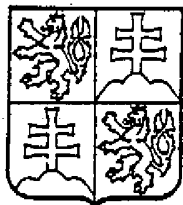


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(21) 04016-91.X

(13) A3

(22) 23.12.91

(32) 17.09.84

(31) 84/8414323

(33) FR

(40) 17.06.92

5(51) C 08 F 10/02,
2/34,
4/02,
4/22

(71) BP Chemicals Limited, London, GB

(72) Bailly Jean-Claude Andre, Martigues, FR
Speakman John Gabriel, Martigues, FR

(54) Způsob polymerace ethylenu nebo jeho kopolymerace s alfa-olefiny ve fluidním loži v přítomnosti katalyzátoru na bázi chromu

(57) Způsob polymerace ethylenu nebo kopolymerace ethylenu a alespoň jednoho dalšího alfa-olefinu v plynné fázi v reaktoru s fluidním ložem v přítomnosti katalyzátoru, obsahujícího sloučeniny chromu ve spojení s granulovaným nosičem na bázi žáruvzdorného oxidu, aktivovaného působením tepla, spočívá v tom, že se katalyzátor používá ve formě aktivních částic prepolymeru, získaných uvedením katalyzátoru do styku s ethylenem samotným nebo ve směsi s alespoň jedním vyšším alfa-olefinem -5-takovým způsobem, že prepolymer obsahuje $4 \cdot 10^{-5}$ až 3 miligramatomy chromu v katalyzátoru na gram.

PŘÍL.	ÚŘAD PRO VYNÁLEZY A OBJEVY	0 1 7 0 4 3
		2 7 III 9 2

- 1 -

Způsob polymerace ethylenu nebo jeho kopolymerace s alfa-olefiny ve fluidním loži v přítomnosti katalyzátoru na bázi chromu

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu polymerace ethylenu nebo kopolymerace ethylenu nebo alfa-olefinu v plynné fázi s pomocí katalyzátoru, obsahujícího oxid chromu ve spojení s granulovaným nosičem, obsahujícím žáruvzdorný oxid, aktivovaného působením tepla, například katalyzátoru typu "Phillips".

Dosavadní stav techniky

Je již známo, že ethylen je možno polymerovat samotný nebo ve směsi s alfa-olefiny v přítomnosti katalyzátoru, obsahujícího sloučeninu oxidu chromitého ve spojení s granulovaným nosičem, obsahujícím žáruvzdorný oxid, aktivovaného působením tepla. Tyto katalyzátory, používané při polymeraci alfa-olefinů a zejména ethylenu, jsou popsány v četných patentech, například v GB 790195 a GB 804641.

Je rovněž známo, že takové katalyzátory musejí výhodně obsahovat alespoň jednu sloučeninu chromu ve valenci rovné 6 v takovém množství, aby uvedený katalyzátor obsahoval alespoň 0,05 % hmotnostních chromu. Bylo však zjištěno, že polymeraci alfa-olefinů je možno také za dobrých podmínek provádět s pomocí sloučenin chromu v různém mocenství, většinou nižším než 6, získávaných například redukcí chromových sloučenin před zahájením polymerace a/nebo během ní samotné.

Je známo, že tyto katalyzátory je možno připravovat nánášením sloučeniny chromu, jako je oxid chromu nebo sloučenina chromu, kterou je možno kalcinací převést na oxid chromu, na granulovaný nosič obsahující žáruvzdorný oxid, s následující aktivací působením tepla při teplotě alespoň 250 °C a

a nanejvýš rovné teplotě, při níž se granulovaný nosič začíná spékat, tak, aby na konci tepelného působení byla sloučenina chromu alespoň zčásti v šestimocném stavu. Existují dále čet-
né metody modifikace těchto katalyzátorů, zejména zaváděním titanu, fluoru nebo organokovových sloučenin.

Je dále známo, že je možno polymerovat alfa-olefiny v plynné fázi v přítomnosti těchto katalyzátorů, zejména za tlaku nižšího než 4 MPa a v reaktoru s fluidním ložem, kde se vznikající polymer udržuje ve fluidním stavu pomocí vzestupného proudu, obsahujícího plynnou směs, tvořenou v zásadě ethylenem a popřípadě alfa-olefiny, k jejichž polymeraci dochází. Plynná směs, opouštějící reaktor, se před recyklováním do reaktoru obvykle ochladí a přidává se k ní další množství ethylenu a popřípadě alfa-olefinů, odpovídající spotřebovanému množství. Rychlost fluidizace v reaktoru s fluidním ložem musí být dostatečně vysoká, aby zaručila homogenizaci fluidního lože a účinné odvedení tepla, vznikajícího polymerační reakcí. Katalyzátor je možno do reaktoru s fluidním ložem přivádět kontinuálně nebo semikontinuálně. Odebírání vznikajícího polymeru je možno rovněž provádět kontinuálně nebo semikontinuálně. Různé způsoby výroby polyolefinů v plynné fázi v přítomnosti katalyzátorů na bázi chromu byly tedy již popsány v četných patentech, například GB 810948, GB 1014205, GB 1391771, US 2936303, US 3002963, US 3023203 a US 3300457.

Zkušenost však ukázala, že při řízení polymerační reakce v plynné fázi se při použití katalyzátorů tohoto typu vyskytují určité těžkosti. Při polymeračním procesu ve fluidním loži je totiž důležitá kontrola tepelné výměny při polymerační reakci, zejména kontrolováním rychlosti vzestupného proudu umožňujícího fluidizaci, a proto jsou důležitými parametry tvar a rozměry částic katalyzátoru. Je-li například požadováno zvýšení rychlosti fluidizace na poměrně vysokou hodnotu, například mezi 40 a 120 cm/s, s ohledem na zvýšení výtěžku polymerační reakce, jsou částice katalyzátoru tohoto typu,

ktelé jsou přiváděny do reaktorů s fluidním ložem, příliš jemné a jsou nutně vynášeny z fluidního lože, což vyvolává nežádoucí reakce mimo toto lože.

Bylo již navrženo používat nosičové katalyzátory na bázi oxidu chromu, jejichž částice jsou dostatečně velké k odstranění uvedeného problému. Avšak vzhledem k tomu, že granule polyolefinu musejí mít relativně omezenou velikost, aby nenašávaly problémy během polymerační operace, zejména v reaktoru s fluidním ložem, musí být obsah chromu v navrhovaných katalyzátorech nízký, aby obsah chromu v polyolefinech mohl zůstat pod určitou hranicí, ze níž mohou nastávat problémy se zbarvením a/nebo zápachem. Je-li obsah chromu v nosičových katalyzátorech nízký, mohou však nastávat problémy s gely v důsledku relativně vysokého obsahu nosiče v polyolefinech. Navíc mohou být katalyzátory tohoto typu snadno otráveny nečistotami, které jsou přítomny v malém množství v plynné směsi.

Bylo také navrženo polymerovat olefiny v plynné fázi s pomocí nosičových katalyzátorů na bázi kovového oxidu, jako je oxid chromu, uváděním katalyzátorů do styku s aluminiumhydridem nebo alkylalumiiniem v inertním rozpouštědle a zaváděním této směsi pod tlakem přímo do polymeračního reaktoru.

Takový postup, který je diskutován ve FR 2059217, nemůže být efektivně prováděn v průmyslovém měřítku s nosičovými katalyzátory na bázi oxidu chromu s ohledem na chování katalyzátoru tohoto typu po uvedení do styku s olefiny.

Zkušenost dále ukázala, že bez ohledu na použitý postup polymerace mají katalyzátory na bázi chromu počáteční aktivitu nulovou nebo blízkou nule, s indukční periodou, která komplikuje nejen náběh polymerační reakce, ale i udržení konstantních podmínek polymerace, jako je teplota, v reakčním médiu. Po náběhu polymerace se aktivita katalyzátoru rychle zrychlu-

je, což komplikuje kontrolu polymerační reakce v plynné fázi, zejména ve fluidním loži. Je-li tedy předběžný styk katalyzátoru s aluminiumhydridem nebo alkylalumi- niem dost dlouhý k aktivaci katalyzátoru, může tento katalyzátor vyvolávat v reakčním médiu rychlé a náhodilé změny podmínek polymerace, což vyvolává značné nebezpečí horkých míst a rozpadu zrn, tvořících fluidní lože, na jemné částice. Tato horká místa mohou zejména vyvolat tvorbu aglomerátů a uzavření polymeru ve vnitřku fluidního lože, což má obvykle za následek zastavení polymerace.

Podstata vynálezu

Vynález se týká zlepšeného způsobu polymerace ethylenu nebo kopolymerace ethylenu a jednoho nebo více alfa-olefinů v plynné fázi pomocí fluidního lože, s použitím katalyzátoru, obsahujícího oxid chromu ve spojení s granulovaným nosičem na bázi žáruvzdorného oxidu, aktivovaného působením tepla, přičemž katalyzátor má formu aktivních částic prepolym- eru s vhodnou charakteristikou velikostí částic, zvláště vhodnou pro relativně vysokou rychlost fluidizace, a má takovou počáteční katalytickou aktivitu, že umožňuje dosáhnout výhodných podmínek polymerace nebo kopolymerace.

Předmětem vynálezu je způsob polymerace ethylenu nebo kopolymerace ethylenu a alespoň jednoho vyššího alfa-olefinu se 3 až 12 uhlíkovými atomy v plynné fázi v reaktoru s fluidním ložem v přítomnosti katalyzátoru, obsahujícího cloučení chromu ve spojení s granulovaným nosičem na bázi žáruvzdorného oxidu, kterýžto katalyzátor byl aktivován tepelným působením při teplotě alespoň 250 °C a nanejvýš rovné teplotě, při níž se granulovaný nosič začíná spékat, přičemž se aktivace provádí v neredukční atmosféře, výhodně v oxidační atmosféře, jehož podstata spočívá v tom, že katalyzátor se používá při polymeraci nebo kopolymeraci ve formě katalyticky aktivních

částic prepolymeru, které se získávají během samostatné prepolymerační operace, zahrnující uvedení katalyzátoru do styku s ethylenem nebo se směsí ethylenu a alespoň jednoho vyššího alfa-olefinu se 3 až 12 uhlíkovými atomy po takovou dobu, aby produkovaný prepolymer obsahoval $4 \cdot 10^{-5}$ až 3, výhodně 10^{-3} až 10^{-1} miligramatomů chromu na gram, a oddělení prepolymeru od nezreagovaného množství ethylenu nebo směsi ethylenu s alespoň jedním vyšším alfa-olefinem.

Bylo překvapivě zjištěno, že prepolymer, očištěný a používaný podle vynálezu, které byly odděleny od nezreagovaného množství ethylenu nebo směsi ethylenu s alespoň jedním vyšším alfa-olefinem, mají počáteční katalytickou aktivitu podstatně nižší než stejný prepolymer, který nebyl oddělen od nezreagovaných olefinů. V průběhu polymerace nebo kopolymerace katalytická aktivita prepolymerů progresivně roste na úroveň aktivity neodděleného prepolymeru. To umožňuje odstranit výše uvedené nedostatky, které by mohly vést ke vzniku aglomerátů nebo jemných částic polymerů nebo kopolymerů, a usnadňuje výrobu polymerů nebo kopolymerů s požadovanými vlastnostmi a s relativně nízkým obsahem katalytických residuí.

Katalyzátory, používané podle vynálezu, je možno získat četnými známými postupy, zejména těmi, při nichž se v prvním stupni sloučenina chromu, jako je oxid chromu obecně vzorce CrO_3 , nebo sloučenina chromu, která může být na oxid chromu převedena kalcinací, jako je například dusičnan chromu nebo síran chromu, chroman amonný, uhličitán chromu, acetát chromu, acetylacetonát chromu nebo terc.butylchromát, spojuje s granulovaným nosičem na bázi žáruvzdorného oxidu, jako je například silika, alumina, oxid zirkoničitý, oxid thoričitý, oxid titanu nebo směsi nebo koprecipitáty dvou nebo několika těchto oxidů. Ve druhém stupni se sloučenina chromu, spojená s granulovaným nosičem, aktivuje působením tepla při teplotě alespoň 250°C a nanejvýš rovné teplotě, při níž se granulo-

vaný nosič začíná spékat; teplota tepelného působení obvykle leží mezi 250 a 1200, výhodně mezi 350 a 1000 °C. Toto tepelné zpracování se provádí v neredukční atmosféře, výhodně v oxidační atmosféře, obvykle tvořené plynnou směsí, obsahující kyslík, jako je například vzduch. Doba tepelného působení se může pohybovat od 5 min do 24 h, výhodně od 30 min do 15 h, tak, aby na konci tohoto zpracování byla sloučenina chromu alespoň částečně v šestimocném stavu. Hmotnostní obsah chromu v takto získaném katalyzátoru leží obvykle mezi 0,05 a 30, výhodně mezi 0,1 a 3 %.

Granulované nosiče na bázi žáruvzdorného oxidu, používané při přípravě katalyzátorů podle vynálezu, se obvykle vyskytují ve formě pevných částic, které mají výhodně hmotnostní střední průměr v rozmezí 20 až 300 μm . Tyto granulované nosiče je možno získávat různými známými postupy, zejména srážením sloučenin křemíku, jako je sílika, z křemičitanového roztoku alkalického kovu nebo koprecipitací gelu nebo hydrogelu žáruvzdorného oxidu z roztoků, obsahujících alespoň dvě sloučeniny, zvolené ze sloučenin křemíku, titanu, zirkonia, thoria nebo hliníku. Takové postupy jsou popsány zejména v US 4053436 a v US 4101722. Jiný způsob přípravy katalyzátorů podle vynálezu spočívá v přípravě nosiče ze siliky a oxidu titanu kabinací sloučeniny titanu, jako je tetraisopropoxid titanu, nanesené na silice, při teplotě mezi 500 a 900 °C v atmosféře suchého vzduchu, impregnací nosiče sloučeninou chromu, jako je terc.butylchromát, a aktivací získaného produktu působením tepla. Takový postup je uveden například v US 3879362.

Je možno rovněž použít katalyzátor, získaný v prvním stupni koprecipitací alespoň jednoho žáruvzdorného oxidu, jako je sílika nebo alumina, a sloučeniny chromu za vzniku ko-gelu. Ve druhém stupni se tento ko-gel suší a pak aktivuje působením tepla.

Další metoda přípravy katalyzátorů, které mohou být použity podle vynálezu, spočívá v provádění aktivace v přítomnosti určitých sloučenin titanu, jako je tetraisopropoxid titanu, způsobem, popsáným například ve FR 2134743.

Další výhodný způsob přípravy katalyzátorů podle vynálezu spočívá v provádění aktivace v přítomnosti sloučenin fluoru, zvolených z hexafluorotitanátu, tetrafluoroborátu nebo hexafluorosilikátu amonného, popřípadě v přítomnosti sloučenin titanu, zvolených z alkoholátů titanu, což umožňuje výhodně zvýšit aktivitu těchto katalyzátorů nebo modifikovat vlastnosti produkovaných polyolefinů. Například US 3130183 popisuje nosičový katalyzátor na bázi oxidu chromu, aktivovaný v přítomnosti sloučeniny fluoru, jako je fluorosilikát amonný. Jiný postup, popsáný v GB 1391771, spočívá v provádění aktivace nosičového katalyzátoru na bázi oxidu chromu v přítomnosti jednak sloučeniny titanu, jako je alkoholát titanu, například tetraisopropoxid titanu, a jednak sloučeniny fluoru, jako je hexafluorotitanát amonný, tetrafluoroborát amonný nebo hexafluorosilikát amonný. Hmotnostní obsah fluoru v těchto katalyzátorech se výhodně pohybuje mezi 0,05 a 8 % hmotnostními.

Katalyzátory mohou být rovněž modifikovány stykem s organokovovými sloučeninami, jako je alkoholát alkylaluminia, jak je popsáno například ve FR 2269537.

Podle vynálezu je výhodné používat katalyzátory, obsahující sloučeninu chromu a sloučeninu titanu, k výrobě polymerů nebo kopolymerů ethylenu, majících zejména relativně nízkou střední molekulovou hmotnost. Hmotnostní obsah titanu v těchto katalyzátorech se obecně pohybuje mezi 0,5 a 8 %.

Podle vynálezu se prepolymery získávají polymerací ethylenu nebo směsi ethylenu s alespoň jedním vyšším alfa-olefinem se 3 až 12 uhlíkovými atomy v přítomnosti definovaného katalyzátoru. Jako vyšší alfa-olefiny ve směsi s ethylenem je výhodné používat propylen, 1-buten, 1-hexen, 4-methyl-1-pen-

ten nebo 1-okten. Prepolymeraci je možno provádět buď v suspenzi v kapalném uhlovodíkovém médiu nebo v plynné fázi v reaktoru s fluidním ložem, nebo v reaktoru opatřeném mechanickým míchadlem, nebo v reaktoru s fluidním ložem a mechanickým míchadlem, při teplotě, která je nižší než teplota, při níž začínají částice prepolymeru měknout a tvořit aglomeráty, výhodně při teplotě mezi 40 a 115 °C.

Prepolymerace se zastavuje tehdy, když prepolymer obsahuje $4 \cdot 10^{-5}$ až 3, výhodně $1 \cdot 10^{-3}$ až 10^{-1} miligramatomů chromu na gram, přičemž částice prepolymeru mají hmotnostní střední průměr výhodně mezi 40 a 1000, výhodněji mezi 80 a 500 μm . Výše uvedený obsah chromu a rozměry jsou velmi vhodné pro polymeraci ve fluidním loži.

Prepolymeraci je možno provádět, je-li to žádoucí, ve dvou nebo více stupních. V tom případě se první stupeň prepolymerace /označovaný jako stupeň povlékání katalyzátoru/ provádí polymerací ethyleny nebo kopolymerací ethyleny a alespoň jednoho vyššího alfa-olefinu v kapalném uhlovodíkovém médiu. Obvykle se tento stupeň provádí do doby, kdy získaný povlečený katalyzátor obsahuje 0,1 až 10 g polymeru nebo kopolymeru na miligramatom chromu. Druhý stupeň prepolymerace je možno provádět buď v kapalném uhlovodíkovém médiu nebo v plynné fázi; obvykle se provádí do doby, kdy prepolymer obsahuje $4 \cdot 10^{-5}$ až 3, výhodně $1 \cdot 10^{-3}$ až 10^{-1} miligramatomů chromu na gram. Rozměry částic prepolymeru leží výhodně ve výše uvedených mezích.

Prepolymeraci je možno výhodně provádět v přítomnosti alespoň jedné organokovové sloučeniny /a/ kovu skupin I až III periodické soustavy prvků. Organokovová sloučenina /a/ se výhodně volí z organohlinitých, organohořečnatých a organozinečnatých sloučenin nebo směsí těchto sloučenin. Jako organohlinité sloučeniny je možno volit trialkylaluminium, hydrid nebo alkoholát alkylaluminia. Výhodně se používá trialkylaluminium,

jako je triethylaluminium, nebo alkoholát alkylaluminia, jako je diethylaluminiummethoxid. Množství organokovové sloučeniny /a/, použité při prepolymeraci, je takové, že atomový poměr kovu v organokovové sloučenině /a/ k množství chromu v katalyzátoru leží v rozmezí 0,01 až 30, výhodně 0,1 až 1.

Organokovová sloučenina /a/ se během prepolymerace výhodně používá ke zlepšení náběhu prepolymerační reakce a zejména ke snížení nebo odstranění indukční periody během této reakce. Kromě toho zkušenost ukázala, že v některých případech přítomnost organokovové sloučeniny /a/, jako je alkylaluminiumalkoholát, během prepolymerace umožňuje podstatně snížit tvorbu vosků, které jsou převážně tvořeny polymery nebo kopolymery, rozpustnými v n-hexanu při 60 °C a které mají tendenci způsobovat lepidlost částic prepolymeru a měnit jejich polymerační aktivitu. Proto je zejména výhodně připravovat prepolymer s obsahem polymeru nebo kopolymeru, rozpustného v n-hexanu při 60 °C nižším nebo rovným 2,0 % hmotnostním.

Prepolymerace může být rovněž prováděna v přítomnosti vodíku za účelem kontroly molekulové hmotnosti produkovaného prepolymeru, zejména, připravuje-li se v přítomnosti organokovové sloučeniny /a/.

Prepolymer se oddělí od nezreagovaného množství ethylenu nebo od směsi ethylenu s alespoň jedním vyšším olefinem. Tuto operaci je možno provést buď odplyněním polymeračního média, v němž se připravuje prepolymer, s ohledem na to, aby s prepolymerem nepřišly do styku žádné nečistoty, nepříznivě ovlivňující katalyzátor, jako je vzduch nebo vlhkost, nebo zastavením přívodu ethylenu nebo směsi ethylenu s alespoň jedním vyšším olefinem do doby, než je polymerační médium zbaveno všech podstatných množství ethylenu nebo směsi.

Předtím, než se prepolymer použije při polymeraci ethylenu nebo kopolymeraci ethylenu s alespoň jedním vyšším ole-

finem, je výhodné provést jednu nebo více následujících doplňkových operací.

Předtím, než se prepolymer použije v polymeračním reaktoru s fluidním ložem, je výhodné jej podrobit jedné nebo více extrakčním operacím pomocí kapalného uhlovodíku, jako je n-hexan. Tyto extrakční operace umožňují odstranit vosky, které mohou vznikat během prepolymerace a které jsou tvořeny v podstatě polymery nebo kopolymeru, rozpustnými v n-hexanu při 60 °C. Tyto vosky jsou zvláště nežádoucí během sušení prepolymeru, poněvadž mají tendenci slepovat navzájem částice prepolymeru a vytvářet aglomeráty. Tímto způsobem je možno tyto vosky účinně odstranit z částic prepolymeru, které mohou mít obsah polymeru nebo kopolymeru, rozpustného v n-hexanu při 60 °C, nižší nebo rovný 2,0 % hmotnostním. Tyto extrakční operace dále umožňují uvnitř částic prepolymeru vytvořit porositu a zejména podporují přístup ethylenu a vyšších alfa-olefinů ke katalytickým místům. Tato porosita také umožňuje účinnější impregnaci prepolymeru kapalnými sloučeninami, jako jsou organokovové sloučeniny, a tudíž lepší ochranu aktivních míst před možnými jedy.

Je rovněž možno k prepolymeru přidávat na konci přípravy prepolymeru organokovovou sloučeninu /b/, jak je dále podrobně vysvětleno.

Konečně se prepolymer výhodně získává ve formě suchého prášku, což znamená, že je výhodně oddělen od kapalného uhlovodíkového média, v němž mohl být připravován.

Prepolymery, které obsahují aktivní katalyzátor na bázi chromu, se uvádějí do styku s ethylenem nebo směsí ethylenu a alespoň jednoho vyššího alfa-olefinu za podmínek polymerace nebo kopolymerace v plynné fázi v reaktoru s fluidním ložem, výhodně v přítomnosti organokovové sloučeniny /b/ kovu skupin I až III periodické soustavy prvků. Jako organokovovou slou-

čeninu /b/ je možno použít organohlinitou, organohořečnatou nebo organozinečnatou sloučeninu nebo směsí těchto sloučenin a zejména trialkylaluminium, hydridy nebo alkoholáty alkylaluminia. Organokovové sloučenina /b/ může být totožná s organokovovou sloučeninou /a/ nebo od ní odlišná.

Přítomnost organokovové sloučeniny /b/ během polymerace nebo kopolymerace v plynné fázi v reaktoru s fluidním ložem umožňuje výhodně zvýšit výtěžek reakce. Umožňuje zejména zničit jedy, přítomné v reakčním médiu, a také zlepšit kontrolu střední molekulové hmotnosti a distribuce molekulových hmotností produkovaného polymeru nebo kopolymeru.

Organokovové sloučenina /b/ může být přidávána k prepolymeru na konci prepolymerace, výhodně po extrakci kapalným uhlovodíkem, ale před zavedením uvedeného prepolymeru do reaktoru s fluidním ložem. Může být zejména přidávána k prepolymeru, který byl předem uveden do suspenze v kapalném uhlovodíku, jako je n-hexan, a v tomto případě přiváděna do uvedené suspenze v čistém stavu. Finálně se po odpaření kapalného uhlovodíku prepolymer získá ve formě prášku.

Je rovněž možno přivádět organokovovou sloučeninu /b/ přímo do reaktoru s fluidním ložem nezávisle na prepolymeru. V tomto případě je zejména výhodné organokovovou sloučeninu /b/ předem rozpustit v nasyceném alifatickém uhlovodíku, obsahujícím například 4 až 7 uhlíkových atomů, což usnadňuje její rozpětlení ve fluidním loži a její kontakt s prepolymerem, přiváděným v jiném místě.

Organokovová sloučenina /b/ může být rovněž výhodně použita v kombinaci obou popsaných metod. Může být zejména zčásti přidána k prepolymeru před jeho uvedením do reaktoru s fluidním ložem a zčásti uváděna do reaktoru s fluidním ložem odděleně od prepolymeru. Tyto dva podíly organokovové sloučeniny /b/ mohou být totožné nebo odlišné povahy.

Bez ohledu na způsob přidávání se organokovová sloučenina /b/ používá v takovém množství, aby atomový poměr množství organokovové sloučeniny /b/ k množství chromu v katalyzátoru, obsaženém v prepolymoru, byl roven nanejvýš 100, výhodně mezi 0,1 a 20 a zejména mezi 0,5 a 4. V důsledku toho je celkové množství organokovových sloučenin /a/ a /b/ takové, aby atomový poměr množství kovu v organokovových sloučeninách k množství chromu v katalyzátoru byl nanejvýš roven 130, výhodně mezi 0,1 a 21.

Bylo rovněž zjištěno a tvoří část vynálezu, že přítomnost organokovové sloučeniny /b/ během polymerace nebo kopolymerace v plynné fázi umožňuje kontrolovat střední molekulovou hmotnost polymeru nebo kopolymeru v nepřítomnosti i v přítomnosti vodíku v plynné směsi, obsahující ethylen nebo směs ethylenu a alespoň jednoho vyššího alfa-olefinu. V nepřítomnosti vodíku se střední molekulová hmotnost polymeru nebo kopolymeru zvýší, zvýší-li se atomový poměr organokovové sloučeniny /b/ k množství chromu v katalyzátoru, obsaženém v prepolymoru. To odpovídá snížení tavného indexu polymeru nebo kopolymeru při zvýšení uvedeného poměru. Překvapivě bylo zjištěno, že v přítomnosti vodíku a organokovové sloučeniny /b/ se střední molekulová hmotnost polymeru nebo kopolymeru sníží, zvýší-li se poměr vodíku k ethylenu v plynné směsi, což znamená, že tavný index polymeru nebo kopolymeru se zvýší, zvýší-li se podíl vodíku v plynné směsi při zachování všech ostatních parametrů. Tento výsledek je neočekávaný, poněvadž je známo, že vodík nevykazuje podstatný vliv na střední molekulovou hmotnost polymeru, získávaného v přítomnosti nosičových katalyzátorů na bázi chromu. Vhodné hodnoty uvedených poměrů jsou podrobně rozebrány dále.

Uvádění prepolymoru do styku s ethylenem nebo se směsí ethylenu a alespoň jednoho vyššího alfa-olefinu za podmínek polymerace nebo kopolymerace ve fluidním loži se provádí po-

stupy, které jsou samy o sobě známé. Konkrétně plynná směs, obsahující ethylen a popřípadě alfa-olefin, podrobovaný polymeraci, prochází směrem vzhůru skrze fluidní lože, které je tvořeno částicemi polymeru nebo kopolymeru v průběhu vzniku. Ethylen a popřípadě vyšší alfa-olefin se do reaktoru s fluidním ložem přivádí při takové teplotě, aby reakční médium mělo teplotu alespoň 50, výhodně alespoň 80 °C, ale nižší než teplota, při níž částice polymeru nebo kopolymeru začínají měknout a tvořit aglomeráty, výhodně nižší než 115 °C.

Rychlost fluidizace plynné směsi je výhodně relativně vysoká, aby umožňovala dobrou homogenizaci fluidního lože a nevyžadovala použití jiných prostředků homogenizace, zejména mechanických, k účinnému odvodu tepla, uvolněního polymeraci, a zvýšení výtěžku polymerace. Tato rychlost fluidizace se obvykle pohybuje mezi 3 a 10 násobkem minimální rychlosti, která je nutná k fluidizaci částic polymeru nebo kopolymeru v průběhu růstu; ve většině případů leží rychlost plynu mezi asi 40 a 120, výhodně mezi 50 a 100 a přednostně mezi 60 a 90 cm/s. Při průchodu fluidním ložem pouze část ethylenu a jakéhokoli vyššího alfa-olefinu polymeruje ve styku s částicemi polymeru nebo kopolymeru v průběhu růstu. Frakce ethylenu a jakéhokoli alfa-olefinu, která nezreagovala, opouští fluidní lože a prochází chladicím systémem k odvedení tepla, vzniklého během reakce, předtím, než je recyklována do reaktoru s fluidním ložem pomocí kompresoru.

Celkový tlak v reaktoru může být v okolí atmosférického tlaku, ale výhodně je vyšší, aby zvýšil rychlost polymerace. Může se pohybovat mezi 0,5 a 4, výhodně mezi 0,8 a 3 MPa.

Za účelem kontroly a zejména snížení ~~xx~~ molekulové hmotnosti produkovaných polymerů nebo kopolymerů je možno měnit poměr organokovové sloučeniny /b/ k množství chromu v katalyzátoru, obsaženém v prepolymoru, ve výše uvedených mezích, a popřípadě přidávat k plynné směsi, cirkulující v reaktoru

s fluidním ložem, vodík v takovém množství, aby molární poměr vodíku k ethylenu a jakémukoli vyššímu olefinu nebyl vyšší než 5 a výhodně ležel mezi 0,1 a 1. Ze stejného důvodu je rovněž možno měnit teplotu polymerace.

Plynná směs může dále obsahovat inertní plyn v takovém množství, aby molární poměr inertního plynu k ethylenu a jakémukoli vyššímu alfa-olefinu nebyl vyšší než 2 a výhodně ležel mezi 0,1 a 2. Jako tento inertní plyn je možno volit dusík, methan, ethan, propan, butan, isobutan nebo směs těchto plynů. Umožňuje zejména značně zlepšit odvod reakčního tepla a příznivě modifikovat kinetiku polymerace.

Navíc může plynná směs obsahovat jeden nebo více vyšších alfa-olefinů se 3 až 12 uhlíkovými atomy, výhodně volených z propylenu, 1-buteny, 1-hexenu, 4-methyl-1-pentenu a 1-oktenu.

Polymer je možno z reakční nádoby vyjmout pomocí různých mechanických zařízení. Výhodným opatřením je otvor v dolní části reaktoru, který může být uzavřen a který komunikuje s komorou o nižším tlaku než v reakční nádobě. Otevření otvoru na určitou dobu umožňuje převést do komory požadované množství polymeru. Je-li otvor uzavřen, může být polymer odebrán spojením komory s vnější atmosférou.

Způsob podle vynálezu se výhodně provádí takovým způsobem, že podmínky v reakční nádobě jsou v podstatě konstantní. Tohoto stavu je možno v praxi dosáhnout cirkulací plynné směsi, mající v podstatě konstantní charakteristiky, tvořené z převážné části recyklovanou plynnou směsí, v reakční nádobě.

Tímto způsobem je možno vyrábět za velmi uspokojivých průmyslových podmínek velký počet polymerů ethyleny ve formě částic, zahrnujících polyethyleny a kopolymery ethyleny s vyššími alfa-olefiny, jako je vysokohustotní polyethylen /hustota

do 0,970 a větší nebo rovná 0,940/, mezi nimiž je možno jmenovat homopolymery ethylenů a kopolymery ethylenů a vyšších alfa-olefinů se 3 až 12 uhlíkovými atomy s hmotnostním obsahem jednotek, odvozených od ethylenů, větším nebo rovným 97 %, nebo lineární nízkohustotní polyethylen /hustota mezi 0,900 a 0,940/, tvořený kopolymerem ethylenů a alespoň jednoho vyššího alfa-olefinu se 3 až 12 uhlíkovými atomy s hmotnostním obsahem jednotek, odvozených od ethylenů, v rozmezí 20 až 97 %. Obsah chromu v polymerech nebo v kopolymerach je obecně nižší než 20 a obvykle nižší než 5 ppm.

Práškové polyethyleny a kopolymery ethylenů, připravované polymeračním postupem ve fluidním loži podle vynálezu, mají střední průměr částic v rozmezí 100 až 4000, výhodně 300 až 1600 a přednostně 500 až 1200 μm . Objemové hmotnosti jsou obecně v rozmezí 0,35 až 0,53 a výhodně 0,40 až 0,50 gcm^{-3} .

Výhodou polymerů ethylenů a kopolymerů ethylenů a vyššího alfa-olefinu, získávaných podle vynálezu, je široká distribuce molekulových hmotností. Může být charakterizována poměrem mezi hmotnostní střední molekulovou hmotností M_w a číselnou střední molekulovou hmotností M_n polymerů nebo kopolymerů, měřenými gelovou chromatografií /GPC/, přičemž tento poměr je obvykle větší než 6. Tato distribuce molekulových hmotností může být také charakterizována tokovým parametrem n , který je větší než 1,8 a obvykle větší než 2,0, který se vypočte podle rovnice

$$n = \log(MI_{21,6}/MI_{8,5})/\log(21,6/8,5)$$

kde $M_{21,6}$, resp. $MI_{8,5}$ je tavný index polymerů nebo kopolymerů, měřený při 190 $^{\circ}\text{C}$ při zatížení 21,6 kg /ASTM D 1238-57 T/, resp. 8,5 kg.

Měření distribuce molekulových hmotností

Distribuce molekulových hmotností polymeru nebo kopolymeru se vypočte jako poměr hmotnostní střední molekulové

hmotnosti M_w k číselné střední molekulové hmotnosti M_n polymeru nebo kopolymeru z distribuční křivky molekulových hmotností, získané pomocí gelového chromatografu výrobce Du Pont typu 860 /High Temperature Size Exclusion Chromatograph/, opatřeného čerpadlem výrobce Du Pont typu 870, za těchto podmínek:

rozpouštědlo: trichlor-1,2,4-benzen

prosazení rozpouštědla: 0,8 ml/min

tři kolony výrobce Du Pont s náplní Zorbax o velikosti částic 6 μ m a porozitě 60, 1000, resp. 4000 Å

teplota: 150 °C

koncentrace vzorku: 0,15 % hmotnostních

objem nástřiku: 300 μ l

infračervená detekce při vlnové délce 3425 μ m v kyvetě tlusté 1 mm,

standardizace vysokohustotním polyethylenem, prodávaným firmou BP Chimie SA pod obchodním názvem Natene 6055:

$M_w = 70000$ a $M_w/M_n = 3,8$

Způsob stanovení hmotnostního středního průměru D_m částic nosiče, katalyzátoru, preopolymeru a polymeru nebo kopolymeru

Hmotnostní střední průměr D_m částic nosiče, katalyzátoru, preopolymeru a polymeru nebo kopolymeru se měří z mikroskopických pozorování s pomocí analyzátoru obrazu OPTOMAX /Micro-Mesurements Limited, Velká Británie/. Princip měření spočívá v tom, že se z experimentálního studia optickou mikroskopií získá populace částic získá tabulka absolutní frekvence, udávající počet n_i částic, náležejících do každé třídy i průměrů, kde každá třída i je charakterizována středním průměrem d_i , obsaženým v mezích uvedené třídy. Podle schválené francouzské normy NF X 11-630 z června 1981 se střední hmotnostní průměr D_m získá z tohoto vzorce:

$$D_m = \frac{\sum n_i / d_i / ^3 d_i}{\sum n_i / d_i / ^3}$$

Měření analyzátozem obrazu OPTOMAX se provádí pomocí invertního mikroskopu, který umožňuje pozorovat suspenze částic nosiče, katalyzátoru, prepolymeru, polymeru nebo kopolymeru při zvětšení 16 až 200 x. Obraz, poskytovaný invertním mikroskopem, snímá televizní kamera a přenáší jej do počítače, který obraz analyzuje po jednotlivých čarách a jednotlivých bodech v čarách za účelem stanovení rozměrů nebo průměrů částic a jejich klasifikace.

Hustoty polymerů nebo kopolymerů, uváděné v tomto popisu, jsou měřeny podle ASTM D 1505.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Příprava katalyzátoru

Práškový katalyzátor, prodáváný fou Joseph Crosfield and Sons /Warrington, Velká Británie/ pod obchodním názvem EP 20, se v reaktoru s fluidním ložem podrobí působení tepla při 815 °C pomocí proudu suchého vzduchu. Tento katalyzátor je tořen oxidem chromovým /CrO₃/ ve spojení se silikovým nosičem a obsahuje 1 % hmotnostní chromu. Po skončení operace a ochlazení na teplotu místnosti /20 °C/ má získaný katalyzátor /A/ formu prášku, tvořeného částicemi o hmotnostním středním průměru 125 μm. Uchovává se během skladování v atmosféře dusíku.

Prepolymerace v suspenzi

Do 1000 l ocelového nerezového reaktoru, opatřeného míchacím systémem se 140 otáčkami za minutu, se v dusíkové atmosféře předloží 500 l n-hexanu, zahřátého na 75 °C, pak 264

mmol diethylaluminiummethoxidu a 5,5 kg předem připraveného katalyzátoru /A/. Pak se po dobu 4 h přivádí ethylen s prosazením 15 kg/h. Suspenze prepolymeru, získaná po této době, se za účelem spotřebování co největšího množství nezreagovaného ethyleny udržuje 30 min na teplotě 75 °C. Pak se reaktor odplyní a ochladí na 60 °C.

K suspenzi prepolymeru se přidá 300 l n-hexanu, předem zahřátého na 60 °C, suspenze se za těchto podmínek 15 min míchá a pak se z ní extrahuje přibližně 300 l kapalné fáze. Tato operace se dvakrát opakuje, pak se suspenze prepolymeru ochladí na teplotu místnosti /20 °C/ a přidá se 2120 mmol triethylaluminia. Sušením pod dusíkem se získá přibližně 60 kg prepolymeru /B/ ve formě prášku, tvořeného částicemi o hmotnostním středním průměru 190 μ m a obsahujícího $1,6 \cdot 10^{-2}$ miligramů chromu na gram a méně než 2,0 % hmotnostní polymeru, rozpustného v n-hexanu při 60 °C.

Polymerace ve fluidním loži

Pracuje se s nerezovým reaktorem s fluidním ložem o průměru 45 cm, kde fluidizace je vyvolávána stoupající plynnou směsí, poháněnou rychlostí 82 cm/s, při teplotě 96 °C; tato plynná směs je tvořena dusíkem a ethylenem s těmito parciálními tlaky /pp/:

pp dusíku 0,95 MPa

pp ethyleny 1,05 MPa

Do tohoto reaktoru se jako násada předloží 70 kg bezvodého práškového polyethyleny, který se pečlivě odplyní. Pak se do tohoto reaktoru postupně přivádí vždy každých 5 min 4,7 g předem připraveného prepolymeru /B/.

Po uplynutí asi 3 h, kdy se produkce polyethyleny stává pravidelnou, se do reaktoru kontinuálně přivádí 10 ml/h molarního roztoku tri-n-oktylaluminia v n-hexanu. Postupnými odběry za účelem udržení konstantní výšky fluidního lože v re-

reaktoru se získává 28 kg/h práškového polyethylenu. Po 8 h provozu za těchto podmínek je prášková násada, předložená původně do reaktoru, prakticky zcela odstraněna a získává se práškový polyethylen s těmito charakteristikami:

hustota: 0,950 /při 20 °C/

obsah chromu: nižší než 2 ppm

tavný index při vysokém zatížení /MI_{21,6}/, měřený při 190 °C se zatížením 21,6 kg: 2,0 g/10 min

objemová hmotnost: 0,43 g/cm³

hmotnostní střední průměr částic: 900 μm

tokový parametr n: 2,5

úroveň nenasyčenosti vinylického, vinylidenového, resp. vinylenového typu: 0,111, 0,013, resp. 0,005 na 100 atomů uhlíku

Příklad 2

Příprava katalyzátoru

Katalyzátor, obsahující 1 % hmotnostní chromu jako oxid chromový vzorce CrO₃ a 2 % hmotnostní titanu jako oxid titaničitý vzorce TiO₂ ve spojení s granulovaným nosičem ze siliky s vysokým objemem pórů nad 1,8 ml/g, se získá tepelným zpracováním po dobu 5 h při 850 °C v reaktoru s fluidní ložem pomocí proudu suchého vzduchu. Získaný katalyzátor /C/ se ochladí na teplotu místnosti /20 °C/ a má formu prášku, tvořeného částicemi o hmotnostním středním průměru 150 μm. Během skladování se uchovává v dusíkové atmosféře.

Prepolymerace v suspenzi

Postupuje se přesně jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že místo katalyzátoru /A/ se použije katalyzátor /C/. Získá se asi 60 kg prepolymeru /D/ o hmotnostním středním průměru 300 μm, obsahujícího $1,7 \cdot 10^{-2}$ miligramů chromu na gram a méně než 2,0 % hmotnostní polymeru, rozpustného v n-hexanu při 60 °C.

Kopolymerace ve fluidním loži

Pracuje se s nerezovým reaktorem s fluidním ložem o průměru 45 cm, kde fluidizace je vyvolávána stoupající plynnou směsí, ooháněnou rychlostí 82 cm/s, při teplotě 98 °C; plynná směs je tvořena vodíkem, ethylenem a dusíkem o těchto parciálních tlacích /pp/:

pp vodíku: 0,36 MPa

pp ethylenu: 1,05 MPa

pp dusíku: 0,593 MPa

Do tohoto reaktoru se jako násada předloží 70 kg bezvodého práškového polyethylenu, který se důkladně odplyní. Pak se do tohoto reaktoru postupně každých 5 min přidávají 4 g prepolymeru /D/.

Po uplynutí asi 3 h, když se produkce polyethylenu stane pravidelnou, přivádí se do reaktoru kontinuálně 10 ml/h molárního roztoku tri-n-oktylaluminia v n-hexanu. Postupnými odběry za účelem udržení konstantní výšky fluidního lože v reaktoru se získává 28 kg/h práškového polyethylenu. Po 8 h provozu za těchto podmínek je prášková násada, předložená původně do reaktoru, prakticky zcela odstraněna a získá se práškový polyethylen s těmito charakteristikami:

hustota: 0,953 /při 20 °C/

obsah chromu: pod 2 ppm

tavný index /MI_{8,5}/, měřený při 190 °C se zatížením 8,5 kg: 1,5 g/10 min

objemová hmotnost: 0,43 g/cm³

hmotnostní střední průměr částice: 900 μm

distribuce molekulové hmotnosti Mw/Mn: 7,7

tokový parametr n: 2,15

úroveň nenasycenosti vinylového, vinylidenového, resp.

vinylenového typu: 0,113, 0,014, resp. 0,006 na 100 atomů uhlíku

Příklad 3

Polymerace ve fluidním loži

Postupuje se přesně podle příkladu 2 s tou výjimkou, že fluidizace se dosahuje plynou směsí, tvořenou vodíkem, ethylenem a dusíkem s těmito parciálními tlaky /pp/:

pp vodíku: 0,704 MPa

pp ethylenu: 1,05 MPa

pp dusíku: 0,246 MPa

Získá se práškový polyethylen s těmito charakteristikami:

hustota: 0,953 /oři 20 °C/

obsah chromu: pod 2 ppm

tevný index $MI_{3,5}$: 3 g/10 min

objemová hmotnost: 0,40 g/cm³

hmotnostní střední průměr částic: 1500 μ m

Mw/Mn 7,5

tokový parametr n: 2,10

úroveň nenasyčenosti vinylového, vinylidenového, resp.

vinylenového tyou: 0,115, 0,012, resp. 0,008 na 100 atomů uhlíku

Příklad 4

Polymerace ve fluidním loži

Pracuje se s nerezovým reaktorem s fluidním ložem o průměru 45 cm a fluidizace se vyvolává stoupající plynou směsí, tvořenou vodíkem, ethylenem, 1-butenem a dusíkem s těmito parciálními tlaky /pp/:

pp vodíku: 0,204 MPa

pp ethylenu: 1,05 MPa

pp 1-butenu: 0,021 MPa

pp dusíku: 0,725 MPa

Do tohoto reaktoru se jako násada předloží 70 kg bezvodého práškového polyethylenu a důkladně se odplyní. Pak se do reaktoru postupně každých 5 min přivádí 3,2 g prepolymery /D/, připraveného v příkladu 2.

Po uplynutí asi 3 h se produkce kopolymeru ethylenu a 1-butenu stává pravidelnou a do reaktoru se kontinuálně přivádí 10 ml/h molárního roztoku tri-n-oktylaluminia v n-hexanu. Postupnými odběry za účelem udržení konstantní výšky fluidního lože v reaktoru se získává asi 30 kg/h práškového kopolymeru. Po 8 h provozu za těchto podmínek je prášková násada, původně předložená do reaktoru, prakticky zcela odstraněna a získává se práškový kopolymer ethylenu a 1-butenu s těmito charakteristikami:

hustota: 0,938 /při 20 °C/

hmotnostní obsah jednotek, odvozených od 1-butenu: 1,3 %

obsah chromu: pod 2 ppm

tavný index $MI_{8,5}$: 5,1 g/10 min

objemová hmotnost: 0,38 g/cm³

hmotnostní střední průměr částic: 1600 μ m

M_w/M_n : 7

tokový parametr n: 2,10

úroveň nenasyčenosti vinylového, vinylidenového, resp.

vinylenového typu: 0,118, 0,015, resp. 0,005 na 100 atomů uhlíku

Příklad 5

Příprava katalyzátoru

Po dobu 5 h se práškový katalyzátor, prodáváný firmou Joseph Crosfield and Sons /Warrington, Velká Británie/ pod obchodním názvem SD 575, podrobuje působení tepla při 800 °C v reaktoru s fluidním ložem pomocí proudu suchého vzduchu. Tento katalyzátor, tvořený oxidem chromovým vzorce CrO_3 ve spojení se si-

likovým nosičem, obsahuje 1 % hmotnostní chromu. Po tepelném zpracování a ochlazení na teplotu místnosti /20 °C/ má získaný katalyzátor /E/ formu prášku, tvořeného částicemi o středním hmotnostním průměru 87 μm . Během skladování se uchovává v dusíkové atmosféře.

Prepolymerace v suspenzi

Do 1000 l reaktoru z nerezové oceli, opatřeného míchacím systémem se 140 otáčkami za minutu, se v dusíkové atmosféře uvede 500 l n-hexanu, zahřátého na 75 °C, pak 290 mmol diethylaluminiummethoxidu a 5,5 kg katalyzátoru /E/, připraveného předem. Pak se po dobu 4 h 25 min přivádí ethylen s průtokem 15 kg/h. Po uplynutí této doby se získaná suspenze prepolymeru udržuje 30 min na 75 °C, aby se spotřeboval co největší objem ethylenu, který nezreagoval. Pak se reaktor odplyní a ochladí na 60 °C.

300 l n-hexanu, předem zahřátého na 60 °C, se přidá k suspenzi prepolymeru, která se udržuje za těchto podmínek za míchání a po 15 min se z ní extrahuje přibližně 300 l kapalná fáze. Tato operace se dvakrát opakuje, pak se suspenze prepolymeru ochladí na teplotu místnosti /20 °C/ a přidá se k ní 288 mmol triethylaluminia. Produkt se suší pod dusíkem a získá se přibližně 60 kg prepolymeru /F/ ve formě prášku, tvořeného částicemi o hmotnostním středním průměru 255 μm , obsahujícího $1,75 \cdot 10^{-2}$ miligramatomů chromu na gram a méně než 2,0 % hmotnostní polymeru, rozpustného v n-hexanu při 60 °C.

Polymearce ve fluidním loži

Pracuje se s nerezovým reaktorem s fluidním ložem o průměru 45 cm a fluidizace se vyvolává stoupající plynnou směsí, poháněnou rychlostí 60 cm/s při teplotě 106 °C; plynná směs je tvořena vodíkem, ethylenem a dusíkem s těmito parciálními tlaky /op/:

pp vodíku: 0,95 MPa

pp ethylenu: 0,80 MPa

pp dusíku: 0,24 MPa

~~Do tohoto reaktoru se jako násada předloží 70 kg bezvo-~~
dého práškového polyethylenu, který se pečlivě odplyní. Pak
se do reaktoru postupně každých 7 min ořivádí 3,5 g předem
připraveného preopolymeru /F/.

Po uplynutí asi 3 h, když se produkce polyethylenu stane
pravidelnou, zavádí se do reaktoru 80 ml/h 0,05mólarního roz-
toku tri-n-oktylaluminia v n-hexanu. Postupnými odběry za ú-
čelem udržení konstantní výšky fluidního lože v reaktoru se
získává asi 30 kg/h práškového polyethylenu. Po 8 h provozu
za těchto podmínek je prášková násada, předložená původně do
reaktoru, prakticky zcela odstraněna a získává se práškový
polyethylen s těmito charakteristikami:

hustota: 0,954 /při 20 °C/

obsah chromu: pod 2 ppm

tavný index /MI_{21,6}/, měřený při 190 °C se zatížením

21,6 kg: 21 g/10 min

objemová hmotnost: 0,49 g/cm³

hmotnostní střední průměr částic: 1000 μm

šířka distribuce molekulových hmotností Mw/Mn: 7,3

tokový parametr n: 2,0

Příklad 5

Kopolymerace ve fluidním loži

Pracuje se s nerezovým reaktorem s fluidním ložem o prů-
měru 45 cm, kde se fluidizace vyvolává stoupající plynnou
směsí, poháněnou rychlostí 70 cm/s, při teplotě 92 °C; plynná
směs je tvořena vodíkem, ethylenem, 1-butenem a dusíkem s tě-
mito parciálními tlaky /pp/:

pp vodíku: 0,52 MPa

pp ethylenu: 0,80 MPa

pp 1-butenu: 0,035 MPa

pp dusíku: 0,54 MPa

Do tohoto reaktoru se jako násada předloží 70 kg bezvodého práškového polyethylenu, který se pečlivě odolyní. Pak se do tohoto reaktoru postupně každých 15 min přivádí 8,5 g prepolymeru /F/, připraveného v příkladu 5.

Po uplynutí asi 3 h se produkce kopolymeru ethylenu a 1-butenu stává pravidelnou a do reaktoru se kontinuálně přivádí 50 ml/h 0,05molárního roztoku tri-noktylaluminia v n-hexanu. Postupnými odběry za účelem udržení konstantní výšky fluidního lože v reaktoru se získává asi 30 kg/h práškového kopolymeru. Po 8 h provozu za těchto podmínek se prášková násada, původně předložená do reaktoru, prakticky zcela odstraní a získává se práškový kopolymer ethylenu a 1-butenu s těmito charakteristikami:

hustota: 0,918 /při 20 °C/

hmotnostní obsah jednotek, odvozených od 1-butenu: 7,2 %

obsah chromu: pod 2 ppm

tavný index $MI_{2,16}$: 0,52 g/10 min

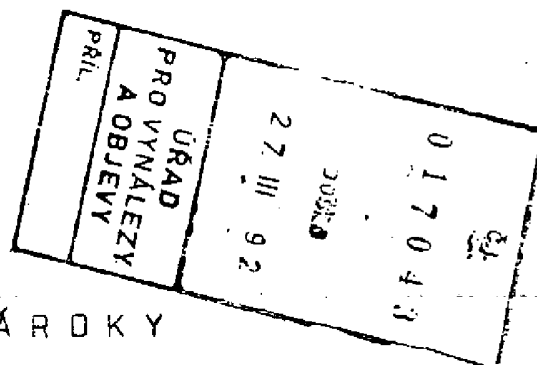
objemová hmotnost: 0,35 g/cm³

hmotnostní střední průměr částic: 1100 μ m

M_w/M_n : 6,1

tokový parametr n: 1,90

úroveň nenasyčenosti vinylového, vinylidenového, resp. vinylenového typu: 0,06, 0,02, resp. 0,005 na 100 atomů uhlíku



PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob polymerace ethylenu nebo kopolymerace ethylenu a alespoň jednoho vyššího alfa-olefinu se 3 až 12 uhlíkovými atomy v plynné fázi v reaktoru s fluidním ložem v přítomnosti katalyzátoru, obsahujícího sloučeninu chromu ve spojení s granulovaným nosičem na bázi žáruvzdorného oxidu, kterýžto katalyzátor byl aktivován působením tepla při teplotě alespoň 250°C a nanejvýš rovné teplotě, při níž se granulovaný nosič začíná spékat, přičemž aktivace se provádí v neredukční atmosféře, výhodně v oxidační atmosféře, vyznačující se tím, že katalyzátor se používá při polymeraci nebo kopolymeraci ve formě katalyticky účinných částic prepolymeru, který se získá během samostatné prepolymerační operace, při níž se uvedený katalyzátor uvede do styku s ethylenem nebo se směsí ethylenu a alespoň jednoho vyššího alfa-olefinu se 3 až 12 uhlíkovými atomy na takovou dobu, aby získaný prepolymer obsahoval $4 \cdot 10^{-5}$ až 3 , výhodně 10^{-3} až 10^{-1} miligramatomů chromu na gram, a prepolymer se oddělí od nezreagovaného množství ethylenu nebo směsí ethylenu s alespoň jedním vyšším alfa-olefinem.

2. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že hmotnostní obsah chromu v katalyzátoru leží mezi 0,1 a 3 %.

3. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že prepolymer má formu prášku, tvořeného částicemi o hmotnostním středním průměru 40 až 1000 μm , výhodně 80 až 500 μm .

4. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že prepolymerace se provádí v suspenzi v kapalném uhlovodíkovém médiu při teplotě nižší než teplota, při níž částice prepolymeru začínají měknout a tvořit aglomeráty, výhodně při teplotě 40 až 115°C .

5. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že prepolymerace se provádí v přítomnosti organokovové sloučeniny /a/ kovu skupin I až III periodické soustavy prvků v takovém množství, aby atomový poměr množství kovu v uvedené organokovové sloučenině /a/ k množství chromu v katalyzátoru ležel mezi 0,01 a 30, výhodně mezi 0,1 a 1.

6. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že prepolymer se uvádí do styku s ethylenem nebo směsí ethylenu a alespoň jednoho vyššího alfa-olefinu za podmínek polymerace nebo kopolymerace v plynné fázi v reaktoru s fluidním ložem v přítomnosti organokovové sloučeniny /b/ kovu skupin I až III periodické soustavy prvků v takovém množství, aby atomový poměr množství kovu v organokovové sloučenině /b/ k množství chromu v katalyzátoru, obsaženém v prepolymeru, byl nanejvýš roven 100 a výhodně aby ležel mezi 0,1 a 20.

7. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že polymerace nebo kopolymerace v plynné fázi v reaktoru s fluidním ložem se provádí s použitím plynné směsi, obsahující ethylen a popřípadě alespoň jeden vyšší alfa-olefin, s cirkulací při fluidizační rychlosti mezi 40 a 120, výhodně 50 až 100 cm/s, za celkového tlaku 0,5 až 4 MPa a při teplotě alespoň 50 °C a nižší než teplota, při níž částice polymeru nebo kopolymeru začínají měknout a tvořit aglomeráty, výhodně nižší než 115 °C.

8. Způsob podle nároku 7, vyznačující se tím, že plynná směs obsahuje vodík v takovém množství, aby molární poměr vodíku k ethylenu a případnému vyššímu alfa-olefinu ležel mezi 0 a 5, výhodně mezi 0,1 a 1.

9. Prepolymer ethylenu nebo prepolymer ethylenu a alespoň jednoho alfa-olefinu ve formě částic, obsahující katalyzátor na bázi sloučeniny chromu ve spojení s granulovaným no-

sičem na bázi žáruvzdorného oxidu, vyznačující se tím, že částice prepolymeru mají obsah chromu mezi $4 \cdot 10^{-5}$ a 3, výhodně mezi 10^{-3} a 10^{-1} miligramatomů chromu na gram, a hmotnostní střední průměr mezi 40 a 1000, výhodně mezi 80 a 500 μm .

10. Polyethylen nebo kopolymer ethylenů s alespoň jedním vyšším alfa-olefinem se 3 až 12 uhlíkovými atomy ve formě částic o hmotnostním středním průměru v rozmezí 100 až 4000, výhodně 500 až 1200 μm , objemovou hmotností v rozmezí 0,35 až 0,53, výhodně 0,40 až 0,50 g/cm^3 , hustotou ASTM mezi 0,900 a 0,970, hmotnostním obsahem jednotek, odvozených od ethylenů, alespoň 80 %, obsahem chromu pod 20, výhodně pod 5 ppm a takovou distribucí molekulových hmotností, že tokový parametr polymeru je větší než 1,8, výhodně větší než 2.