_2H_5)_3$ także osadzonego na 20 g polimeru przeprowadzono nie — ciągły proces polimeryzacji w 2-litrowym autoklawie, stosując jako składnik metaloorganiczny mieszaninę, składającą się z 5,3 g związku komplek-

sowego dwuetyloglinu z eterem i 1,44 g $Be(C_2H_5)_2$ osadzoną na 20 g polimeru.

Proces prowadzono w temperaturze 75°C pod ciśnieniem 5 atm. w ciągu 12 godzin. Wyładowano z reaktora 700 g polimeru, o następujących właściwościach:

pozostałość po ekstrakcji wrzącym heptanem 96%
pozostałość po ekstrakcji wrzącym eterem 83%
wytrzymałość na zginanie 9200 kg/cm².

Przykład V. Operując jak w przykładzie I, 3,75 g $TiCl_4$ osadzonego na 20 g polimeru wprowadzono w reakcję z 3 g $Al(C_2H_5)_3$ osadzonego na 20 g polimeru. Na końcu reakcji dodano 0,47 g pirydyny, także osadzonej na 5 g polipropylenu.

Otrzymany katalizator wprowadzono do 2,5 l autoklawu, w którym uprzednio wprowadzono 1 litr suchego heptanu.

Po dodaniu 3,2 g $Al(C_2H_5)_3$ osadzonego na 20 g polimeru podniesiono ciśnienie w autoklawie do 5 atm. za pomocą propylenu. Proces rozpoczął się w temperaturze 75°C.

Po 18 godzinach otrzymano 700 g polimeru o następujących właściwościach:

pozostałość po ekstrakcji wrzącym heptanem 77%
pozostałość po ekstrakcji wrzącym eterem 82%
wytrzymałość na zginanie 6000 kg/cm².

Przykład VI. Postępując jak w przykładzie I, wytworzono katalizator na nośniku z: 4,0 g $TiCl_4$ osadzonego na 20 g polipropylenu 5,0 $Al(C_2H_5)_3$ osadzonego na 20 g polipropylenu 0,6 pirydyny osadzonego na 5 g polipropylenu 4,0 $Al(C_2H_5)_3$ osadzonego na 20 g polipropylenu

Z tym katalizatorem prowadzono polimeryzację w 3,2 litrowym autoklawie, w temperaturze 75°C, pod stałym ciśnieniem 5 atm. propylenu w ciągu 16 godzin. Otrzymano 750 g suchego polipropylenu, o następujących właściwościach:

pozost. po ekstrakcji wrzącym heptanem 84,1%
pozostałość po ekstrakcji wrzącym eterem 86,1%
wytrzymałość na zginanie 7500 kg/cm².

Przykład VII. Postępując jak w przykładzie I, katalizator na nośniku wytwarza się przez reakcję 3 g $TiCl_4$ i 3 g $Al(C_2H_5)_3$ osadzonych każdy na 20 g polimeru, w ciągu 1 godziny, w temperaturze 130°C.

Po oziębieniu dodaje się 0,9 g $LiCl \cdot H_2O$ 2 pirydyny i utrzymuje temperaturę 75°C w ciągu 30 minut.

Z tak otrzymanym katalizatorem, do którego dodaje się dalsze 3,4 g $Al(C_2H_5)_3$ prowadzi się polimeryzację w autoklawie na 2,5 litra, w temperaturze $75^\circ C$ pod ciśnieniem 5 atm. propylenu.

Reakcja rozpoczyna się nagle. Po 4 godzinach wyładowuje się z autoklawu 800 g polipropylenu całkowicie zgranulowanego i o wysokiej gęstości.

Właściwości polimeru:
pozostałość po ekstrakcji wrzącym heptanem 86%
wytrzymałość na zginanie 8000 kg/cm^2
ciężar cząsteczkowy 210.000

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania katalizatora na nośniku do stereospecyficznej polimeryzacji alfa — olefin, składającego się co najmniej z jednego halogenku ciężkiego metalu podgrupy IV, V, VI lub VIII grupy układu okresowego, o stopniu wartościowości niższym od najwyższego, otrzymanego przez reakcję halogenku o najwyższej wartościowości ze związkiem metaloorganicznym, znamieny tym, że wytwarza się nośnik nasycony halogenkiem, mający najwyższą wartościowość i nośnik podobny do niego lub odmienny, nasycony związkami metaloorganicznymi, nośniki te miesza się, wskutek czego reagują związki na nich osadzone, po czym dodaje się dalszą ilość związku metaloorganicznego i jeżeli to jest pożądane, małą ilość osadzonego na nośniku związku, zdolnego do zwiększania stereospecyficzności dwuskładnikowego podstawowego katalizatora.
2. Sposób według zastrz. 1, stosowany w szczególności do stereospecyficznej polimeryzacji propylenu za pomocą katalizatorów składa-

jących się z trójetyloglinu i halogenku tytanu, o wartościowości niższej niż jego najwyższa wartościowość, otrzymanego przez reakcję czterochloru tytanu z trójetyloglinem, znamieny tym, że początkowe stosunki molowe trójetyloglinu i czterochloru tytanu, osadzonych odpowiednio na nośnikach wynoszą 5:1 — 1:1, korzystnie 4:1 = 2:1 w początkowym stadium redukcji.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamieny tym, że do produktu otrzymanego przez reakcję redukcji trójetyloglinu i czterochloru tytanu, dodaje się trójetyloglin osadzony na nośniku sam lub zmieszany z innym związkiem metaloorganicznym, którego stosunek molowy do czterochloru tytanu stosowanego w pierwszym stadium redukcji wynosi 0,5 — 10, korzystnie 1 — 3.
4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamieny tym, że reakcję redukcji między wyjściowym trójetyloglinem i czterochlorkiem tytanu prowadzi się w temperaturze pomiędzy $-50^\circ C$ i $+150^\circ C$.
5. Sposób według zastrz. 2, znamieny tym, że jako nośnik dla halogenku o najwyższej wartościowości, dla stosowanego na początku oraz dodatkowo związku metaloorganicznego oraz dla związku lub związków zwiększających stereospecyficzność katalizatora stosuje się polipropylen.
6. Sposób według zastrz. 1 i 5, znamieny tym, że jako dodatkową substancję zwiększającą stereospecyficzność katalizatora stosuje się pirydynę.

Montecatini, Società Generale per l'Industria Mineraria e Chimica

Zastępca: mgr Józef Kamiński
rzecznik patentowy