



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

216208

(11)

(B2)

(22) Přihlášeno 30 03 79
(21) (PV 2150-79)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 27 02 79
(14412) Spojené státy americké

(40) Zveřejněno 15 09 81

(45) Vydáno 15 12 84

(51) Int. Cl.³
C 08 F 4/50
C 08 F 4/76
C 08 F 110/02

(72)
Autor vynálezu

(73)
Majitel patentu

WAGNER BURKHARD ERIC, KAROL FREDERICK JOHN, GOEKE
GEORGE LEONARD, BELLE MEAD, NEW JERSEY, JORGENSEN
ROBERT JAMES, DUNBAR, WEST VIRGINIA, FRIIS NILS, MACUNGIE,
PENNSYLVANIA (Sp. st. a.)
UNION CARBIDE CORPORATION, NEW YORK, NEW YORK
(Sp. st. a.)

(54) Způsob přípravy katalytického systému

1

Vynález se týká způsobu přípravy katalytického systému obsahujícího vysoce aktivní komplex hořčíku a titanu. Katalytický systém připravený podle vynálezu se hodí pro homopolymeraci ethyleny postupem v plynné fázi za nízkého tlaku za vzniku polymerů, které mají hustotu od 958 do 972 kg/m³, včetně mezních hodnot, a poměr rychlostí toku taveniny (definovaný dále) v rozmezí od 22 do 32 (včetně mezních hodnot).

Homopolymery ethyleny s hustotou 960 kilogramů/m³ a vyšší a s indexem toku taveniny asi od 5 do 50 se hodí pro výrobu vstříkovaných předmětů s vynikající rázuvzdorností v tom případě, že mají poměrně úzkou distribuci molekulových hmotností. Polymery ethyleny s hustotou 960 kg/m³ a vyšší a s indexem toku taveniny 20 g/10 min. nebo nižším lze připravit pomocí katalyzátorů a nízkotlakých postupů v plynné fázi, které jsou popsány v patentech USA č. 3 023 203, 4 003 712 a 3 709 853. Polymery vyrobené za použití nosičových katalyzátorů obsahujících kysličník chromu, silylchromát a chromocen podle těchto patentů mají však poměrně širokou distribuci molekulových hmotností, jak ukazuje poměr rychlostí toku taveniny 35 a vyšší. Polymery vyrobené podle těchto patentů mají proto poměrně omezené použití pro tvarování vstříkovaním tam, kde

2

je žádána vynikající rázuvzdornost. Je proto žádoucí nalézt katalyzátory, které by umožnily snadno připravit postupem v plynné fázi polymery ethyleny s poměrně úzkou distribucí molekulových hmotností.

Aby byly katalyzátory užitečné při průmyslovém postupu v plynné fázi, jako při postupu ve fluidním loži podle patentu USA číslo 3 709 853, 4 003 712 a 4 011 382, kanadského patentu 991 798 a belgického patentu 839 380, musí mít vysokou aktivitu, tj. musí mít produktivitu alespoň 50 000 a přednostně alespoň 100 000 kg kopolymeru na kg hlavního kovu, který tvoří katalyzátor, nebo vyšší. Je tomu tak proto, že se při takových způsobech v plynné fázi obvykle nepoužívá žádných postupů pro odstraňování zbytků katalyzátoru. Zbytky katalyzátoru v polymeru musí proto být tak malé, aby je bylo možno v polymeru ponechat bez toho, že by vznikly nežádoucí obtíže při zpracování pryskyřic nebo/a při jejich aplikaci u konečného zákazníka. Tam, kde se úspěšně používá vysoce aktivních katalyzátorů při takových postupech ve fluidním loži, bývá obsah těžkého kovu v pryskyřici řádově 20 ppm hlavního kovu nebo nižší při produktivitě alespoň 50 000 nebo vyšší a 10 ppm nebo nižší při produktivitě alespoň 100 000 nebo vyšší a 3 ppm nebo nižší při produktivitě 300 000

nebo vyšší. Nízký obsah zbytků katalyzátoru je rovněž důležitý v tom případě, že katalyzátor obsahuje látky obsahující chlor, jako chloridy titanu, hořčíku a/nebo hliníku, používané v tzv. Zieglerových nebo Ziegler-Natových katalyzátorech. Vysoký obsah chloru ve tvarovací pryskyřici může způsobovat důlkovou korozi a jinou korozi kovových povrchů tvarovacích zařízení. Obsah chloru 200 ppm nebo vyšší je pro průmyslovou výrobu neúnosný.

V patentu USA č. 3 989 881 je zveřejněno použití vysoce aktivního katalyzátoru pro suspenzní postup výroby polymerů ethyleny, které mají poměrně nízkou distribuci molekulových hmotností M_w/M_n , v rozmezí asi od 2,7 do 3,1. Byly učiněny pokusy použít katalyzátorů podobajících se katalyzátorům popsaným v patentu USA č. 3 989 881 při výrobě polyethylenu s úzkou distribucí molekulových hmotností polymerací samotného ethyleny nebo ve spojení s propylenem v plyné fázi postupem ve fluidním loži za použití zařízení a podmínek podobajících se zařízení a podmínkám popsaným v patentu USA číslo 4 011 382 a belgickém patentu č. 839 380. Tyto pokusy však byly neúspěšné. Aby bylo možno vyhnout se použití rozpouštědel používaných v katalytických systémech typu suspenze popsaných v patentu USA číslo 3 989 881, byly složky obsahující titan a hořčík vysušeny. Vysušená látka měla však povahu viskózní, pryskyřicovité pyroforické látky, kterou nebylo možno dobře dávkovat do reaktoru, protože nebyla volně pohyblivá. Ani když byla tato látka pro zlepšení pohyblivosti (tekutosti) smísená s kyslíčnickem křemičitým a v této formě dávkována do reaktoru, nedosáhlo se průmyslově přijatelných výsledků. Produktivita katalyzátoru byla nízká nebo byl katalyzátor pyroforický a obtížně se s ním manipulovalo nebo se polymerní produkt získal ve formě jehliček, které se obtížně uvádějí do vznosu a které mají velmi špatnou pohyblivost nebo sypkost.

V patentu USA č. 4 124 532 je zveřejněna polymerace ethyleny a propyleny za použití vysoce aktivních katalyzátorů. Tyto katalyzátory zahrnují komplexy, které mohou obsahovat hořčík a titan. Uvedené komplexy se připravují reakcí halogenidu obecného vzorce MX_2 (kde M může být hořčík) se sloučeninou obecného vzorce $M'Y$ (kde M' může být titan a Y halogen nebo organický zbytek) v elektrondonorní sloučenině.

Tyto komplexy se pak izolují buď krystalizací, odpařením rozpouštědla, nebo srážením.

Polymerace se provádí za použití těchto katalytických komplexů a alkylhlinité sloučeniny.

Patent USA č. 4 124 532 však nezveřejňuje žádnou speciální techniku ani metody přípravy katalyzátoru pro dosažení požadovaných výsledků v případě způsobu podle vynálezu, popsaných v těchto podlohách. Použití katalyzátorů popsaných v patentu USA č.

4 124 532 bez těchto speciálních metod by nevedly k průmyslovému postupu ve fluidním loži, vhodnému pro výrobu polyethylenu v průmyslovém měřítku.

Patenty USA č. 3 922 322 a 4 035 560 popisují použití několika katalyzátorů obsahujících titan a hořčík pro výrobu granulovaných polymerů ethyleny postupem v plyné fázi ve fluidním loži za tlaku pod 6,87 MPa. Použití těchto katalyzátorů při těchto způsobech má však značné nevýhody. Za použití katalyzátoru podle patentu USA číslo 3 922 322 se získají, jak je uvedeno v příkladu provedení tohoto patentu, polymery s velmi vysokým obsahem zbytků katalyzátorů, tj. asi 100 ppm Ti a více než asi 300 ppm Cl.

Kromě toho, jak je uvedeno v příkladu provedení patentu USA č. 3 922 322, se katalyzátoru používá ve formě předpolymeru a do reaktoru je nutno dávkovat velmi vysoké objemy katalytické kompozice. Příprava a používání tohoto katalyzátoru proto vyžadují použití poměrně velmi rozměrného zařízení pro výrobu, skladování a dopravu tohoto katalyzátoru.

Rovněž za použití katalyzátorů podle patentu USA č. 4 035 560 se získají polymery obsahující vysoké množství zbytků katalyzátorů a použité katalytické kompozice jsou zřejmě, jak vyplývá z typů a množství redukčních činidel použitých v těchto katalyzátorech, pyroforické.

Nyní se neočekávaně zjistilo, že lze homopolymery ethyleny s širokým rozmezím hustoty od 960 do 970 kg/m^3 a s poměrem rychlostí toku taveniny od 22 do 32, včetně mezních hodnot, které mají poměrně nízký obsah zbytků katalyzátoru, vyrobit při poměrně vysoké produktivitě, vhodné pro průmyslovou výrobu, nízkotlakým postupem v plyné fázi tak, že se ethylen homopolymeruje v přítomnosti vysoce aktivního komplexu hořčíku a titanu jako katalyzátoru, připraveného dále popsaným způsobem, za specifických podmínek aktivace organohlinitou sloučeninou a v přítomnosti inertního nosiče.

Homopolymery vyrobené za použití katalytického systému připraveného způsobem podle vynálezu mají poměr rychlostí toku taveniny (poměr indexu toku taveniny při menším a při větším zatížení), označovaný NFR, v rozmezí $22 \leq MFR \leq 32$, přednostně $25 \leq MFR \leq 30$. Poměr rychlostí toku taveniny je jiný způsob charakterizace distribuce molekulových hmotností polymeru. Hodnota poměru rychlostí toku taveniny (MFR) 22 až 32 (včetně mezních hodnot) odpovídá hodnotě M_w/M_n v rozmezí asi od 2,7 do 4,1 a hodnota MFR od 25 do 30 (včetně mezních hodnot) odpovídá poměru M_w/M_n asi 2,8 až 3,6.

Homopolymery mají hustotu v rozmezí asi od 958 asi do 972, přednostně asi od 961 asi do 968 kg/m^3 , včetně mezních hodnot.

Index toku taveniny polymerů je závislý na jeho molekulové hmotnosti. Polymery s

relativně vysokou molekulovou hmotností mají poměrně nízký index toku taveniny. Polymery ethyleny s utravysokou molekulovou hmotností mají index toku taveniny při větším zatížení (HLMI) asi 0,0 a polymery s velmi vysokou molekulovou hmotností mají index toku taveniny při větším zatížení asi 0,0 až asi 1,0 g/10 min. Takové vysokomolekulární polymery se obtížně tvarují v běžných vstřikovacích strojích a někdy je to vůbec nemožné. Polymery vyrobené za použití katalyzátoru připraveného způsobem podle vynálezu se naproti tomu v takovém zařízení snadno tvarují. Mají index toku taveniny při normálním zatížení (MI) v rozmezí od $\geq 0,0$ asi do 50, přednostně v rozmezí asi od 0,5 do 35, a při větším zatížení (HLMI) asi od 11 asi do 950 g/10 min. Index toku taveniny těchto polymerů je závislý na kombinaci reakční teploty při polymeraci, hustotě kopolymeru a poměru vodík/monomer v reakčním systému. Index toku taveniny se zvyšuje se zvyšováním polymerační teploty nebo/a se snižováním hustoty polymeru nebo/a se zvyšováním poměru vodík/monomer.

Homopolymery vyrobené za použití katalyzátorů připravených podle vynálezu obsahují ≤ 1 a obvykle $\geq 0,1$ až $\leq 0,3$ dvojných vazeb C=C na 1000 atomů uhlíku a mají obsah složek extrahovatelných cyklohexanem nižší než asi 3 % a přednostně nižší než asi 2 % hmotnostní.

Tyto homopolymery obsahují jako zbytky katalyzátoru řádově od 0 do 20 ppm Ti včetně při produktivitě 50 000 nebo vyšší, od 0 do 10 ppm Ti včetně při produktivitě 100 000 nebo vyšší a 0 až 3 ppm včetně při produktivitě 300 000 nebo vyšší. Co se týče zbytků Cl, Br nebo I, závisí obsah těchto prvků v homopolymeru na jejich obsahu v prekurso-ru. Z hodnoty poměru množství titanu k chloru, bromu nebo jodu v původním prekurso-ru lze na základě známé hodnoty produktivity, vztažené na samotný titanový zbytek, vypočítat obsah zbytků chloru, bromu nebo jodu. U mnohých z těchto homopolymerů, vyráběných pouze za použití složek katalytického systému obsahujících chlor (Cl/Ti=7), lze vypočítat obsah zbytků chloru v rozmezí od 0 do 140 ppm včetně při produktivitě 50 000 nebo vyšší, od 0 do 70 ppm včetně při produktivitě 100 000 nebo vyšší a od 0 do 21 ppm při produktivitě 300 000 nebo vyšší. Za použití katalyzátorů připravených podle vynálezu se homopolymery snadno vyrábějí při produktivitě až asi do 300 000.

Uvedené homopolymery jsou granulární látky, které mají střední velikost částic řádově asi 0,127 až asi 1,52 mm a přednostně asi 0,5 až asi 1 mm. Velikost částic je důležitá pro snadnou fluidizaci polymerních částic v reaktoru a fluidním ložem, jak je uvedeno dále. Sytná (objemová) hmotnost těchto homopolymerů je asi od 292 asi do 519 kilogramů/m³, přednostně asi od 405 asi do 519 kg/m³.

Sloučeniny používané pro přípravu vysoce

aktivního katalyzátoru, zahrnují alespoň jednu sloučeninu titanu, alespoň jednu sloučeninu hořčíku, alespoň jednu elektrondonorní sloučeninu, alespoň jednu aktivační sloučeninu a alespoň jednu inertní látku, jako nosič.

Sloučenina titanu má strukturu odpovídající obecnému vzorci



kde představuje

R C₁ až C₁₄ alifatický nebo aromatický uhlovodíkový zbytek nebo zbytek obecného vzorce



kde

R' představuje C₁ až C₁₄ alifatický nebo aromatický uhlovodíkový zbytek,

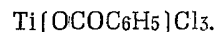
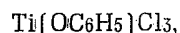
X chlor, brom, jod nebo jejich směs,

a číslo 0 nebo 1,

b číslo 2 až 4 včetně, přičemž součet

a+b má hodnotu 3 nebo 4.

Sloučenin titanu lze používat jednotlivě nebo ve směsích a zahrnují sloučeniny vzorců



Sloučenina hořčíku má strukturu odpovídající obecnému vzorci



kde

X představuje chlor, brom, jod nebo jejich směs.

Těchto sloučenin hořčíku lze používat jednotlivě nebo v kombinacích a zahrnují sloučeniny vzorců



Z hořečnatých sloučenin se obzvláště přednost dává bezvodému chloridu hořečnatému.

Při přípravě katalyzátorů používaných při způsobu podle vynálezu se používá na 1 mol sloučeniny titanu asi 0,5 až 56, přednostně asi 1 až 10 molů sloučeniny hořčíku.

Sloučeniny titanu a sloučeniny hořčíku se účelně používají ve formě, která usnadňuje

jejich rozpouštění v elektrondonorní sloučenině, jak je uvedeno dále.

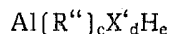
Elektrondonorní sloučeninou je organická sloučenina, která je kapalná při 25 °C a ve které jsou sloučenina titanu a sloučenina hořčíku částečně nebo úplně rozpustné. Elektrondonorní sloučeniny jsou známé buď pod tímto jménem, nebo pod jménem Lewi-sovy báze.

Pod pojmem „elektrondonorní sloučeniny“ se rozumějí takové sloučeniny jako alkylestery alifatických a aromatických karboxylových kyselin, alifatické ethery, cyklické ethery a alifatické ketony. Z těchto elektrondonorních sloučenin se dává přednost alkylesterům C₁ až C₄ nasycených alifatických karboxylových kyselin, alkylesterům C₇ až C₈ aromatických karboxylových kyselin, C₂ až C₈ a přednostně C₃ až C₄ alifatickým etherům, C₃ až C₄ cyklickým etherům a s výhodou C₄ cyklickým mono- nebo dietherům, C₃ až C₆ a s výhodou C₃ až C₄ alifatickým ketonům. Nejvýhodnějšími z těchto elektrondonorních sloučenin jsou methylformiát, ethylacetát, butylacetát, ethylether, hexylether, tetrahydrofuran, dioxan, aceton a methylisobutylketon.

Elektrondonorních sloučenin lze používat jednotlivě nebo ve směsích.

Na mol titanu se používá asi 2 až 85 a přednostně asi 3 až 10 molů elektrondonorní sloučeniny.

Aktivační sloučenina má strukturu odpovídající obecnému vzorci



kde

X' představuje chlor nebo skupinu obecného vzorce OR''' a

každý ze symbolů

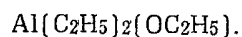
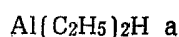
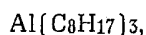
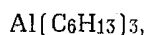
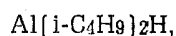
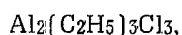
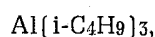
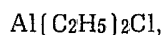
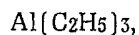
R'' a R''', které jsou stejné nebo různé, představuje C₁ až C₁₄ nasycený uhlovodíkový zbytek,

d představuje číslo 0 až 1,5,

e představuje číslo 1 nebo 0, přičemž platí, že součet

c+d+e má hodnotu 3.

Aktivačních sloučenin lze používat jednotlivě nebo v kombinacích a jako jejich příklady lze uvést látky vzorce



Při aktivaci katalyzátorů používaných podle vynálezu se používá asi 10 až 400 a přednostně asi 10 až 100 molů aktivační sloučeniny na 1 mol sloučeniny titanu.

Látky používané jako nosiče jsou pevné látky ve formě částic, které jsou inertní vůči ostatním složkám katalytické kompozice a k ostatním aktivním složkám reakčního systému. Tyto nosiče zahrnují anorganické látky, jako je kysličník křemičitý a hlinitý a molekulová síta a organické látky, jako polyolefiny, např. polyethylen. Nosičů se používá ve formě suchých prášků, které mají střední velikost částic asi 10 až 250, přednostně asi 50 až 150 μm. Tyto látky jsou přednostně rovněž porézní a mají specifický povrch alespoň 3 a přednostně alespoň 50 m²/g. Nosič má být suchý, tj. nemá obsahovat absorbovanou vodu. Sušení nosiče se provádí zahříváním na teplotu alespoň 600° Celsia. Alternativně se může nosič sušit při teplotě alespoň 200 °C a pak se na něj může působit 1 až 8 % hmotnostními jedné nebo více alkylhlinitých sloučenin, popsanych výše. Tato modifikace nosiče alkylhlinitými sloučeninami poskytuje katalytický systém se zvýšenou aktivitou a za použití takového katalytického systému mají rovněž částice výsledného polyethylenu lepší morfologii.

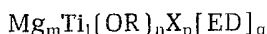
Katalyzátor se podle vynálezu připravuje tak, že se nejprve ze sloučeniny titanu, sloučeniny hořčíku a elektrondonorní sloučeniny dále uvedeným způsobem připraví prekursor, pak se prekursor uvede do styku s nosičem a aktivační sloučeninou v jednom nebo více stupních, jak je popsáno dále.

Prekursor se připraví rozpuštěním sloučeniny titanu a sloučeniny hořčíku v elektrondonorní sloučenině při teplotě asi od 20 °C asi do teploty varu elektrondonorní sloučeniny. Sloučenina titanu se může přidávat k elektrondonorní sloučenině před přidáním nebo po přidání sloučeniny hořčíku nebo současně s jejím přidáním. Rozpuštěním sloučeniny titanu a sloučeniny hořčíku se může napomáhat mícháním a v některých případech zahříváním těchto dvou sloučenin v elektrondonorní sloučenině k varu pod zpětným chladičem. Po rozpuštění sloučeniny titanu a sloučeniny hořčíku se může prekursor izolovat krystalizací nebo srážením C₅ až C₈ alifatickým nebo aromatickým uhlovodíkem, jako hexanem, isopentanem nebo benzenem.

Vykrystalovaný nebo srážený prekursor se může izolovat ve formě jemných, volně pohyblivých částic o střední velikosti asi 10 až 100 μm a objemové hmotnosti asi 292 až asi 535 kg/m³.

Při postupu ve fluidním loži se přednostně používá částic o velikosti 100 μm nebo menších. Velikost částic izolovaného prekursoru lze regulovat rychlostí krystalizace nebo srážení.

Takto připravený prekursor má složení odpovídající obecnému vzorci



kde představuje

ED elektrondonorní sloučeninu,

m číslo od 0,5 do 56, přednostně od 1,5 do 5 včetně mezních hodnot,

n číslo 0 nebo 1,

p číslo od 6 do 116, přednostně od 6 do 14, včetně mezních hodnot,

q číslo od 2 do 85, přednostně od 4 do 11, včetně mezních hodnot,

R C_1 až C_{14} alifatický nebo aromatický uhlovodíkový zbytek nebo zbytek obecného vzorce COR' , kde R' představuje C_1 až C_{14} alifatický nebo aromatický uhlovodíkový zbytek, a

X chlor, brom nebo jod nebo jejich směs.

Index u elementárního titanu (Ti) znamená arabské číslo jedna.

Polymerační aktivita úplně aktivovaného katalyzátoru je při způsobu podle vynálezu tak vysoká, že je pro účinnou regulaci reakční rychlosti nutno ředit prekursor nosičem. Ředění prekursoru lze provádět před tím, než se prekursor částečně nebo úplně aktivuje, jak je uvedeno dále, nebo současně s touto aktivací. Ředění prekursoru se provádí mechanickým mícháním nebo míšením asi 0,033 až 1 a přednostně asi 0,1 až 0,33 dílu prekursoru s 1 dílem hmotnostním nosiče.

Aby ho bylo možno použít při polymeraci, je nutno prekursor úplně nebo částečně aktivovat, tj. musí se zpracovat působením dostatečného množství aktivační sloučeniny, aby byly atomy titanu obsažené v prekursoru převedeny do aktivního stavu. Zjistilo se však, že způsob aktivace katalyzátoru je pro získání účinné látky i v přítomnosti inertního nosiče velmi důležitý. Když byly například učiněny pokusy aktivovat katalyzátor podobným způsobem, jako je způsob popsaný v patentu USA č. 3 989 881 tak, že se celé množství redukčního činidla teoreticky potřebného pro úplnou aktivaci katalyzátoru přidalo k prekursoru v suspenzi v uhlovodíku a pak se suspenze vysušila při teplotě od 20 do 80 °C (včetně mezních hodnot), aby se odstranilo rozpouštědlo a aby se umožnilo použít katalyzátoru při provozu v plynné fázi, byl získán produkt, který nebyl dostatečně aktivní v dále popsaném provozu v plynné fázi s fluidním ložem v průmyslovém měřítku.

Při přípravě užitečného katalyzátoru je potřeba provádět aktivaci tak, aby alespoň poslední stupeň aktivace probíhal v nepřítomnosti rozpouštědla, aby nebylo nutno plně aktivní katalyzátor sušit za účelem odstranění rozpouštědla. Pro dosažení tohoto cíle byly vyvinuty dva postupy.

Podle prvního postupu se prekursor úplně aktivuje mimo reaktor v nepřítomnosti rozpouštědla tak, že se prekursor mísí za su-

cha s aktivační sloučeninou. Při tomto suchém mísení se aktivační sloučeniny přednostně používá v napuštěném stavu v nosiči. Tento postup má však tu nevýhodu, že výsledný, úplně aktivovaný katalyzátor je pyroforický, když obsahuje nad 10 % hmotnostních aktivační sloučeniny.

Podle druhého postupu, kterému se dává přednost, se prekursor částečně aktivuje mimo polymerační reaktor. Tato částečná aktivace se provádí v suspenzi uhlovodíkového rozpouštědla. Výsledný produkt se pak vysuší, aby se odstranilo rozpouštědlo. Částečně aktivovaný napuštěný prekursor se uvádí do polymeračního reaktoru, ve kterém se dokončí aktivace přidáním aktivátorem, kterým může být stejná nebo jiná sloučenina.

Při výrobě katalyzátoru mísením v suchém stavu se pevný prekursor ve formě částic rovnoměrně smísí s pevnými částicemi porézního nosiče, ve kterém je absorbována aktivační sloučenina. Aktivační sloučenina se absorbuje do nosiče ze svého roztoku v uhlovodíkovém rozpouštědle tak, aby se 10 až 50 % hmotnostních aktivátoru uložilo do 90 až 50 % hmotnostních nosiče. Množství prekursoru, aktivátoru a nosiče se volí tak, aby se dosáhlo požadovaného molárního poměru Al/Ti a aby se získal výsledný katalyzátor s hmotnostním poměrem prekursoru k nosiči nižším než asi 0,50, přednostně nižším než asi 0,33. Toto množství nosiče poskytuje potřebné zředění aktivovaného katalyzátoru, umožňující požadovanou regulaci polymerační aktivity katalyzátoru v reaktoru. Když konečný katalyzátor obsahuje více než 10 % hmotnostních aktivátoru, je pyroforický. Během mísení v suchém stavu, které lze provádět při teplotě okolí (25° Celsia) nebo při nižší teplotě, se suchá směs dobře míchá, aby se zabránilo nahromadění tepla při následující aktivaci, která je způsobem exotermická. Tak se získá katalyzátor, který je plně aktivovaný a může se ho používat v polymeračním reaktoru. Má povahu volně pohyblivé (sycké) látky.

Podle druhého postupu, kterému se dává přednost, se katalyzátor aktivuje alespoň ve dvou stupních. V prvním stupni se pevný prekursor ve formě částic, zředěný nosičem, částečně aktivuje reakcí s takovým množstvím aktivační sloučeniny, aby se získal částečně aktivovaný prekursor, ve kterém je molární poměr aktivátoru k titanu asi 1 až 10:1 a přednostně asi 3 až 6:1. Tato částečná aktivace se provádí v suspenzi uhlovodíkového rozpouštědla. Výsledný produkt se pak vysuší, aby se odstranilo rozpouštědlo, při teplotě 20 až 80, přednostně 50 až 70 °C. Výsledný produkt má charakter volně pohyblivé látky ve formě částic a lze ho snadno uvádět do polymeračního reaktoru. Při této částečné aktivaci se aktivátoru může použít v absorbované formě v nosiči použitým pro zředění aktivátoru. Částečně akti-

vovaný prekursor je přednostně slabě účinný jako polymerační katalyzátor při způsobu podle vynálezu. Aby se částečně aktivovaný prekursor aktivoval pro polymeraci ethyleny, musí se do polymeračního reaktoru zavést přídavný aktivátor. Tím se aktivace prekursoru dokončí v reaktoru. Přídavná aktivační sloučenina a částečně aktivovaný prekursor se do reaktoru přednostně uvádějí oddělenými potrubími. Přídavná aktivační sloučenina se může do reaktoru vstříkovat ve formě roztoku v uhlovodíkovém rozpouštědle, jako isopentanu, hexanu nebo minerálním oleji. Tento roztok obvykle obsahuje asi 2 až 30 % hmotnostních aktivační sloučeniny. Aktivátor se může do reaktoru přidávat též v pevné formě, absorbovaný v nosiči. Nosič přitom obvykle obsahuje 10 až 50 % hmotnostních aktivátoru. Přídavná aktivační sloučenina se do reaktoru přidává v takovém množství, aby se v reaktoru dosáhlo spolu s množstvím aktivační sloučeniny a sloučeniny titanu uvedenými ve formě částečně aktivovaného prekursoru celkového molárního poměru Al/Ti asi 10 až 400 a přednostně asi 15 až 60. Přídavné množství aktivační sloučeniny zavedené do reaktoru zreaguje s částečně aktivovaným prekursorem a dokončí aktivaci sloučeniny titanu přímo v reaktoru.

Při kontinuálním postupu v plynné fázi, jako je postup prováděný ve fluidním loži popsaný dále, se do reaktoru v průběhu polymerace kontinuálně uvádějí jednotlivé oddělené dávky částečně nebo úplně aktivovaného prekursoru, popřípadě za současného uvádění oddělených dávek přídavné aktivační sloučeniny potřebné pro dokončení aktivace částečně aktivovaného prekursoru, a tak se nahrazují aktivní místa katalyzátoru, která byla v průběhu reakce spotřebována.

Polymerace se provádí tak, že se proud ethyleny uvádí v plynné fázi, například postupem ve fluidním loži popsaném dále, v podstatě v nepřítomnosti katalytických jedů, jako vlhkosti, kyslíku, kysličníku uhelnatého, kysličníku uhlíčitého a acetyleny, do styku s katalyticky účinným množstvím úplně aktivovaného prekursoru (katalyzátoru) za tlaku a teploty, které jsou dostatečné pro iniciaci polymerace.

Reakční systém s fluidním ložem, kterého lze použít při polymeraci, je ilustrován na obr. 1.

Reaktor 10 se skládá z reakční zóny 12 a ze zóny 14, snižující rychlost.

Reakční zóna 12 obsahuje lože rostoucích částic polymeru, vytvořené částice polymeru a menší množství katalyzátoru fluidizovaného kontinuálním tokem polymerizovatelných a modifikačních plynných složek, tvořených doplňovaným plynem a plynem recyklovaným do reakční zóny. Aby se fluidní lože udrželo ve fluidizovaném stavu, musí mít hmotnostní průtok plynu ložem vyšší hodnotu, než je hodnota minimálního prů-

toku vyžadovaná pro fluidizaci. Přednostně je vhodný hmotnostní průtok plynu ložem asi 1,5 až asi 10krát vyšší, s výhodou asi 3 až 6krát vyšší než minimální hmotnostní průtok plynu nutný pro fluidizaci (Gmf). Označení Gmf pro minimální hmotnostní průtok plynu nutný pro dosažení fluidizace navrhli C. Y. Wen a Y. H. Yu, „Mechanics of Fluidization“, Chemical Engineering Progress Symposium Series, svazek 62, str. 100 až 111 (1966).

Je důležité, aby lože vždycky obsahovalo částice, které by zabraňovaly vzniku „horkých míst“, a které by zachycovaly a distribuovaly práškovitý katalyzátor v reakční zóně. Při zahájení provozu se do reakční zóny obvykle předloží jako základ polymerní částice, před tím, než se začne uvádět proud plynu. Tyto částice mohou být identické se vznikajícím polymerem nebo mohou být odlišné. Když jsou odlišné, odtahují se s částicemi vzniklého polymeru jako přední produkt. Nakonec fluidizované lože částic požadovaného polymeru vytlačí startovací lože.

Částečně nebo úplně aktivovaný prekursor (katalyzátor) používaný ve fluidním loži se přednostně skladuje v pohotovostním zásobníku 32 pod atmosférou inertního plynu, jako dusíku nebo argonu.

Fluidizace se dosahuje vysokou rychlostí plynného recyklu uváděného do lože a skrz lože, která je typicky řádově asi 50× vyšší než rychlost doplňovaného plynu. Fluidní lože obvykle vypadá jako hustá hmota pohybivých částic proudících ve volném víru vzniklém průchodem plynu ložem. Tlaková ztráta v loži je rovná nebo poněkud vyšší než hmotnost lože dělená průřezem lože, je tedy závislá na geometrii reaktoru.

Doplňovaný plyn se uvádí do lože stejnou rychlostí, jako je rychlost odtahování částic polymerního produktu. Složení doplňovaného plynu se určuje pomocí analyzátoru 16 umístěného nad ložem. Analyzátor plynu určuje úbytek složek v plynu, který se recykluje, a podle toho se příslušným způsobem nastavuje složení doplňovaného plynu, aby se v reakční zóně udrželo složení plyné směsi v podstatě v ustáleném stavu.

Aby se zaručila úplná fluidizace, uvádí se do reaktoru recyklovaný plyn a popřípadě též část doplňovaného plynu příívodem 18 pod ložem. Nad příívodem 18 je umístěna deska 20 rozdělující plyn, která napomáhá fluidizaci lože.

Část plynného proudu, která nezreaguje v loži, tvoří recyklovaný plyn, který se odvádí z polymerační zóny přednostně tak, že se vede přes zónu 14, umístěnou nad ložem, ve které dochází ke snížení rychlosti a k vypadnutí stržených částic zpět do lože. Oddělení částic se může napomoci zapojením cyklónu 22, který může být buď součástí zóny 14, snižující rychlost, nebo může být vně této zóny. Když je to zapotřebí, může se pak

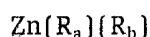
recyklovaný plyn vést přes filtr **24**, který je upraven tak, aby se v něm oddělovaly malé částice v případě vysokých rychlostí toku, a aby se tak zabránilo ukládání prachu na povrchu sloužícím k přenosu tepla a na listech kompresoru.

Recyklovaný plyn se pak stlačuje v kompresoru **25** a vede tepelným výměníkem **26**, kde se před vrácením do lože zbavuje reakčního tepla. Tím, že se konstantně odvádí reakční teplo, nedochází v horní části lože k žádnému patrnému teplotnímu gradientu. Teplotní gradient existuje ve spodních 152 až 304 nm lože, mezi teplotou vstupujícího plynu a teplotou zbytku lože. Bylo pozorováno, že lože téměř okamžitě přizpůsobuje teplotu recyklovaného plynu nad touto 152 až 304 nm zónou lože na hodnotu teploty lože, takže je za podmínek ustáleného stavu teplota lože v podstatě konstantní. Recyklovaný plyn se do dna reaktoru uvádí přívozem **18** a do fluidního lože rozdělovací deskou **20**. Kompresor **25** může být rovněž umístěn před výměníkem tepla **26** ve směru toku.

Rozdělovací deska **20** hraje při provozu reaktoru důležitou úlohu. Fluidní lože obsahuje jak rostoucí a vzniklé částice polymeru, tak částice katalyzátoru. Poněvadž polymerní částice jsou horké a možná aktivní, musí se zabránit jejich usazení, neboť kdyby došlo k vytvoření jakékoli klidné hmoty, mohl by aktivní katalyzátor obsažený v těchto částicích způsobit pokračování reakce a vlivem vzniklého tepla by se částice roztavily. Je proto důležité, aby se ložem nechal procházet recyklovaný plyn rychlostí dostačující k fluidizaci částic ve spodku lože. Spodek lože je tvořen rozdělovací deskou **20**, a touto deskou může být síto, deska se šterbinami, perforovaná deska, deska s kloboučky (analogickými jako u pater destilační kolony) apod. Všechny části desky mohou být stacionární, nebo může být deska pohyblivého typu, jako je deska popsána v patentu USA č. 3 298 792. Ať už je konstrukční uspořádání desky jakékoli, musí deska rozptylovat recyklovaný plyn mezi částicemi u dna lože a udržovat je ve fluidizovaném stavu. Úkolem desky je rovněž podpírat klidné lože částic pryskyřice, když není reaktor v provozu. Pohyblivých částí desky se může použít k vytlačení polymerních částic zachycených na desce nebo v ní.

Jako přenášedle řetězce se při polymeraci podle vynálezu může použít vodík. Molární poměr vodík/ethylen, kterého se může použít, leží v rozmezí asi od 0 asi do 2,0 molů vodíku na mol ethyleny v plynném proudu.

Jako činitel pro regulaci molekulové hmotnosti, tj. jako přenášedle řetězce se může spolu s katalyzátory připravenými podle vynálezu kromě vodíku používat též sloučenin obecného vzorce



kde

R_a a R_b jsou stejné nebo různé C_1 až C_{14} alifatické nebo aromatické uhlovodíkové zbytky.

Tím se dosáhne dalšího zvýšení hodnot indexu toku taveniny vyrobených kopolymerů. Do plynného proudu uváděného do reaktoru se může přidávat asi 0 až 50 a přednostně asi 20 až 30 molů sloučeniny zinku (počítáno jako Zn) na mol sloučeniny titanu (počítáno jako Ti). Sloučenina zinku se může do reaktoru uvádět přednostně ve formě zředěného roztoku (o koncentraci 2 až 30 % hmotnostních) v uhlovodíkovém rozpouštědle nebo v absorbované formě v pevném ředidle, jako je kysličník křemičitý, shora popsaného typu, a to v množství asi od 10 do 50 % hmotnostních. Tyto látky bývají pyroforické. Sloučeniny zinku se mohou přidávat samotné nebo popřípadě spolu s přísádkou aktivátoru, který se má uvádět do reaktoru. Tyto sloučeniny se uvádějí do nejteplejší části systému recyklovaného plynu z dávkovače, který není zakreslen a který může sousedit s dávkovacím zařízením **27**.

V plynném proudu může být též přítomen jakýkoli plyn, který je inertní vůči katalyzátorům a reakčním složkám. Aktivační sloučenina se přednostně přidává do systému plynového recyklu v jeho nejteplejší části. Přednostně se proto aktivátor zavádí do potrubí s recyklem ve směru po proudu za výměníkem tepla, jako například ze zásobníku **27** potrubím **27A**.

Reaktor s fluidním ložem musí pracovat při teplotě nižší, než je teplota spékání polymerních částic. Aby se zabránilo spékání částic, je nutné, aby byla pracovní teplota pod teplotou spékání. Při výrobě homopolymerů ethyleny způsobem podle vynálezu se přednostně pracuje při teplotě asi 30 až asi 115 °C. Teploty asi od 90 do 105 °C se používá pro výrobu produktů s hustotou asi 961 až 968 kg/m³.

Reaktor s fluidním ložem pracuje za tlaku až asi do 6,87 MPa, přednostně za tlaku přibližně od 1,03 do 2,40 MPa, přičemž když se pracuje za vyšších tlaků v tomto rozmezí, usnadňuje se přenos tepla, poněvadž zvýšení tlaku má za následek zvýšení jednotkové objemové tepelné kapacity plynu.

Částečně nebo úplně aktivovaný prekurzor se injektuje do lože rychlostí, která je stejná jako rychlost, kterou se spotřebovává, přívozem **30** umístěným nad rozdělovací deskou **20**. Důležitým rysem vynálezu je, že se katalyzátor injektuje v místě nad rozdělovací deskou. Poněvadž jsou katalyzátory používané podle vynálezu vysoce aktivní, mohlo by mít injektování do prostoru pod rozdělovací deskou za následek zahájení polymerace v tomto místě, což by mohlo nakonec vést až k ucpání rozdělovací desky. Injektování katalyzátoru do vířivého lože naopak napomáhá rozdělení katalyzátoru v lo-

ží a zabraňuje tvorbě míst s vysokou koncentrací katalyzátoru, která by mohla vést ke vzniku horkých míst.

Pro zavádění částečně nebo úplně redukováného prekursoru a případné aktivační sloučeniny do lože se používá plyn, který je inertní vůči katalyzátoru, jako dusíku nebo argonu.

Produktivita lože se reguluje rychlostí injektování katalyzátoru. Produktivita lože se může jednoduše zvýšit zvýšením rychlosti injektování katalyzátoru a snížit snížením rychlosti injektování katalyzátoru.

Poněvadž jakákoli změna v rychlosti injektování katalyzátoru má za následek změnu v rychlosti vývoje reakčního tepla, upravuje se teplota recyklovaného plynu nahoru nebo dolů, aby se přizpůsobila rychlosti vývoje tepla. Tím se zajistí udržování v podstatě konstantní teploty v loži. Jak fluidizované lože, tak systém chlazení recyklovaného plynu musí být samozřejmě vybaveny příslušnými přístroji, pro detekci změn teploty v loži a v chladicím systému, aby mohla obsluha provést vhodnou úpravu teploty recyklovaného plynu.

Za určité kombinace provozních podmínek se fluidizované lože udržuje v podstatě ve stejné výšce tím, že se část lože odtahuje jako produkt stejnou rychlostí, jako je rychlost tvorby částic polymerního produktu. Vzhledem k tomu, že rychlost vývoje tepla je přímo úměrná tvorbě produktu, je pro rychlost tvorby částic polymeru při konstantní rychlosti plynu určující měření vzrůstu teploty plynu podél reaktoru (tj. teplotního rozdílu mezi teplotou vstupujícího plynu a teplotou odcházejícího plynu).

Částice polymerního produktu se odebírají přednostně kontinuálně vedením **34** nebo v blízkosti rozdělovací desky **29**. Částice se odebírají ve formě suspenze s částí plynného proudu, který se odvětrává před usazením částic, aby se zabránilo další polymeraci a spékání před tím, než částice dosáhnou zóny, kde se shromažďují. Suspenzního plynu lze, jak již bylo uvedeno, rovněž použít k převádění produktu z jednoho reaktoru do druhého.

Částice polymerního produktu se účelně a přednostně odebírají pomocí dvou postupně pracujících, časově nastavených ventilů **36** a **38**, mezi kterými je upravena oddělovací zóna **40**. Když je ventil **38** uzavřen, je ventil **36** otevřen, takže propouští směs plynu a produktu do zóny **40**. Pak se ventil **38** otevře, aby se produkt převedl do vnější izolační zóny. Ventil **38** se pak uzavře a je uzavřen až do okamžiku následujícího odebrání produktu.

Konečně je reaktor s fluidním ložem vybaven odvětrávacím systémem, který umožňuje odvětrání lože při zahajování a při končení provozu. Reaktor nevyžaduje použití žádných míchacích zařízení nebo/a zařízení k oškrabávání stěn.

Nosičový katalytický systém podle vyná-

lezu poskytuje ve fluidizovaném loži produkt se střední velikostí částic, přibližně 0,13 až 1,52 mm, přednostně přibližně mezi 0,51 až 1,0 mm, přičemž zbytky nosičového katalyzátoru v polymeru jsou neobvykle malé.

Zaváděný proud plynného monomeru, popřípadě s inertními plynnými ředidly, se do reaktoru uvádí takovou rychlostí, aby se dosáhlo výtěžku vztaženého na prostor a čas asi 32,4 až asi 162,2 kg/h/m³ objemu lože.

Pod pojmem „surová pryskyřice nebo polymer“ se zde rozumí polymer v granulované formě, jak se získá z polymeračního reaktoru.

Následující příklady slouží k bližší ilustraci vynálezu, v žádném směru však rozsah vynálezu neomezuje.

Vlastnosti polymerů vyrobených v příkladech se stanovují těmito zkušebními metodami:

Hustota

Vyrobí se zkušební destička, a ta se 1 hodinu temperuje na 120 °C, aby se přiblížila stavu rovnovážné krystalinity. Měření hustoty se pak provádí v koloně s gradientem hustoty.

Index toku taveniny (MI)

ASTM D-1238-Condition E, měření se provádí při 190 °C, údaje v g za 10 minut.

Rychlost toku (index toku taveniny při větším zatížení) (HIMI)

ASTM D-1238-Condition F, měření se provádí za použití 10násobného zatížení než při měření indexu toku taveniny.

Poměr rychlostí toku = $\frac{\text{rychlost toku}}{\text{index toku taveniny}}$

Produktivita

Vzorek pryskyřičného produktu se zpopelní a stanoví se hmotnostní % popela, poněvadž popel je v podstatě tvořen katalyzátorem. Produktivita je tedy udána v kg polymeru vyrobeného na kg celkem spotřebovaného katalyzátoru. Množství titanu, hořčíku a chloru v popelu se určí elementární analýzou.

Látky extrahovatelné cyklohexanem

Vzorek pryskyřice se extrahuje vroucím cyklohexanem za atmosférického tlaku po dobu alespoň 18 hodin.

Objemová hmotnost

Pryskyřice se nasype pomocí nálevky s průměrem stonku 9,5 mm do 100 ml odměrného válce až po rysku 100 ml. Během plně-

ní válce se válcem netřepe. Hmotnostní rozdíl se zjistí vážením.

Distribuce molekulových hmotností ($\overline{Mw}/\overline{Mn}$)

Stanovuje se gelovou chromatografií na Styrogelu se sekvencí velikosti pórů 10^6 , 10^5 , 10^4 , 10^3 , 6 nm. Jako rozpouštědla se používá o-dichlorbenzenu při 135 °C. Detekce se provádí infračerveným zářením při 3,45 μm .

Nenasycenost

Měření se provádí pomocí infračerveného spektrofotometru (Perkin Elmer Model 21). Z pryskyřice se vyrobí výlisky o tloušťce 0,635 mm, které slouží jako zkušební vzorky. Absorbance se měří při 10,35 μm v případě transvinylidenové nenasyčenosti, při 11,0 μm v případě terminální vinylové nenasyčenosti a při 11,25 μm v případě vinylidenové nenasyčenosti v bočních řetězcích. Absorbance na 1 mm tloušťky výlisku je přímo úměrná násobku koncentrace nenasyčenosti a absorbtivity. Hodnoty absorbtivity jsou převzaty z literatury [R. J. de Kock, a další, J. Polymer Science, Part B, 2, 339 (1964)].

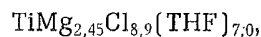
Příklad I

Příprava prekursoru

V pětilitrové baňce, vybavené mechanickým míchadlem, se smísí 16,0 g (0,168 molu) bezvodého chloridu hořečnatého pod dusíkem s 850 ml čistého tetrahydrofuranu. Směs se míchá při teplotě místnosti (asi 25 °C) a přikape se 13,05 g (0,069 molu) chloridu titaničitého. Po skončení přidávání se obsah baňky 1/2 hodiny až 1 hodinu vaří pod zpětným chladičem, aby se pevné látky rozpustily. Systém se ochladí na teplotu místnosti a pak se během 1/4 hodiny pomalu přidají 3 litry čistého n-hexanu. Vysráží se žlutá pevná látka. Supernatant se dekantuje a pevná látka se promyje třikrát jedním litrem n-hexanu. Pak se pevné látky odfiltrují a vysuší v rotačním odpařováku při 40 až 60 °C. Získá se 55 g pevného prekursoru.

Prekursor se může v tomto okamžiku analyzovat na obsah hořčíku a titanu, poněvadž určité množství sloučeniny hořčíku nebo/a titanu se mohlo ztratit při izolaci prekursoru. Empirické vzorce, kterých se zde používá pro charakterizaci složení prekursoru, jsou odvozeny za toho předpokladu, že hořčík a titan stále existují ve formě sloučenin, které byly původně přidány k elektrondonorní sloučenině, a že zbývající hmotnost prekursoru tvoří elektrondonorní sloučenina.

Analýzou pevné látky se zjistí složení Mg: 6,1 %, Ti: 4,9 %, což odpovídá vzorci



kde

THF představuje tetrahydrofuran.

Příklad II

Aktivační postupy

Postup A

Tento aktivací postup zahrnuje několika-stupňovou aktivaci prekursoru. Aktivace se při tomto postupu provádí tak, že se prekursor před uvedením do polymeračního reaktoru aktivuje jen částečně a dokončení aktivace se provede v reaktoru.

Do mísicí nádoby nebo bubnu se umístí požadovaná navážka suchého inertního nosiče. V příkladech, které jsou zde popisovány, se jako nosiče používá asi 500 g kysličníku křemičitého a asi 1000 g polyethylenového nosiče. Inertní nosič se pak smísí s dostatečným množstvím bezvodého alifatického uhlovodíkového ředidla, jako isopentanu, aby vznikla suspenze. Obvykle je nutno použít asi 4 až 7 ml ředidla na 1 g inertního nosiče. Požadovaná hmotnost prekursoru se pak umístí do mísicí nádoby a důkladně se smísí se suspenzí. V příkladech, které jsou zde uvedeny, se pro výrobu katalyzátorů používá asi 80 až 135 g prekursoru, které obsahují $1 \pm 0,1$ mmolu titanu na gram prekursoru.

K obsahu mísicí nádoby se přidá požadované množství aktivátoru potřebné pro částečnou aktivaci prekursoru. Používá se takového množství aktivátoru, aby byl poměr Al/Ti v částečně redukovaném prekursoru až 10:1 a přednostně 3 až 6:1. Aktivátor se přidává do mísicího bubnu ve formě roztoku obsahujícího asi 20 % hmotnostních aktivátoru (v těchto příkladech triethylhlíníku) v inertním alifatickém uhlovodíkovém rozpouštědle (v těchto příkladech hexanu). Aktivace se provede důkladným promísením a uvedením aktivátoru ve styk s prekursorem. Všechny shora popsané operace se provádějí při teplotě místnosti a za atmosférického tlaku pod inertní atmosférou.

Výsledná suspenze se vysuší proudem suchého inertního plynu, jako dusíku nebo argonu, za atmosférického tlaku a při teplotě do 60 °C, aby se odstranilo uhlovodíkové ředidlo. To si vyžádá obvykle asi 3 až 5 hodin. Látka má podobu volně pohyblivého práškovitého materiálu, tvořeného jednotnou směsí aktivovaného prekursoru s inertním nosičem. Vysušený produkt se skladuje pod inertním plynem.

Když se do polymeračního reaktoru uvádí přídavný aktivátor podle postupu A za účelem dokončení aktivace prekursoru, může se tento aktivátor nejprve absorbovat v inertním nosiči, jako je silikagel nebo polyethylen, nejvýhodněji se však aktivátor do reaktoru zavádí ve formě zředěného roztoku.

ku v uhlovodíkovém rozpouštědle, jako isopentanu.

Když se má aktivátor absorbovat v silikagelovém nosiči, obě látky se spolu mísí v nádobě obsahující asi 4 ml isopentanu na gram nosiče. Výsledná suspenze se pak suší asi 3 až 5 hodin proudem dusíku za atmosférického tlaku při teplotě $95 \pm 10^\circ\text{C}$, aby se odstranilo uhlovodíkové ředidlo.

Když se aktivátor vstříkne do polymeračního systému ve formě zředěného roztoku, přednostně se používá koncentrace asi 5 až 10 % hmotnostních.

Bez ohledu na způsob zavádění aktivátoru do polymeračního reaktoru za účelem dokončení aktivace prekursoru se aktivátoru používá v takovém množství, aby se poměr Al/Ti v polymeračním reaktoru udržel na hodnotě od 10 do 400:1 a přednostně od 10 do 100:1, včetně mezních hodnot.

Před použitím se kysličník křemičitý suší alespoň 4 hodiny při alespoň 200°C .

Postup B

Při tomto postupu se úplná aktivace prekursoru provádí tak, že se prekursor uvádí během mísení do styku s aktivátorem absorbovaným v inertním nosiči.

Aktivátor se absorbuje v inertním nosiči tak, že se suspenduje spolu s nosičem v inertním uhlovodíkovém rozpouštědle a pak se suspenze vysuší, aby se odstranilo rozpouštědlo. Získaná směs obsahuje asi 10 až 50 % hmotnostních aktivátoru. Postupuje se tedy takto: 500 g kysličníku křemičitého (předem sušeného 4 hodiny při 800°C) se předloží do mísicí nádoby. Pak se do mísicí nádoby přidá požadované množství aktivátoru ve formě 20% (hmotnostně) roztoku v uhlovodíkovém rozpouštědle, jako hexanu, a směs se smísí, suspenduje s inertním nosičem při teplotě místnosti a za atmosférického tlaku. Pak se rozpouštědlo odpaří sušením vzniklé suspenze při $65 \pm 10^\circ\text{C}$ po dobu asi 3 až 5 hodin za atmosférického tlaku proudem suchého inertního plynu, jako dusíku. Vysušená směs má formu sypkých částic, které mají stejný rozměr jako částice použitého nosiče.

Do mísicí nádoby se předloží asi 500 g vysušeného kysličníku křemičitého, na kterém je nanesen aktivátor (v hmotnostním

poměru 50/50) a přidá se požadovaná navážka prekursoru (80 až 135 g). Látky se důkladně mísí 1 až 3 hodiny při teplotě místnosti a atmosférickém tlaku pod suchým inertním plynem, jako dusíkem nebo argonem. Výsledná směs má podobu fyzikální směsi sypkých částic, které mají velikost řádově 10 až $150\ \mu\text{m}$. Během mísení přichází aktivátor na nosiči do styku s prekursorem a úplně ho aktivuje. Během exotermické reakce, ke které dochází, by teplota katalyzátoru neměla překročit 50°C , aby se zabránilo jakékoliv deaktivaci katalyzátoru. Výsledný aktivovaný katalyzátor má poměr Al/Ti asi 10 až 50 a pokud obsahuje více než 10 % hmotnostních aktivátoru, může být pyroforický. Před uváděním do reaktoru se skladuje pod suchým inertním plynem, jako dusíkem nebo argonem.

Příklady 1 až 3

V každém z těchto tří příkladů se ethylen homopolymeruje za použití katalyzátoru popsaného shora a aktivovaného aktivacním postupem A. Prekursor zředěný kysličníkem křemičitým obsahuje $18,4 \pm 1\%$ hmotnostní prekursoru. V každém případě má částečně aktivovaný prekursor molární poměr Al/Ti $4,52 \pm 0,03$. Dokončení aktivace prekursoru v polymeračním reaktoru se provádí triethylhliníkem absorbovaným v kysličníku křemičitým (hmotnostní poměr obou látek ve směsi je 50/50) tak, aby se v reaktoru získal úplně aktivovaný katalyzátor s molárním poměrem Al/Ti 30.

Každá z polymeračních reakcí se provádí kontinuálně po dobu alespoň 1 hodiny od ustavení rovnováhy za tlaku 2,06 MPa při rychlosti plynu odpovídající asi trojnásobku hodnoty Gmf a prostorové rychlosti výtěžku 48,7 až $97,3\ \text{kg/m}^2/\text{h}$. Používá se shora popsaného reakčního systému, znázorněného na obrázku. Jeho spodní část je vysoká 3,05 m a její vnitřní průměr je 0,343 m. Horní část je vysoká 4,88 m a její vnitřní průměr je 0,597 m.

V tabulce I je uveden molární poměr H₂/ethylen, obsah ethylenu v reaktoru v objemových % a polymerační teplota v příkladech 1 a 3 a různé vlastnosti granulovaných surových pryskyřic vyrobených v těchto příkladech.

TABULKA I

Reakční podmínky a vlastnosti pryskyřic v příkladech 1 až 3

Příklad	1	2	3
Pracovní podmínky			
molární poměr Hz/C_2	0,201	0,411	0,418
teplota [$^{\circ}\text{C}$]	90	110	104
obsah ethylenu v reaktoru [% obj.]	74,8	53,8	58,6
produktivita katalyzátoru [kg pryskyřice/kg Ti]	210 000	74 000	142 000
Vlastnosti pryskyřice			
Hustota [kg/m^3]	962,6	970,8	970,1
Index toku taveniny [g/10 min]	0,63	14,6	7,38
Poměr rychlostí toku taveniny	29,2	27,0	27,9
Obsah látek extrahovatelných cyklohexanem [%]	0,16	0,74	0,43
Obsah popela [% hmotnostní]	0,054	0,196	0,068
Obsah Ti [ppm]	4,8	13,5	7,0
Obsah Cl [ppm] (odhadem)	32	89	46
Obsah Cl [ppm] (analýzou)	—	53—62	39—45
Objemová hmotnost [kg/m^3]	293,6	425,0	405,5
Střední velikost částic [mm]	0,93	0,49	0,65
Obsah prachovitých podílů (<100 mesh) [% hmotnostní]	7,9	20,0	5,0

Příklady 4 až 16

V každém z těchto 13 příkladů se ethylen homopolymeruje za použití katalyzátoru připraveného shora uvedeným způsobem a aktivovaného aktivacním postupem A. Částečně aktivovaný prekursor má v každém případě molární poměr Al/Ti $4,71 \pm 0,01$. Dokončení aktivace prekursoru se provádí v polymeračním reaktoru pomocí triethylhliníku ve formě roztoku v isopentanu o koncentraci 2,6 až 5 % hmotnostních. Používá se takových množství, aby se dosáhlo molárního poměru Al/Ti 13 až 62.

Každá z reakcí se provádí stejným způsobem jako v příkladech 1 až 3. Tabulka II

uvedená dále uvádí pro příklady 4 až 16 pracovní podmínky rovněž uvedené v tabulce I, molární poměr Al/Ti udržovaný v reaktoru a obsah prekursoru ve směsi prekursor/kysličník křemičitý, zředěné kysličníkem křemičitým. V tabulce III jsou uvedeny různé vlastnosti polymerů vyrobených v příkladech 4 až 16.

V příkladech 5, 6 a 9 se do reaktoru uvádí diethylzinek ve formě roztoku v isopentanu o koncentraci 2,6 % hmotnostního, v takovém množství, aby se poměr Zn/Ti v reaktoru udržel na hodnotě 30. V těchto příkladech se rovněž aktivátor do reaktoru přidává ve formě roztoku v isopentanu o koncentraci 2,6 % hmotnostních.

TABULKA II

Reakční podmínky v příkladech 4 až 16

Příklad	Obsah prekursoru [% hmotnostní]	Molární poměr Al/Ti v reaktoru	Teplota [$^{\circ}\text{C}$]	Obsah ethylenu v reaktoru [% obj.]	Molární poměr Hz/C_2	Produktivita katalyzátoru [kg pryskyřice/kg titanu]
4	17,7	30	100	62,9	0,421	333 000
5	17,7	30	110	71,9	0,263	333 000
6	18,2	24,1	100	69,3	0,198	200 000
7	18,0	12,7	110	63,0	0,226	143 000
8	18,8	22,1	99,9	57,2	0,405	125 000
9	17,0	51,0	104	55,5	0,400	105 000
10	17,0	48,0	104	54,9	0,390	91 000
11	17,4	62,3	104	52,5	0,393	480 000
12	17,2	43,7	104	55,9	0,400	100 000
13	17,2	23,4	104	54,7	0,403	83 000
14	17,6	38,1	104	58,6	0,399	77 000
15	17,5	46,9	104	55,2	0,390	125 000
16	17,5	49,9	104	57,2	0,406	105 000

TABULKA III

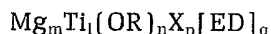
Vlastnosti polymerů vyrobených v příkladech 4 až 16

Příklad	Hustota	Index toku taveniny [g/10 min]	Poměr rychlosti toku	Obsah popela [% hmot- nostní]	Obsah Ti [ppm]	Objemová hmotnost [kg/m ³]	Střední velikost částic [mm]
4	969,3	9,0	28,4	0,073	3,0	384,4	0,79
5	969,1	7,57	28,0	0,054	3,0	374,7	0,78
6	965,6	1,74	26,2	0,019	5,0	343,9	1,02
7	963,5	3,08	25,1	0,074	7,0	381,2	0,83
8	970,1	9,93	27,4	0,106	8,0	343,9	0,79
9	970,6	6,47	27,8	0,100	9,5	384,4	0,54
10	970,1	7,33	25,6	0,090	11,0	394,1	0,53
11	970,6	8,12	27,7	0,110	12,5	353,6	0,57
12	969,9	8,37	26,9	0,080	10,0	353,6	0,61
13	970,8	7,28	27,7	0,125	12,0	363,3	0,66
14	970,9	9,33	27,7	0,100	13,0	384,4	0,62
15	970,7	7,33	27,4	0,117	8	272,5	0,46
16	971,6	10,03	28,4	0,105	9,5	374,7	0,58

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy katalytického systému, vyznačený tím, že se

A) připraví prekursor obecného vzorce



kde představuje

ED elektrondonorní sloučeninu,

m číslo od 0,5 do 56, včetně mezních hodnot,

n číslo 0 nebo 1,

p číslo od 6 do 116, včetně mezních hodnot,

q číslo od 2 do 85, včetně mezních hodnot,

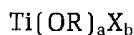
R C₁ až C₁₄ alifatický nebo aromatický uhlovodíkový zbytek nebo zbytek obecného vzorce COR', kde R' představuje C₁ až C₁₄ alifatický nebo aromatický uhlovodíkový zbytek, a

X cnlor, brom nebo jod nebo jejich směs, tak, že se rozpustí alespoň jedna sloučenina hořčíku a alespoň jedna sloučenina titanu alespoň v jedné elektrondonorní sloučenině za vzniku roztoku prekursoru v elektrondonorní sloučenině a pak se prekursor izoluje z tohoto roztoku, přičemž jako sloučeniny hořčíku se používá sloučeniny obecného vzorce



kde

X má shora uvedený význam jako sloučeniny titanu se používá sloučeniny obecného vzorce



kde

a je číslo 0 nebo 1 a

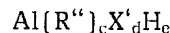
b je číslo 2 až 4 včetně, přičemž součet

a + b má hodnotu 3 nebo 4 a

R a X mají shora uvedený význam, a jako elektrondonorní sloučeniny se používá kapalné organické sloučeniny, ve které je uvedena sloučenina hořčíku a sloučenina titanu rozpustná, zvolené ze skupiny zahrnující alkylestery alifatických a aromatických karboxylových kyselin, alifatické ethery, cyklické ethery a alifatické ketony, přičemž sloučeniny hořčíku, sloučeniny titanu a elektrondonorní sloučeniny se používá v takových množstvích, aby to vyhovovalo významu symbolů m, n, p a q, pak se

B) prekursor zředí 1 až 10 díly hmotnostními na díl hmotnostní prekursoru alespoň jednoho inertního nosiče, pak se

C) zředěný prekursor částečně nebo úplně aktivuje až 400 moly aktivátoru na mol titanu v prekursoru, přičemž jako aktivace sloučeniny se použije sloučeniny obecného vzorce



kde

X' představuje chlor nebo skupinu obecného vzorce OR''' a každý ze symbolů

R'' a R''', které jsou stejné nebo různé, představuje C₁ až C₁₄ nasycený uhlovodíkový zbytek,

d představuje číslo 0 až 1,5,

e představuje číslo 1 nebo 0, přičemž platí, že součet

c+d+e má hodnotu 3, přičemž částečná aktivace se provádí méně než 10 moly aktivátoru a úplná aktivace se provádí 10 až 400 moly aktivátoru.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že se úplná aktivace provádí v polymerační zóně 10 až 400 moly aktivace sloučeniny.

3. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že se úplná aktivace provádí tak, aby vznikl pevný suchý katalytický systém před dáv-

kováním tohoto systému do polymeračního reaktoru.

1 list výkresů

