



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

250687
(11) (B2)

(22) Přihlášeno 31 05 85
(21) (PV 3922-85)

(40) Zveřejněno 18 09 86

(45) Vydáno 15 07 88

(51) Int. Cl.⁴
C 08 F 10/02
//C 08 F 4/64
C 08 F 2/34

(72)

Autor vynálezu

FULKS BERNARD DWANE ing., VICTORIA, TEXAS,
SAWIN STEVEN PAUL ing., BRIDGEWATER, NEW JERSEY,
AIKMAN COLLIN DALE ing., CHARLESTON, WEST VIRGINIA,
JENKINS JOHN MITCHELL ing., SOUTH CHARLESTON,
WEST VIRGINIA (Sp. st. a.)

(73)

Majitel patentu

UNION CARBIDE CORPORATION, DANBURY, CONNECTICUT (Sp. st. a.)

(54) Způsob zmenšování tvorby nánosů při homopolymeraci ethylenu nebo jeho kopolymeraci

1

Vynález se týká způsobu zmenšování tvorby nánosů při homopolymeraci ethylenu nebo jeho kopolymeraci s až 10 % molárními alespoň jednoho α -olefinu se 3 až 8 atomy uhlíku na lineární polymery v reaktoru s fluidním ložem za použití, popřípadě modifikovaného a/nebo na nosiči naneseného Zieglerova katalyzátoru na bázi titanu.

Historický způsob výroby polyethyleny o nízké hustotě spočívá v polymeraci ethyleny v autoklávech s těžkým pláštěm nebo v trubkových reaktorech za tlaku až 350 MPa a při teplotě až 300 °C nebo za ještě ostřejších podmínek. Struktura molekul vysokotlakého polyethyleny o nízké hustotě (HP-LDPE) je velmi složitá. Počet permutací při uspořádání jejich jednoduchých stavebních bloků je v podstatě nekonečný. Vysokotlaké polyethyleny s nízkou hustotou se vyznačují rozvětvenou architekturou molekul s dlouhými řetězci. Tyto větve s dlouhým řetězcem mají dramatický účinek na reologii taveniny těchto pryskyřic. Vysokotlaké polyethyleny o nízké hustotě obsahují rovněž spektrum větví s krátkým řetězcem, které obvykle obsahují 1 až 6 atomů uhlíku. Tyto krátké větve narušují tvorbu krystalů a snižují hustotu pryskyřice.

Později byla vyvinuta technologie, kterou

2

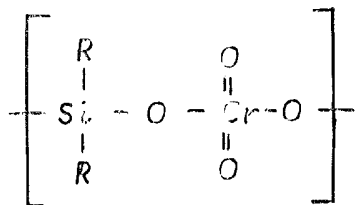
lze polyethylen o nízké hustotě vyrábět ve fluidním loži za nízkého tlaku a teploty kopolymeraci ethyleny s různými α -olefiny. Tyto nízkotlaké polyethyleny (LDPE) či nízkotlaké polyethyleny o nízké hustotě (LP-LDPE) obvykle obsahují malý počet větví s dlouhým řetězcem, pokud vůbec nějaké obsahují, a někdy se označují jako lineární polyethylenové pryskyřice s nízkou hustotou. Obsahují krátké větve, jejichž délka a četnost je závislá na typu a množství komonomeru použitého při polymeraci.

Konvenčním postupem ve fluidním loži je, jak známo, nyní možné vyrobit za použití několika tříd katalyzátorů nízkotlaké polyethyleny s vysokou nebo nízkou hustotou. Mohou se tak připravit produkty v celém rozmezí hustot od nízkých do vysokých. Volba katalyzátoru zčásti závisí na typu požadovaného konečného produktu, tj. na tom, zda se má získat produkt s vysokou nebo nízkou hustotou, pryskyřice vhodná pro vytlačování nebo filmotvorná pryskyřice a na jiných kritériích.

Různé katalyzátory, kterých je možno používat pro výrobu polyethylenů v reaktorech s fluidním ložem, obecně spadají do těchto tříd:

Typ I

Silylchromátové katalyzátory, popsané v americkém patentu č. 3 324 101 (Baker a Carrick) a americkém patentu č. 3 324 095, (Carrick, Karapinka a Turbet). Silylchromátové katalyzátory obsahují skupinu obecného vzorce:



kde

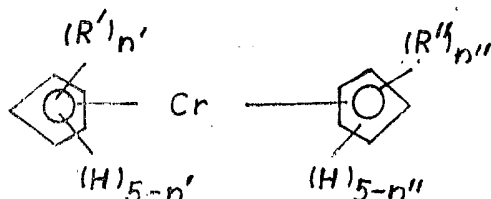
R je uhlovodíková skupina s 1 až 14 atomy uhlíku.

Výhodnými silylchromátovými katalyzátory jsou bis(triarylsilyl)chromáty a zvláště bis(trifenylsilyl)chromát.

Tento katalyzátor se používá na nosiči, jako je oxid křemičitý, oxid hlinitý, oxid thoričitý, oxid zirkoničitý a podobně. Může se použít i jiných nosičů, jako sazí, mikrokrystalické celulózy, nesulfonovaných iontoměničových pryskyřic a podobně.

Typ II

Bis(cyklopentadienyl)chromnaté sloučeniny, popsané v americkém patentu číslo 3 879 368. Struktura těchto bis(cyklopentadienyl)chromnatých sloučenin odpovídá následujícímu obecnému vzorci:



kde

každý ze symbolů

R' a R'', které jsou stejné nebo různé, představuje uhlovodíkový zbytek obsahující 1 až 20 atomů uhlíku včetně a

každý ze symbolů

n' a n'', které jsou stejné nebo různé, představuje celé číslo od 0 do 5 včetně.

Uhlovodíkové zbytky R' a R'' mohou být nasycené nebo nenasycené a zahrnují alifatické, alicyklické a aromatické zbytky jako je methyl-, ethyl-, propyl-, butyl-, pentyl-,

cyklopentyl-, cyklohexyl-, allyl-, fenyl- a naftylskupina.

Těchto katalyzátorů se používá na výše uvedených nosičích.

Typ III

Katalyzátory popsané v americkém patentu č. 4 011 382. Tyto katalyzátory obsahují chrom a titan ve formě oxidů a popřípadě obsahují též fluor a nosič. Tyto katalyzátory obsahují (vztaženo na součet hmotností nosiče, chromu, titanu a fluoru) asi 0,05 až 3,0 a s výhodou asi 0,2 až 1,0 % hmotnostní chromu (počítáno jako Cr), asi 1,5 až 9,9 a s výhodou asi 4,0 až 7,0 % hmotnostních titanu (počítáno jako Ti), a 0,0 až asi 2,5, a s výhodou asi 0,1 až 1,0 % hmotnostní fluoru (počítáno jako F).

Jako sloučenin chromu lze pro výrobu katalyzátorů typu III použít oxidu chromového nebo některé sloučeniny chromu oxidovatelné na oxid chromový za použití podmínek aktivace. Alespoň část chromu v aktivovaném katalyzátoru naneseném na nosiči musí být v šestimocném stavu. Použitelné sloučeniny chromu, mimo oxidu chromového, jsou uvedeny v americkém patentu č. 2 825 721 a americkém patentu č. 3 622 521 a zahrnují acetylacetonát chromitý, dusičnan chromitý, octan chromitý, chlorid chromitý, síran chromitý a chroman amonný.

Jako sloučenin titanu, lze použít všech sloučenin oxidovatelných na oxid titaničitý za podmínek aktivace, a zahrnují sloučeniny, popsané v americkém patentu číslo 3 622 521 a holandské patentové přihlášce číslo 72-10881.

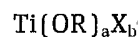
Jako sloučenin fluoru je možno použít fluorovodíku nebo jakékoli jiné sloučeniny fluoru, ze které vznikne fluorovodík za podmínek aktivace. Sloučeniny fluoru, kterých lze použít místo fluorovodíku, jsou popsány v holandské patentové přihlášce č. 72-10881.

Anorganické oxidy, kterých je možno použít jako nosičů katalyzátorů, jsou porézní materiály s vysokým měrným povrchem, to znamená s měrným povrchem v rozmezí od 50 do 1 000 m² · g⁻¹ a s průměrnou velikostí částic asi 20 až 200 μm. Jako příklady vhodných anorganických oxidů je možno uvést oxid křemičitý, oxid hlinitý, oxid thoričitý, oxid zirkoničitý a jiné srovnatelné anorganické oxidy a směsi takových oxidů.

Typ IV

Katalyzátory, obsahující alespoň jednu sloučeninu titanu, alespoň jednu sloučeninu hořčíku, alespoň jednu elektrondonorní sloučeninu, alespoň jednu aktivační sloučeninu a alespoň jeden inertní nosič.

Sloučenina titanu odpovídá obecnému vzorci



kde

R představuje alifatický nebo aromatický uhlovodíkový zbytek obsahující 1 až 14 atomů uhlíku nebo skupinu obecného vzorce $-\text{COR}'$, kde R' představuje alifatický nebo aromatický uhlovodíkový zbytek obsahující 1 až 14 atomů uhlíku,

X představuje chlor, brom nebo jod,

a představuje číslo 0 nebo 1,

b představuje číslo 2 až 4 včetně, přičemž součet

a + b má hodnotu 3 nebo 4.

Sloučenin titanu je možno použít jednotlivě nebo v kombinacích a jako jejich příklady je možno uvést sloučeniny těchto vzorců TiCl_3 , TiCl_4 , $\text{Ti}(\text{OCH}_3)\text{Cl}_3$, $\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_5)\text{Cl}_3$, $\text{Ti}(\text{OCOCH}_3)\text{Cl}_3$ a $\text{Ti}(\text{OCOC}_6\text{H}_5)\text{Cl}_3$.

Sloučenina hořčíku odpovídá obecnému vzorci



kde

X představuje chlor, brom nebo jod.

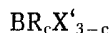
Těchto sloučenin hořčíku je možno použít jednotlivě nebo v kombinaci a jako jejich příklady je možno uvést sloučeniny vzorce MgCl_2 , MgBr_2 a MgI_2 . Výhodnou sloučeninou hořčíku je bezvodý chlorid hořečnatý.

Sloučenin titanu a sloučenin hořčíku se obecně používá v takové formě, která usnadňuje jejich rozpuštění v elektrondonorní sloučenině.

Elektrondonorní sloučeninou je organická sloučenina, kapalná při 25 °C, ve které je sloučenina titanu a sloučenina hořčíku částečně nebo úplně rozpustná. Elektrondonorní sloučeniny jsou známy pod tímto označením nebo pod označením Lewisovy báze.

Elektrondonorní sloučeniny zahrnují sloučeniny, jako jsou alkylestery alifatických a aromatických karboxylových kyselin, alifatické ethery, cyklické ethery a alifatické ketony.

Katalyzátor může být modifikován sloučeninou halogenidu bóru obecného vzorce



kde

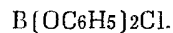
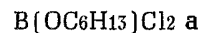
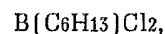
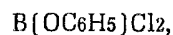
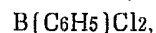
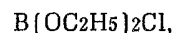
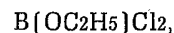
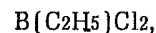
R představuje alifatický nebo aromatický uhlovodíkový zbytek obsahující 1 až 14 atomů uhlíku nebo skupinu obecného vzorce $-\text{OR}'$, kde R' rovněž představuje alifatický nebo aromatický uhlovodíkový zbytek obsahující 1 až 14 atomů uhlíku,

X' představuje chlor nebo brom nebo jejich směs a

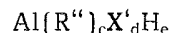
c představuje číslo 0 nebo 1, když R znamená alifatický nebo aromatický uhlovodíkový zbytek, a 0, 1 nebo 2, když R znamená

skupinu $-\text{OR}'$, kde R' má shora uvedený význam.

Borhalogenidových sloučenin je možno použít individuálně nebo v kombinaci a zahrnují sloučeniny vzorců:



Aktivační sloučenina má strukturu odpovídající obecnému vzorci



kde

X' představuje chlor nebo skupinu obecného vzorce $-\text{OR}_1$,

každý ze symbolů

R_1 a R'' , které jsou stejné nebo různé, představuje nasycený uhlovodíkový zbytek s 1 až 14 atomy uhlíku,

d představuje číslo 0 až 1, 5,

e představuje číslo 1 nebo 0 a součet

c + d + e má hodnotu 3.

Těchto aktivátorů je možno používat jednotlivě nebo v kombinacích.

Nosiče jsou pevné látky ve formě částic a jedná se buď o anorganické látky, jako jsou oxidy křemíku a hliníku a molekulová síta, nebo organické látky, jako jsou polymery olefinů, například polyethylen.

Shora uvedené katalyzátory se obvykle uvádějí spolu s polymerovatelnými látkami do reaktoru, který má nad svislou přímou částí rozšířenou část. Cirkulační plyn vstupuje do spodní části reaktoru a postupuje směrem nahoru patrem pro rozdělování plynu do fluidního lože umístěného v přímé části reaktoru. Rozdělovací patro zaručuje řádné rozvádění plynu a podpírá lože pryskyřice po uzavření přívodu plynu.

Plyn opouštějící fluidní lože strhuje částice pryskyřice. Většina těchto částic z proudu plynu vypadává při proudění plynu rozšířenou částí reaktoru, kde se jeho rychlost snižuje.

Provozní obtíže spojené s použitím katalyzátorů typu I až III v uvedených reaktorech již byly v podstatě odstraněny a dospělo se tak k ekonomické a účinné výrobě nízkotlakých polyethylenových pryskyřic o nízké nebo vysoké hustotě, které nalézají široký rozsah použití.

Katalyzátoru typu IV se používá pro výrobu polyethylenových pryskyřic určených pro určité finální aplikace, jako je výroba fólií, tváření vstřikováním nebo odstředivé lití. Pokusy získat určité polyethylenové pryskyřice za použití katalyzátorů typu IV nanesených na porézním substrátu z oxidu křemičitého v určitých reaktorech s fluidním ložem však nebyly zcela uspokojivé z hlediska praktického využití. Důvodem je především tvorba „nánosů“ (sheets) v reaktoru po krátké době provozu. Nánosy jsou charakteristické tím, že obsahují roztavený polymer.

Nánosy se značně liší velikostí, ale v mnoha ohledech jsou si podobné. Jejich tloušťka je obvykle 6 až 13 mm a délka dosahuje 30 až 150 mm, vzácně jsou i delší. Jejich šířka je 75 až 460 mm nebo i více. Nánosy mají podélně orientované jádro z roztaveného polymeru a jejich povrch je pokryt granulovanou pryskyřicí připečenou na jádro. Okraje nánosů mají vlasovitý vzhled, tvořený prameny roztaveného polymeru.

Nánosy se začínají vytvářet v reaktoru během polymerace po poměrně krátkém časovém údobí a ucpávají výstupní systémy produktu, což vede k nutnosti reaktor odstavit.

Z toho vyplývá potřeba zlepšení polymeračních postupů při výrobě polyolefinových produktů za použití katalyzátorů na bázi titanu v reaktorech s fluidním ložem.

Úkolem předkládaného vynálezu je tedy vyvinout způsob, podstatně snižující nebo eliminující tvorbu nánosů během nízkotlaké polymerizace alfa-olefinů ve fluidním loži, za použití sloučenin na bázi titanu, jako katalyzátorů.

Dalším úkolem vynálezu je vyvinout způsob ošetření reaktorů s fluidním ložem pro výrobu polyolefinových pryskyřic za použití katalyzátorů na bázi titanu nebo jiných katalyzátorů, vyvolávajících vytváření nánosů.

Tyto a další aspekty vynálezu budou patrné z dalšího popisu a připojeného výkresu, schematicky zobrazujícího typický polymerační postup v plynné fázi ve fluidním loži pro výrobu polyolefinů o vysoké a nízké hustotě.

Ve své obecné poloze se tedy vynález týká zlepšení způsobu polymerizace alfa-olefinů v reaktoru s fluidním ložem za použití katalyzátorů na bázi titanu nebo jiných katalyzátorů náchylných k vytváření nánosů během polymerizace, přičemž se zlepšení dosáhne udržováním náboje statické elektřiny v uvedeném reaktoru v místě možného

vzniku nánosů při nižším napětí, než je napětí, způsobující vytváření nánosů.

Kritická hodnota statického napětí pro vytváření nánosů je komplexní funkce teploty slinování pryskyřice, provozní teploty, elevačních sil ve fluidním loži, distribuce velikosti částic pryskyřice a složení recyklovaného plynu. Statické napětí lze obecně snížit mnoha způsoby, jako je ošetření povrchu reaktoru za účelem snížení tvorby statické elektřiny, vstřikováním antistatického činidla, za účelem zvýšení elektrické vodivosti povrchu částic a usnadnění jejich vybití, instalací vhodného zařízení, spojení se stěnami reaktoru, určeného k vybíjení elektrického náboje tím, že se vytvoří oblasti vysoce lokalizovaného silového pole, a neutralizací nábojů vstřikováním nebo vytvářením iontových dvojic, iontů nebo nabitých částic opačné polarit, než je polarita pryskyřičného lože.

Zvláště výhodným způsobem je preparace nádoby reaktoru před polymerací zavedením sloučeniny obsahující chrom v inertní atmosféře do reakční nádoby.

Předmětem vynálezu je v souladu s tím způsob zmenšování tvorby nánosů při homopolymeraci ethylenu nebo jeho kopolymeraci s až 10 % molárními alespoň jednoho α -olefinu se 3 až 8 atomy uhlíku na lineární polymery v reaktoru s fluidním ložem za použití popřípadě modifikovaného a/nebo na nosiči naneseného Zieglerova katalyzátoru na bázi titanu, vyznačující se tím, že se do reakční nádoby před polymerací uvádí pod inertní atmosférou sloučenina dvojmocného nebo trojmocného chromu rozpouštěná v inertním rozpouštědle.

Konvenční reakční systém s fluidním ložem pro polymeraci α -olefinů, který je znázorněn na obr. je tvořen reaktorem 10, který sestává z reakční zóny 12 a zóny 14 snižující rychlost.

Reakční zóna 12 obsahuje lože rostoucích částic polymeru, vytvořených částic polymeru a menší množství částic katalyzátoru, které je fluidizováno kontinuálním tokem polymerovaných a modifikačních plynných složek ve formě doplňované násady a plynu recyklovaného reakční zónou. Aby se udrželo živé fluidní lože, musí být hmotnostní průtok plynu ložem vyšší, než je minimální průtok nutný pro dosažení fluidizace (G_{mf}) a přednostně je 1,5- až 10násobkem hodnoty G_{mf} a s výhodou 3- až 6násobkem hodnoty G_{mf} . Zkratky G_{mf} , která znamená minimální hmotnostní průtok plynu pro dosažení fluidizace se používá v souladu s běžným usem [srovnej C. Y. Wen a Y. H. Yu, „Mechanics of Fluidization“, Chemical Engineering Progress Symposium Series, sv. 62, str. 100 až 111 (1966)].

Je velmi důležité, aby lože vždy obsahovalo částice pro zabránění vzniku místních „horkých skvrn“ a také pro zachycení a rozdělení částic katalyzátoru v prostoru reak-

ní zóny. Při spouštění se do reakční zóny zpravidla uvedou jako základ částice polymeru ještě před tím, než se otevře přívod plynu. Tyto částice mohou být totožné, co do povahy, s polymerem, který se má připravovat, nebo se od něho mohou lišit. Pokud jsou odlišné, odtažují se spolu s požadovanými částicemi vytvořeného polymeru jako přední produkt. Nakonec fluidní lože požadovaných částic polymeru nahradí startovací lože.

Vhodný katalyzátor používaný ve fluidním loži se přednostně pohotovostně skladuje v zásobníku 16 pod atmosférou plynu, který je vůči uložené látce inertní, jako je dusík nebo argon.

Fluidizace se dosahuje vysokou rychlostí plynového recyklu, který se uvádí do lože a skrz něj. Tato rychlost je řádově asi $50\times$ vyšší než rychlost uvádění násady, tj. doplňovaného plynu. Fluidní lože má obvykle vzhled husté hmoty tvořené pohyblivými částicemi tekoucí ve volném víru, vytvořeném průchodem plynu ložem. Tlaková ztráta v loži je rovná hmotnosti lože dělené jako průřezem nebo je o trochu vyšší. Je tedy závislá na geometrii reaktoru.

Doplňovaný plyn se do lože uvádí rychlostí, která je stejná, jako rychlost, kterou se polymerní produkt ve formě částic odtažuje. Složení doplňovaného plynu je určováno analyzátozem 18 plynu, umístěným nad ložem. Analyzátor plynu určuje složení recyklovaného plynu, a složení doplňovaného plynu se nastavuje tak, aby se udrželo složení plynu v reakční zóně v podstatě v ustáleném stavu.

Pro zajištění úplné fluidizace se recyklovaný plyn a, je-li to zapotřebí, i část nebo všechny doplňovaný plyn uvádí do reaktoru v místě 20 pod ložem. Nad místem vrácení recyklu je umístěno rozdělovací patro 22 pro plyn. Rozdělovací patro zajišťuje dobré rozptylování plynu a rovněž podpírá lože pryskyřice po uzavření přívodu plynu.

Část plynového proudu, která nezreaguje v loži, tvoří recyklovaný plyn, který se odvádí z polymerační zóny, přednostně tak, že se vede do zóny 14 snižující rychlost, umístěné nad ložem, ve které se strženým částicím umožní spadnout nazpět do lože.

Recyklovaný plyn se pak stlačuje v kompresoru 24 a pak se vede přes tepelný výměník 26, kde se zbavuje reakčního tepla před tím, než se vrací do lože. Konstantní odvádění reakčního tepla má za následek, že neexistuje žádný pozorovatelný teplotní gradient v horní části lože. Teplotní gradient existuje ve spodní části lože ve vrstvě o tloušťce 15 až 30 cm mezi teplotou přiváděného plynu a teplotou zbytku lože. Bylo pozorováno, že lože téměř okamžitě přizpůsobuje teplotu recyklovaného plynu nad touto spodní vrstvou zóny lože teplotě zbytku lože, čímž se lože udržuje za podmínek ustáleného stavu při v podstatě konstantní

teplotě. Recyklovaný plyn se pak vrací do reaktoru v místě 20 v základně reaktoru, odkud postupuje rozdělovacím patrem 22 do fluidního lože. Kompresor 24 může být umístěn rovněž ve směru po proudu za tepelným výměníkem 26.

Při běžných polymeracích, které přicházejí v úvahu, je možno používat vodíku jako přenosového činidla. Poměr vodík/ethylen, v případě použití ethylenu jako monomeru, může při polymeraci ležet v rozmezí od 0 do 2,0 molu vodíku na mol monomeru v proudu plynu.

V proudu plynu může být rovněž přítomen jakýkoliv plyn, který je inertní vůči katalyzátoru a reakčním složkám. Kokatalyzátor se uvádí do recyklovaného proudu plynu v místě proti proudu před jeho ústím do reaktoru, například ze zásobníku 28 potrubím 30.

V reaktoru s fluidním ložem je jak známo, nutno pracovat při teplotě pod teplotou spékání částic polymeru. Aby se tedy zajistilo, že ke spékání nebude docházet, provozní teplota musí být nižší než teplota spékání. Při výrobě polymerů ethylenu se pro získání produktů o hustotě v rozmezí od asi 940 do 970 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ používá pracovní teploty přednostně od asi 90 do 100 °C, zatímco teploty v rozmezí od asi 75 do 95 °C se přednostně používá pro získání produktů o hustotě v rozmezí od asi 910 do asi 940 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

Fluidní reaktor normálně pracuje za tlaku až do asi 7 000 kPa a přednostně pracuje za tlaku asi 7 030 až 2 400 kPa, přičemž když se pracuje za vyšších tlaků ležících v tomto rozmezí, usnadňuje se přenos tepla, poněvadž zvýšení tlaku zvyšuje jednotkovou objemovou tepelnou kapacitu plynu.

Katalyzátor se dávkuje do lože v místě 32, které leží nad rozdělovacím patrem 22, rychlostí, která se rovná rychlosti jeho spotřebovávání. Uvádění katalyzátoru v místě nad rozdělovacím patrem je důležité, poněvadž uvádění pod rozdělovacím patrem by mohlo způsobit zahájení polymerace v tomto místě a nakonec ucpání rozdělovacího patra. Dávkování do lože pohyblivých částic místo toto napomáhá rozdělení katalyzátoru v loži a zabraňuje tvorbě místních „skvrn“ s vysokou koncentrací katalyzátoru, které by mohly mít za následek vznik tzv. „horkých skvrn“.

Pro vnášení katalyzátoru do lože se používá plynu, který je inertní vůči katalyzátoru, jako dusíku nebo argonu.

Za daného souboru provozních podmínek je fluidní lože udržováno ve v podstatě konstantní výšce odváděním částí lože ve formě produktu rychlostí, která je shodná s rychlostí tvorby částic polymerního produktu. Poněvadž rychlost vývinu tepla je přímo úměrná tvorbě produktu, je pro rychlost tvorby částic polymeru při konstantní rychlosti plynu určující vzrůst teploty plynu například reaktorem (tj. rozdíl mezi teplotou

vstupního plynu a teplotou odcházejícího plynu).

Polymerní produkt ve formě částic se přednostně kontinuálně odvádí v místě **34** u rozdělovacího patra **22** nebo v jeho blízkosti. Reaktor nevyžaduje použití žádných míchacích prostředků a/nebo prostředků pro stírání stěn.

Reakční nádoba je normálně zkonstruována z uhlíkaté oceli tak, aby mohla snášet shora uvedený provozní podmínky.

K bližšímu dokreslení problémů, spojených s použitím katalyzátorů typu IV, bude pro názornost použito připojeného výkresu.

Katalyzátor na bázi titanu (typ IV) se přivádí do reaktoru **10** v místě **32**. Za běžných provozních podmínek se při výrobě určitých pryskyřic po krátké době, řádově asi po 36 až 72 hodinách, začínají vytvářet v reaktoru **10** nánosy, v místě blízko stěny reaktoru a ve vzdálenosti přibližně poloviny průměru reaktoru nad základnou fluidního lože. Tyto nánosy roztavené pryskyřice se začínají objevovat v oddělovací zóně **40** a rychle ucpávají systém, takže je nutno zastavit provoz reaktoru. Tvorba nánosů začíná typicky poté, co se v reaktoru **10** vyrobí pryskyřice v množství odpovídajícím šesti- až desetinásobku hmotnosti lože pryskyřice.

Zkoumání příčin vzniku nánosů a množství jejich odstraňování byla věnována velká pozornost. Během výzkumů byly instalovány do stěn reaktoru termočlánky ve výšce 1/ až 1/2 průměru reaktoru nad rozdělovacím patrem pro plyn. Za normálních provozních podmínek ukazovaly tyto termočlánky teplotu odpovídající teplotě fluidního lože. Při tvorbě nánosů zaznamenávaly tyto termočlánky teplotní výkyvy až o asi 20 °C nad teplotu fluidního lože, takže spolehlivě indikovaly tvorbu nánosů. Kromě toho se pomocí elektrostatického voltmetru měří napětí na kulové elektrodě o průměru 12,7 mm, umístěné ve fluidním loži ve vzdálenosti 25,4 mm radiálně od stěny reaktoru a 1/2 průměru reaktoru nad rozdělovacím patrem pro plyn. Tato poloha byla zvolena z toho důvodu, že tvorba nánosů byla pozorována nejprve v pásu 1/4 až 3/4 průměru reaktoru nad základnou fluidního lože. Jak je dobře známo z hlubokých fluidních loží, tato oblast odpovídá oblasti nejmenší intenzity mísení v blízkosti stěny, to znamená nulové zóny, kde se pohyb částic v blízkosti stěny mění z obecně stoupavého na obecně klesající. Zkoumání příčin tvorby nánosů se dále týkalo faktorů, ovlivňujících mísení ve fluidním loži, provozních podmínek v reaktoru, velikost částic katalyzátoru a pryskyřice, distribuce velikostí částic a dalších. Byla zjištěna korelace mezi vytvářením nánosů a vznikem statického elektrického náboje na částicích pryskyřice v blízkosti stěn reaktoru. Pokud je hladina statického napětí částic pryskyřice v určitých

místech v blízkosti stěny reaktoru s fluidním ložem nízká, reaktor funguje normálně a nánosy se netvoří. Když hladina statického napětí v těchto místech překročí kritickou hodnotu, dochází k neregulovatelné tvorbě nánosů a provoz reaktoru musí být zastaven.

Překvapivě nedocházelo k žádné významnější tvorbě nánosů u žádné z pryskyřic za použití katalyzátorů typu IV v reaktorech, ve kterých bylo předtím použito katalyzátorů typu II nebo v reaktorech, ve kterých bylo před tím použito katalyzátorů typu I až III.

Dále bylo zjištěno, že vytváření nánosů může být podstatně sníženo a v některých případech zcela eliminováno regulací statického napětí ve fluidním loži v místě blízko stěny reaktoru na hodnoty nižší než jsou kritické hodnoty vytváření nánosů. Tato kritická hodnota pro vytváření nánosů není pevnou hodnotou, ale je komplexní funkcí závislé na proměnných veličinách, jako je teplota slinování pryskyřice, provozní teplota, elevační síly ve fluidním loži, distribuce velikostí částic pryskyřice a složení recyklovaného plynu.

Kritická hodnota napětí V_c pro tvorbu nánosů ethylenových homopolymerů a ethylen-butenových kopolymerů je především funkcí teploty slinování pryskyřice, teploty reaktorového lože a koncentrace vodíku v recyklovaném plynu. Vztah může být vyjádřen rovnicí:

$$V_c = -8\,000 - 50 T_s + 90 [H_2] + 150 T_o$$

kde

V_c = napětí, pod kterým nedochází k tvorbě nánosů, ve voltech,

T_s = teplota slinování pryskyřice za reakčních podmínek, ve °C,

T_o = teplota v reaktoru, ve °C a

$[H_2]$ = molární % vodíku v recyklovaném plynu.

Teplota slinování pryskyřice za provozních podmínek v reaktoru je teplota, při které dochází u usazeného lože pryskyřice, které je ve styku s plynem, majícím stejné složení, jako recyklovaný plyn používaný v reaktoru při výrobě pryskyřice, kde slinování pryskyřice a tvorba aglomerátů při snaze o refluidizaci po ponechání lože v klidovém stavu po dobu patnácti minut. Teplota slinování se snižuje při snižování hustoty pryskyřice, zvyšování indexu toku taveniny a zvyšování množství rozpuštěných monomerů.

Konstantní veličiny v rovnici byly stanoveny z údajů, zjištěných během provozu reaktoru v okamžiku, kdy se právě začínají projevovat symptomy tvorby nánosů, tj., když termočlánek umístěný ve stěně reaktoru začíná zaznamenávat teplotní výkyvy směrem

nahoru nad teplotu lože. Napětí, indikované shora uvedenou elektrodou kolísá s časem v důsledku nepravidelné povahy fluidního lože. Proto je kritické napětí V_c vyjádřeno ve formě středního napětí v daném časovém úseku. Hodnoty napětí se obtížně interpretují, poněvadž při oddělování nánosů, vzniklého v důsledku statického náboje, od stěny reaktoru vzniká přídavný elektrický náboj. Kromě toho může tvorba nánosů započít jako velmi lokální jev, který se pak dále šíří, což zamlžuje interpretaci hodnot napětí.

Ačkoliv mechanismus vytváření nánosů není plně vysvětlen, je pravděpodobné, že se statická elektřina vytvářená ve fluidním loži přenáší na částice pryskyřice. Když dosáhne náboj na částicích hodnoty, kdy elektrostatické síly, snažící se udržet nabitě částice blízko stěny reaktoru, převýší elevační síly v loži, usilující o pohyb částice od stěny, vytvoří se v blízkosti stěny reaktoru nefluidizovaná vrstva částic polymerizující pryskyřice obsahujících katalyzátor. Přestup tepla z této vrstvy není dostatečný pro odvádění tepla polymerizace, neboť nefluidizovaná vrstva v blízkosti stěny má menší styk s fluidizačním plynem než částice ve fluidizované části lože. Teplota polymerizace zvyšuje teplotu nefluidizované vrstvy v blízkosti stěny reaktoru, až dojde k roztavení a spečení částic. V tomto okamžiku dojde k přilepení dalších částic z fluidizujícího lože k roztavené vrstvě a nános se zvětšuje tak dlouho, až se uvolní od stěny reaktoru. Oddělení nevodiče od vodiče (nánosů stěny reaktoru) způsobuje jak známo další vytváření statické elektřiny a urychluje další tvorbu nánosů.

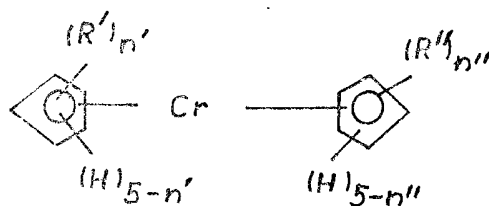
Jsou známy různé postupy snižování nebo odstraňování statického napětí. Tyto postupy zahrnují 1. zmenšení rychlosti vytváření náboje, 2. zvýšení rychlosti vybíjení elektrického náboje a 3. neutralizaci elektrického náboje. Jako příklady postupů, které jsou vhodné pro použití ve fluidním loži je možno uvést: 1. použití přísady zvyšující vodivost částic, čímž se zajistí vodivostní dráha pro vybití, 2. instalaci uzemňovacího zařízení ve fluidním lože, čímž se vytvoří přídavná oblast pro vybíjení elektrostatického náboje do země, 3. ionizaci plynu nebo částic elektrickým vybitím za vzniku iontů neutralizujících elektrostatický náboj částic a 4. použití zdrojů radioaktivního záření pro tvorbu neutralizujících náboje na částicích. Aplikace těchto postupů v průmyslovém měřítku ve fluidním loži polymeračního reaktoru nemusí být proveditelné nebo praktické. Žádná použitá přísada nesmí otravovat polymerační katalyzátor a nesmí nepříznivě ovlivňovat kvalitu produktu. Tak nemůže být použito vody, nejčastěji používané přísady ke snížení náboje na částicích, neboť je prudkým jedem pro katalyzátor. Instalace uzemňujícího zařízení může ve skutečnosti vyvolat další elektrosta-

tický náboj v důsledku tření částic pryskyřice o kovový povrch. Využití iontových generátorů a radiačních zdrojů nastoluje závažné problémy, pokud se týče měřítka. Ionty vytvářené elektrickým vybíjením nebo radiací jsou přitahovány stěnami reaktoru a dalšímu uzemněními předměty a projdou pouze omezenou vzdálenost, než se dostanou do styku s uzemněným předmětem. To znamená, že ionty nemusí urazit dostatečnou vzdálenost od místa jejich tvorby, potřebnou k vybití oblasti lože, kde se tvoří nánosy. Tvorba iontů ve fluidním loži je výrazně omezena tlumivým účinkem oblaku nabitých částic, který se tvoří kolem generátoru iontů. To znamená, že počet zdrojů vytváření iontů musí být velký, což přispívá ke složitosti a nebezpečí, které vyvolávají zdroje radiace nebo generátory iontů umístěné uvnitř nebo v blízkosti reaktoru obsahujícího stlačený uhlovodík. Během zkoumání bylo zjištěno, že účinné preparace stěn nádoby reaktoru za účelem snížení tvorby elektrostatického náboje se může dosáhnout tak, že se reaktor udržuje po krátkou dobu (například dvou týdnů) v provozu za použití katalyzátoru obsahujícího chrom (typu I až III), ve kterém je chrom alespoň po část doby setrvávání v reaktoru ve dvojmocném nebo trojmocném stavu.

S překvapením bylo rovněž zjištěno, že pokud jsou stěny nádoby reaktoru ošetřeny před započetím polymerizace sloučeninou chromu ve valenčním stupni 2 nebo 3, je tvorba nánosů podstatně omezena a v některých případech zcela odstraněna.

Sloučeniny, použité při způsobu podle vynálezu, obsahují chrom ve valenčním stavu 2 nebo 3. Příkladem vhodných sloučenin pro použití podle vynálezu jsou:

bis(cyklopentadienyl) chromaté sloučeniny obecného vzorce:



kde

každý ze symbolů

R' a R'' , které jsou stejné nebo různé, představuje uhlovodíkový zbytek obsahující 1 až 20 atomů uhlíku včetně a

každý ze symbolů

n' a n'' , které jsou stejné nebo různé, představuje celé číslo od 0 do 5 včetně.

Uhlovodíkové zbytky R' a R'' mohou být nasycené nebo nenasycené a mohou zahrnovat alifatické, alicyklické a aromatické zbytky, jako je methyl-, ethyl-, propyl-, butyl-, pentyl-, cyklopentyl-, cyklohexyl-, allyl-, fenyl- a naftylskupina. Jako další specifické sloučeniny, které jsou vhodné pro účely předkládaného vynálezu, je možno uvést acetylacetonát chromitý, dusičnan chromitý, octan chromitý nebo chromnatý, chlorid chromnatý nebo chromitý, bromid chromnatý nebo chromitý, fluorid chromnatý nebo chromitý, síran chrominatý nebo chromitý a polymerační katalyzátory, vyrobené ze sloučenin chromu, ve kterých je chrom ve valenčním stavu +2 nebo +3.

Výhodnou sloučeninou chromu je v důsledku vynikajících dosahovaných výsledků bis(cyklopentadienyl)chrom (chromocen).

Obecně se sloučenina chromu zavádí do reaktoru před polymerací a může se zavádět jakýmkoliv známým způsobem tak, aby s ní přišly stěny reaktoru do styku.

Při přednostním provedení se sloučenina chromu rozpustí ve vhodném rozpouštědle a zavádí do reaktoru v inertní nebo nereaktivní atmosféře. Pro lepší dispergaci sloučeniny chromu v reaktoru je možno použít lože pryskyřice.

Vhodným rozpouštědlem pro tento účel je například benzen, toluen, isopentan, hexan a voda. Vynález však není omezen na použití těchto konkrétních látek. Volba a použití rozpouštědla závisí na formě sloučeniny chromu a zvolené formě aplikace. Funkcí rozpouštědla je nést sloučeninu chromu a napomáhat její dispergaci. Jako neomezuující příklady vhodného inertního a nereaktivního plynu je možno uvést dusík, oxid uhličitý, methan, ethan a vzduch.

Množství sloučeniny chromu, použité při postupu by mělo být dostatečné pro dosažení požadovaného účinku a odborník ho obvykle může snadno určit. Výhodné je obecně množství alespoň 17×10^{-7} kmolů chromu na čtvereční metr povrchu, který má být ošetřen, výhodně $4,8 \times 10^6$ až $24,4 \times 10^{-5}$ kmolů na čtvereční metr povrchu.

Předložený vynález je zvláště určen pro výrobu lineárních homopolymerů ethylenu nebo lineárních kopolymerů ethylenu obsahujících alespoň 90 % molárních ethylenu a menší podíl do 10 % molárních jednoho nebo více C₃ až C₈ α -olefinů, poněvadž právě při výrobě těchto polymerů za použití katalyzátoru na bázi titanu se vyskytují problémy spojené s tvorbou nánosů. Používané C₃ až C₈ α -olefiny by neměly obsahovat rozvětvení na žádném uhlíkovém atomu blíže než čtvrtý uhlíkový atom. Výhodnými C₃ až C₈ α -olefiny jsou propylen, 1-buten, 1-pentan, 1-hexen, 4-methyl-1-penten, 1-hepten a 1-okten. Vynález lze přirozeně použít i při výrobě homopolymerních a kopolymerních pryskyřic z α -olefinů, kdy monomerní vsázka neobsahuje ethylen.

Homopolymery a kopolymery mají husto-

tu asi 970 až asi 910 kg/m³. Hustota kopolymeru je při daném indexu toku taveniny regulována především množstvím C₃ až C₈ komonomeru, který se kopolymeruje s ethylenem. Zavedení postupně se zvětšujících množství homonomerů do kopolymerů má za následek postupně se snižující hustotu kopolymeru. Za stejných reakčních podmínek se bude množství každého jednotlivého C₃ až C₈ komonomeru, potřebného pro dosažení stejného výsledku, měnit od monomeru k monomeru. V nepřítomnosti komonomeru by ethylen homopolymeroval.

Index toku taveniny homopolymeru nebo kopolymeru je odrazem jeho molekulové hmotnosti. Polymery s relativně vysokou molekulovou hmotností mají relativně vysokou viskozitu a nízký index toku taveniny.

Následuje popis typického způsobu využití vynálezu pro snížení tvorby nánosů. Reakční nádoba, jako například nádoba znázorněná na obr. 1, která je citlivá na tvorbu nánosů při polymeraci shora uvedených látek za použití katalyzátorů typu IV, se zčásti naplní granulární polyethylenovou pryskyřicí, která se profoukne nereaktivním plynem, jako dusíkem, a fluidizuje se cirkulací tohoto nereaktivního plynu reaktorem rychlostí vyšší, než je minimální rychlost fluidizace (Gmf) granulovaného polyethylenu, přednostně rychlostí odpovídající troj- až pětinasobku Gmf. Použití lože fluidizované pryskyřice je třeba chápat jako účelné opatření při tomto způsobu, které však nemá pro způsob rozhodující význam. Zatímco nereaktivní plyn cirkuluje, zavede se do reaktoru sloučenina obsahující chrom, jako je chromocen, buď sama o sobě, nebo výhodně rozpuštěná v inertním rozpouštědle, jako je toluen. Koncentrace sloučeniny chromu v inertním rozpouštědle nemá pro způsob podle vynálezu rozhodující význam a odborník ji může stanovit tak, aby bylo zajištěno úplné rozpuštění sloučeniny chromu v rozpouštědle. Při přednostním provedení je typická koncentrace 6 až 8 % hmotnostních chromocenu v toluenu. Do reaktoru se vstříkne asi $19,5 \cdot 10^{-5}$ kmolu sloučeniny obsahující chrom na každý čtvereční metr povrchu, který se má ošetřit. Sloučenina obsahující chrom se uvede do styku s kovovými povrchy systému, prostřednictvím cirkulace nereaktivního plynu. Ošetření se provádí po dobu, potřebnou k dosažení požadovaného výsledku, výhodně několik hodin až několik dnů. Při jiných způsobech se nanáší chemická sloučenina na kovové povrchy nátěrem, nástřikem nebo jinými obvyklými způsoby. Po ošetření je reaktor připraven k polymerizaci prováděné obvyklým způsobem.

Následující příklady specifického provedení slouží k dokreslení způsobu podle vynálezu, aniž by jeho podstatu nějak omezovaly. Do rozsahu vynálezu spadá i použití různých modifikací.

Příklady 1 až 8 byly prováděny v reaktoru s fluidním ložem podle obr. 1. Použitý katalyzátor byl Zieglerova typu na bázi titanu a byl nanesen na pórovitém oxidu křemičitém, jako nosiči. Jednalo se o katalyzátor označený shora jako katalyzátor typu IV. Jako kokatalyzátoru bylo použito triethylhliníku. Jako produkty byly připravovány kopolymery ethylenu a 1-butenu. Jako přenosového činidla se použilo vodíku za účelem regulace indexu toku taveniny polymeru. V příkladech 1 a 2 nebylo reaktoru předem použito pro výrobu polyethylenu s jiným katalyzátorem s výjimkou katalyzátorů typu IV.

Příklad 1

Reaktor s fluidním ložem je uveden do provozu za podmínek, navržených pro výrobu filmotvorného kopolymery ethylenu o nízké hustotě, tj. o hustotě $918 \text{ kg} \cdot \text{m}^3$, indexu toku taveniny $10 \text{ g}/10 \text{ min}$ a teplotě slepování 104°C . Reakce se zahájí dávkováním katalyzátoru do reaktoru s předloženým ložem granulované pryskyřice podobné požadovanému produktu. Jako katalyzátoru se použije směsi 5,5 dílu chloridu titaničitého, 8,5 dílu chloridu hořečnatého a 14 dílů tetrahydrofuranu, která je nanese na 100 dílech oxidu křemičitého Davisonova stupně 952. Oxid křemičitý byl předem dehydratován při 800°C a zpracován se čtyřmi díly triethylaluminia a před nanesením aktivován 35 díly tri-n-hexyl aluminia po nanesení. Před spuštěním dávkování katalyzátoru se reaktor a pryskyřice zahřejí na provozní teplotu 85°C a zbaví nečistot proudem dusíku, proudícím ložem pryskyřice. Koncentrace ethyleny, butenu a vodíku se nastaví na 53, 24 a 11 %. Kokatalyzátor se přivádí v množství 0,3 dílu triethylaluminia na jeden díl katalyzátoru.

Spuštění reaktoru probíhá normálně. Po době provozu 29 hodin, při které se vyrobí 6,5násobek hmotnosti fluidního lože, zaznamenají termočlánky umístěné přímo ve stěně reaktoru ve výšce $1/2$ průměru reaktoru nad rozdělovacím patrem pro plyn teplotní výkyvy 1 až 2°C nad teplotu lože. Dřívější zkušenost ukazuje, že takové teplotní výkyvy jsou pozitivním důkazem tvorby nánosů pryskyřice ve fluidním loži. Současně se zvýší napětí v loži (měřené elektrostatickým voltmetrem spojeným se sférickou elektrodou o průměru 12,7 mm a umístěnou ve vzdálenosti 25,4 mm odstěny reaktoru ve výšce $1/2$ průměru reaktoru nad rozdělovacím patrem pro plyn) z asi $+1500$ až $+2000$ voltů na více než $+5000$ voltů a následně se v průběhu 3 minut sníží zpět na $+2000$ V. Kolísání teploty a napětí pokračuje asi 12 hodin a zvyšuje se jeho frekvence a velikost. Během této doby se začínají v produktu objevovat nánosy roztavené po-

lyethylenové pryskyřice. Důkazy tvorby nánosů začínají být postupně průkaznější, tj. výkyvy teploty dosahují až 20°C nad teplotou lože a vysoká teplota se udržuje po stále delší časový úsek. Rovněž se zvyšuje frekvence kolísání napětí. Provoz reaktoru je nutno zastavit v důsledku velkého rozsahu tvorby nánosů.

Příklad 2

Reaktor s fluidním ložem podle příkladu 1 se uvede do provozu za podmínek výroby lineárního ethylenového kopolymery o nízké hustotě vhodného k vytlačování nebo odstředivému odlévání. Produkt má hustotu $934 \text{ kg} \cdot \text{m}^3$ index toku taveniny $5 \text{ g}/10 \text{ min}$ a teplotu slepování 118°C . Reakce se zahájí dávkováním katalyzátoru podobného katalyzátoru z příkladu 1 s tím rozdílem, že je aktivován 28 díly tri-n-hexylaluminia. Reaktor byl předem naplněn ložem granulované pryskyřice podobné požadovanému produktu. Před spuštěním dávkování katalyzátoru do reaktoru se reaktor a lože pryskyřice zahřejí na provozní teplotu 85°C a nečistoty se odstraní propláchnutím dusíkem. Pak se do reaktoru začne uvádět monomerní vsázka obsahující ethylen, toluen a vodík v koncentraci 52 %, 14 % a 21 %. Kokatalyzátor (triethylaluminium) se uvádí v množství 0,3 dílu na jeden díl katalyzátoru. Kontinuální provoz reaktoru probíhá po dobu 48 hodin, přičemž během této doby se vyrobí pryskyřice v množství devítinásobku obsahu pryskyřice v loži. Po těchto 48 hodinách hladkého provozu začínají z reaktoru společně s normálním, granulovaným produktem vycházet nánosy roztavené pryskyřice. V této době se zjistí, že napětí, měřené v místě $1/2$ průměru reaktoru nad rozdělovacím patrem pro plyn, má průměrnou hodnotu $+2000$ V a kolísá v rozmezí od 0 do $+10000$ V, zatímco termočlánky umístěné ve stejné výšce ve stěně reaktoru ukazují teplotní výkyvy o více než 15°C nad teplotu lože. Po dvou hodinách od prvního výskytu nánosů v produktu vycházejícím z reaktoru je nutno zastavit přívod katalyzátoru a kokatalyzátoru a tím zpomalit rychlost výroby pryskyřice, neboť nánosy ucpávají systém odvádění pryskyřice. Přívod katalyzátoru a kokatalyzátoru se obnoví po jedné hodině. Tvorba nánosů pokračuje a po dvou hodinách se přívod katalyzátoru a kokatalyzátoru opět zastaví a reakce se zastaví nástřikem oxidu uhelnatého. Napětí bylo v této době vyšší než $+12000$ V a výkyvy teploty indikované termočlánkem pokračují až do vstříknutí katalyzátoru jedu. Doba provozu od začátku až do zastavení provozu reaktoru pro tvorbu nánosů činí celkově 53 hodin a v reaktoru se vyrobí 10násobek objemu lože pryskyřice použité na začátku provozu.

Příklad 3

Reaktor podle příkladů 1 a 2 se ošetří následujícím způsobem:

Do reaktoru se předloží lože granulované pryskyřice a lože se proplachuje a suší dusíkem o vysoké čistotě do koncentrace vodní páry nižší než 10 ppm objemových. Pak se lože uvede do vznosu cirkulujícím dusíkem. Do lože se nastříkne chromocen[*bis*-(cyklopentadienyl)chrom] v roztoku v toluenu. Na každý čtvereční metr ocelového povrchu systému se přidá $21 \cdot 10^{-5}$ kmol chromocenu. Lože se zahřeje na 92 °C a dusík se cirkuluje 24 hodin. Po ukončení ošetření se lože ochladí na 40 °C a uvede se do něho 1,23 Nm³ vzduchu na každý kilogram chromocenu v systému za účelem oxidace chromocenu před odstraněním pryskyřice z reaktoru.

Reaktor se pak naplní ložem pryskyřice podobné pryskyřici popsané v příkladu 1. Lože se zahřeje na teplotu 85 °C, propláchne a před vstříknutím stejného katalyzátoru jako v příkladu 1 se přivádí buten, ethylen, vodík a kokatalyzátor v koncentracích, uvedených v příkladu 1. Reaktor se uvede do provozu za podmínek, určených pro výrobu filmotvorného polyethylenového kopolymeru o nízké hustotě. Hustota kopolymeru je 918 kg · m⁻³, index toku taveniny 1 g/10 min a teplota slinování 104 °C jako v příkladu 1. Reaktor byl udržován v provozu 90 hodin, přičemž bylo vyrobeno přibližně trojnásobné množství produktu než v příkladu 1. Pak se provoz reaktoru zastaví za účelem běžné inspekce a údržby. Nejsou pozorovány žádné výkyvy teploty ani tvorba nánosů. Na konci provozu je hodnota napětí, měřená blízko stěny ve výšce 1/2 průměru reaktoru nad rozdělovacím patrem pro plyn, stabilizována na -100 V, přičemž během provozu nedochází k žádnému podstatnému kolísání napětí.

Příklad 4

Reaktor použitý pro postup podle příkladu 3 se naplní ložem pryskyřice podobné pryskyřici podle příkladu 2. Lože se zahřeje na 90 °C, propláchne se a před vstříknutím katalyzátoru se do lože začne uvádět monomerní vsázka tvořená ethylenem (51 %), butenem (13 %) a vodíkem (18 %) a kokatalyzátorem (0,3 dílu na 1 díl katalyzátoru).

ru). Reakce započne hladce a vzniká při ní lineární polyethylenová pryskyřice o nízké hustotě. Její hustota je 934 kg · m⁻³, index toku taveniny 5 g/10 min a teplota slinování 118 °C.

Kontinuální provoz reaktoru se udržuje po dobu 80 hodin a před tím, než se přejde na výrobu produktu jiné kvality se vyrobí pryskyřice, jejíž množství odpovídá dvacetinásobku hmotnosti pryskyřičného lože. Termočlánky umístěné blízko povrchu stěny reaktoru 1/4 a 1/2 průměru reaktoru nad rozdělovacím patrem pro plyn ukazují několik krátkých (1 minuta) výkyvů teploty. Napětí měřené blízko stěny ve výšce 1/2 průměru reaktoru nad rozdělovacím patrem pro plyn má průměrně hodnotu +1 200 V a kolísá v rozmezí od 0 do +8 000 V. V zásobníku vyrobené pryskyřice se objeví několik kusů pryskyřice o rozměrech 6,3 × 25,4 × 25,4 mm ve formě spletek jemných částic, které tvoří ≤ 0,01 % vyrobené pryskyřice. Tyto spletky nesníží rychlost výroby, ani nezhorší kvalitu vyrobené pryskyřice.

Do shora popsaného vzorce pro hodnotu Vc lze dosadit následující hodnoty:

$$\begin{aligned} V_c &= -8\,000 - 50 \text{ (teplota slinování)} + \\ &+ 90 \text{ (koncentrace vodíku)} + 150 \text{ (provozní teplota)} \\ &= -8\,000 - 50 \text{ (118 °C)} + 90 \text{ (18 \%)} + \\ &+ 150 \text{ (90 °C)} \\ &= +1\,220 \text{ V.} \end{aligned}$$

Příklady 5 až 8

Provedou se čtyři pokusy za použití reaktoru a postupu podle příkladu 1 a 2 ke stanovení kritického napětí. V každém pokusu se vyrábějí různé ethylen-1-butenové kopolymery a/nebo ethylenové homopolymery, viz tabulka I.

Pod kritickým napětím Vc, se rozumí napětí, měřené blízko stěny reaktoru (1/2 průměru reaktoru nad rozdělovacím patrem pro plyn) v okamžiku výskytu symptomů tvorby nánosů (odchylky teploty nad teplotou lože zjišťované normálním malým termočlánkem, umístěným v plášti reaktoru). Teploty slepování se odhadnou ze zkoušek, při kterých se ukončí reakce, lože se nechá usadit na dobu 15 minut a pak se znovu uvede do vznosu.

Získané výsledky jsou uvedeny v následující tabulce I.

Tabulka I

Příklad	Koncentrace H_2 (%) mol)	Koncentrace ethylenu (%) mol)	Koncentrace 1-butenu (%) mol)	Katalyzátor podle příkladu	Index toku taveniny (g/10 min)	Hustota pryskyřice ($kg \cdot m^{-3}$)	Teplota slinutí ($^{\circ}C$)	Provozní teplota ($^{\circ}C$)	V_c (V)
5	11	53	24	1	1,0	918	104	85	+ 200 až +1 000
6	14	51	23	1	2,0	918	102	85	+ 200 až +1 000
7	30	50	7	2	12,0	926	108	85	+1 000 +2 100
8	21	85	0	2	7,5	965	125+	110	+4100

Jak je patrné z tabulky I, pro příklad 5, tvorba nánosů začíná při napětí vyšším než +1 000 V. Tabulka I dále ukazuje, že kritické

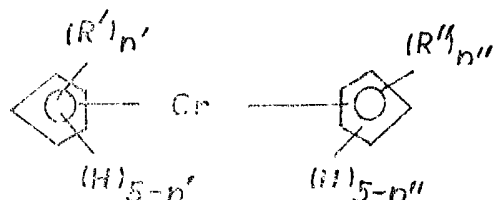
napětí závisí na teplotě slinování pryskyřice, provozní teplotě a koncentraci vodíku v recyklovaném plynu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob zmenšování tvorby nánosů při homopolymeraci ethyleny nebo jeho kopolymeraci s až 10 % molárními alespoň jednoho α -olefinu se 3 až 8 atomy uhlíku na lineární polymery v reaktoru s fluidním ložem za použití popřípadě modifikovaného a/nebo na nosiči naneseného Zieglerova katalyzátoru na bázi titanu, vyznačující se tím, že se do reakční nádoby před polymerací uvádí pod inertní atmosférou sloučenina dvojmocného nebo trojmocného chromu rozpouštěná v inertním rozpouštědle.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že inertním rozpouštědlem je toluen.

3. Způsob podle bodu 1 nebo 2, vyznačující se tím, že sloučenina chromu má obecný vzorec



kde

každý ze symbolů

R' a R'' , které jsou stejné nebo různé, představuje uhlovodíkový zbytek obsahující 1 až 20 atomů uhlíku včetně a

každý ze symbolů

n' a n'' , které jsou stejné nebo různé představuje celé číslo od 0 do 5 včetně.

4. Způsob podle bodu 3, vyznačující se tím, že sloučenina chromu je bis(cyklopentadienyl)chrom.

1 list výkresů

