[19] **المملكة العربية السعودية SA**
مدينة الملك عبدالعزيز للعلوم والتقنية

[11] رقم البراءة: ١٧٠
[45] تاريخ المنح: ١٤٢٥/٠٤/١٣هـ
الموافـــق: ٢٠٠٤/٠٦/٠١م

[12] براءة اختراع

[72] **اسم المخترع:** فرانشيسكو ماسي، ليا بارازوني، فرانشيسكو مينكوني، رينزو أنفيرنيزي، سيرجيو ماسيني، سيزار فيريرو، أنجلو موالي

[73] **مالك البراءة:** بوليميري يوروبا أس آر أل
عنوانه: فيا روجيرو ستيمو ٥٥، باليرمو، ميلان، ايطاليا

[74] **الوكيل:** سليمان ابراهيم العمار

[21] **رقم الطلب:** ٩٢١٣٠١٩١

[22] **تاريخ الإيداع:** ١٤١٣/٠٤/٢٨ هـ
الموافق: ١٩٩٢/١٠/٢٤ م

[24] **بداية سريان حقوق الملكية الفكرية:**
١٤٢٥/٠٤/١٣ هـ الموافق: ٢٠٠٤/٠٦/٠١ م

[30] **بيانات الأسبقية:**
٩١ MI ١٩٣٥ [IT] ايطاليا ١٩٩١م /٧/١٢

[51] **التصنيف الدولي[٧] :**
Int. Cl.[7]: C08F4/635

[56] **المراجع:**
براءة أمريكية ٤٥٤٠٧٥٦ ١٩٨٥/٠٩/١٠ م
طلب أوربي ٣٢٢٩٣٨ ١٩٨٩/٠٧/٠٥ م

[54] **اسم الاختراع:** مكون صلب لحفاز يستخدم للبلمـرة (المشتركة) للايثلين والفا-اوليفينات

[57] **الملخص:** يتعلق هذا الاختراع بمكون صلب لحفـاز للبلمـره (المشـتركة) (co) polymerization للايثيلين ethylene والفا – اوليفنات α – olefins ، ويحتوي على روابط مغنسـيوم – كربوكسـيلات magnesium – carboxylates معدن انتقـالي ويمكن تمثيلها بالصيغة التالية :

$$M_1Mg_{(0.3-20)}X_{(2-60)}Al_{(0-6)}(R\text{-}COO)_{(0.1-3)} \quad (I)$$

حيث تكون :
– M هي معدن واحد على الأقل يختار مـن بـين التيتـانيوم titanium والفانـديوم vanadium والزركونيوم zirconium والهفنيوم hafnium ،
– X هي هـالوجين halogen فيمـا عـدا اليـود iodine .
– R هـي جـذر هيـدروكربوني عطـري aromatic hydrocarbon radical أو أليفـاتي aliphatic أو أليفـاتي حلقـي cycloaliphatic يحتوي على ٤ ذرات كربون carbon على الأقل .

ويلي ذلك وصف لتحضر مكون فعال من الحفـاز (I) . واستخدامه في طرق البلمرة المشتركة للايثيلين والالفـا – اوليفينات .

٢١ عنصر حماية

مكون صلب لحفاز يستخدم للبلمرة (المشتركة) للايثيلين والفا - اولفينات

الوصف الكامل

خلفية الاختراع :

يتعلق هذا الاختراع بمكون صلب لحفاز ، وبطريقة تحضيره وإستخدامه في طرق البلمرة المشتركة (co) polymerization للايثيلين ethylene والفا - اوليفنات α – olefins.

ومن المعروف جيداً أن الايثيلين أو الالفا - اوليفينات بشكل عام يمكن أن يتم بلمرتها بواسطة إجراء عند ضغط منخفض باستخدام حفازات زيجلر - ناتا Ziegler - Natta. وتتألف تلك الحفازات عامةً من مركب لعناصر من المجموعة الفرعية ٤ - ٦ من الجدول الدوري (مركبات المعادن الانتقالية) مختلطة مع مركب عضو معدني organo metallic ، أو هيدريد hydride ، للعناصر التابعة للمجموعة ١ - ٣ من الجدول الدوري .

كما ان المكونات الصلبة لحفازات زيجلر - ناتا معروفة هي الأخرى ، وتحتوي على معدن انتقالي (عادة التيتانيوم titanium) ومعدن ثنائي التكافؤ (عادة المغنسيوم magnesium) وهالوجين halogen (عادة الكلور chlorine) وأيضاً ربما مادة مانحة للالكترونات (electron donor) . وتلك المكونات الصلبة المستخدمة بصحبة مركب عضو معدني من الالومينيوم aluminium تكوّن حفازات نشطة للبلمرة المشتركة للايثيلين بطرق يتم اجراؤها عند درجة حرارة وضغط منخفضين . وتصف براءة الاختراع الامريكية ٣٦٤٢٧٤٦ على سبيل المثال ، مكوناً صلباً لحفاز تم الحصول عليه بملامسة مركب لعنصر انتقالي مع هاليد halide معدني ثنائي التكافؤ bivalent metal معالج بمانح للالكترونات . ووفقاً لبراءة الاختراع الامريكية ٤٤٢١٦٧٤ يحصل على مكون صلب لحفاز بملامسة مركب لمعدن انتقالي مع الناتج من محلول كلوريد المغنسيوم في الايثانول ethanol بعد تجفيفه بالرش (spray-dried) .

ووفقاً لبراءة الاختراع البريطانية ١٤٠١٧٠٨ يحصل على مكون صلب لحفاز بالتأثير المتبادل لهاليد المغنسيوم magnesium halide ومركب غير مهلجن لعنصر انتقالي وهاليد الومينيوم aluminium halide .

وتصف براءتا الاختراع الامريكيتان ٣٩٠١٨٦٣ و ٤٢٩٢٤٠٠ مكونات صلبة لحفاز تم الحصول عليه بوضع مركب مغنسيوم غير مهلجن في حالة تلامس مع مركب معدن انتقالي غير مهلجن وهاليد الومينيوم .

كما أن براءة الاختراع الامريكية ٤٨٤٣٠٤٩ وطلب نشر براءة الاختراع الاوروبية ٢٤٣٣٢٧ يصفان مكونات صلبة لحفاز يحتوي على تيتانيوم ، مغنسيوم ، وكلور ومجموعات الكوكسي alkoxy groups ، وهي فائقة النشاط مع طرق البلمرة (المشتركة) للايثيلين ، التي تجرى عند ضغط وحرارة منخفضين ، باستخدام تقنية البلمرة في المعلق ، وعند حرارة وضغط مرتفعين على التوالي في أوعية او في مفاعلات انبوبية vessels or tubular reactors . وتلك المكونات الصلبة يتم الحصول عليها عموماً بتجفيف رذاذ محلول كلوريد مغنسيوم magnesium chloride في الايثانول للحصول على داعم نشط والذي يتفاعل بعدئذ مع رباعي الكوكسيد التيتانيوم titanium tetra alkoxide او مع رباعي كلوريد التيتانيوم titanium tetrachloride ومع الكيل كلوريد الألومينيوم alkyl aluminium chloride على التوالي.

وصف عام للاختراع

لقد وجد الأن وفقاً لهذا الاختراع أنه بالامكان الحصول على مكونات صلبة محسنة لحفاز بوجه عام وذلك عن طريق ادخال روابط كربوكسيلات - مغنسيوم magnesium – carboxylate وكربوكسيلات معدن انتقالي ، ومقارنتها بتلك التي يحصل عليها من طرق الفن (طرق تصنيع الحفازات (art)) المعروفة بالنسبة لنشاطها الأعلى تطوراً في طرق البلمرة المشتركة للايثيلين و α - اوليفينات التي يتم اجراؤها عند حرارة وضغط

منخفضين ، وعند حرارة وضغط مرتفعين وفي محلول ، وبالنسبة أيضا لطبيعة البوليمرات التي تم الحصول عليها بذلك .

ووفقاً لهذا ، فإن الوجه الأول first aspect من هذا الاختراع يتعلق بمكون صلب لحفاز للبلمرة المشتركة للايثيلين و α - اوليفينات يتم تحضيره بطريقة محددة طبقاً للاختراع والذي يحتوي على روابط مغنسيوم - كروبوكسيلات وكربوكسلات - معدن انتقالي ، والذي يمكن تمثيله بالصيغة التالية

$$M_1Mg_{(0.3-20)}X_{(2-60)}Al_{(0-6)}(R\text{-}COO)_{(0.1-3)}$$

حيث يكون فيها :

- M عبارة عن معدن واحد على الأقل يختار من بين التيتانيوم titanium والفاناديوم vanadium والزركونيوم zirconium والهفنيوم hafnium ،
- X يختار من بين الكلور chlorine او البروم bromine .
- R عبارة عن جذر هيدروكربوني اليفاتي aliphatic hydrocarbon أو أليفاتي حلقي cyloaliphatic او عطري (ارواماتي) aromatic محتوي على ٤ ذرات كربون على الأقل.

ووفقاً لأحد تجسيمات الاختراع ، فإن المعدن M في الصيغة (I) يمثل التيتانيوم أو التيتانيوم مع معدن آخر تم اختياره من بين الزركونيوم والهفنيوم بنسبة ذرية بين التيتانيوم والمعدن الآخر من ٠,٢٥ : ١ الى ٢ : ١ والنسبة المفضلة من ٠,٣٣ : ١ الى ١ : ١ .

وفي تجسيم آخر مفضل ، يمثل الهالوجين X في الصيغة (I) الكلورو او البروم وفي الصيغة المفضلة أكثر يكون الكلور .

لا يكون العدد الأقصى لذرات الكربون في الجذر R في الصيغة (I) حرجاً بشكل محدد particularly critical ، وعلى أية حال فإنه عموماً لا ينصح بأن يتجاوز قيمه ٢٥ .

ويتعلق الوجه الآخر من هذا الاختراع بطريقة لتحضير المكون الصلب للحفاز (I) والتي تتضمن ما يلي :

i) تكوين محلول في مذيب عضوي حامل من كربوكسيلات مغنسيوم او هاليد كربوكسيلات مغنسيوم :

$$MgX_n(R\text{-}COO)_{(2-n)} \qquad (II)$$

وكربوكسيلات معدن إنتقالي واحد على الأقل أو هاليد لكربوكسيلات معدن إنتقالي واحد على الأقل :

$$MX_m(R\text{-}COO)_{(4-M)} \qquad (III)$$

حيث يكون فيهما :

- M عبارة عن معدن على الأقل يختار من بين التيتانيوم والفانديوم والزركونيوم والهفنيوم .
- X عبارة عن هالوجين يختار من بين الكلور أو البروم
- R عبارة عن جذر هيدروكربوني أو أليفاتي أو أليفاتي حلقي أو عطري محتوي على ٤ ذرات كربون على الأقل وتصل حتى ٢٥ ذرة كربون .
- n تتراوح من صفر إلى ١ .
- m تتراوح من صفر إلى ٢ .

وبحيث تتراوح النسبة الذرية بين المغنيسيوم في الصيغة (II) والمعدن الإنتقالي (M) في الصيغة (III) بين ٠,٣ : ١ إلى ٢٠ : ١ .

ii) الكيل هاليد ألومينيوم alkyl aluminium halide من الصيغة IV التالية : إضافة الى محلول الخطوة (i) :

$$AIR'_PX_{(3-P)} \qquad (IV)$$

حيث يكون فيه :

- R' عبارة عن جذر الكيل خطي او متفرع محتوي من ١ - ٢٠ ذرة كربون ، و

- X عبارة عن ذرة هالوجين باستثناء اليود .

وحيث تكون النسبة بين ذرات الهالوجين في (IV) وإجمالي مجموعات الكاربوكسي في (II) و (III) تتراوح من ٠,٣ : ١ إلى ١٠ : ١ وذلك لترسيب المكون الصلب للحفاز (I) في هيئة حبيبات صلبة .

iii) إستعادة recovery المكون الصلب للحفاز من نواتج تفاعل الخطوة (ii) .

وقد يكون المذيب المستخدم لتحضير المحلول في الخطوة (i) من طريقة التحضير ، أي مذيب من المذيبات العضوية الخاملة (غير متفاعلة) تجاه المكونات الاخرى . والمذيبات المفضلة لهذا الغرض هي المذيبات الاليفاتية او الاليفاتية الحلقية او العطرية الهيدروكربونية ، السائلة في ظروف عملية التحضير ، كالهكسان hexane والهبتان heptane والاكتان octane والنونان nonane والديكان decane والانديكان undecane و الدوديكان dodecane والسيكلو بنتان cyclopentane والسيكلو هكسان cyclohexane والبترين benzene والتولوين toluene والزايلينات xylenes والميسيايلينات mesithylenes .

ومن أمثلة لمجموعات كاربوكسيلية R-COO ، في الصيغة (II) و (III) هي تلك التي يكون فيها :

- الجذر R عبارة عن الكيل خطي linear alkyl محتوي ٩ ذرات كربون على الاقل ، مثل مجموعات n- ديكانوات n - decanoate و n- انديكانوات n - undecanoate و n- دوديكانوات n - dodecanoate .

- الجذر R عبارة عن منتج الكيل متفرع branched alkyl ذو تفرع عند ذرة الكربون الثانوية في الموضع الفا (α) بالنسبة لذرة كربون الكربوكسيل carboxyl carbon :

$$R^1\text{-}\underset{\displaystyle R^2}{\underset{|}{CH}}\text{-}COO$$

بحيث يكون مجموع ذرات الكربون في R^1 و R^2 مساوياً ٢ على الأقل ، مثلاً مجموعات الايزو بيوتيرات isobutyrate و مجموعات ٢ - ميثيل بيوتيرات 2- methylbutyrate ومجموعات ٢ - ايثيل هكسانوات 2- ethylhexanoate .

- الجذر R عبارة عن الكيل متفرع له فرعين على ذرة الكربون الثلاثية في الموضع α بالنسبة لذرة كربون الكربوكسيل :

$$\begin{array}{l} R^3 \\ | \\ R^4\text{-}C\text{-}COO \\ | \\ R^5 \end{array}$$

حيث يكون مجموع ذرات الكربون في R^3 و R^4 و R^5 مساوياً ٣ ، مثلاً مجموعات ٢ ، ٢ - ثنائي ميثيل بروبانوات 2,2-dimethyl propanoate والفيروستات versatate .

- الجذر R عبارة عن الكيل متفرع عند ذرة الكربون الثنائية في الموضع بيتا (β) بالنسبة لذرة كربون الكربوكسيل :

$$\begin{array}{l} R^6 - CH - CH_2 - COO \\ \quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad R^7 \end{array}$$

حيث يساوي مجموع ذرات الكربون في R^6 و R^7 ٤ على الأقل مثل مجموعات ٣ - ايثيل بنتانوات 3 – ethyl pentanoate والسيترونيلات citronellate .

- الجذر R عبارة عن الكيل حلقي cycloalkyl أو آريل حلقي cycloaryl أو الكيلين الكيل حلقي alklene cycloalkyl أو الكيلين أريل حلقي alkylene cycloaryl :

$$R^8\text{-}(CH_2)_S\text{-}COO$$

حيث يمثل R^8 جزء الالكيل الحلقي أو الأريل الحلقي أما أحادي الحلقة أو ذو حلقات متكافئة أو غير متكافئة ، كما تتراوح قيمة S من صفر إلى ١٠ ، مثلاً مجموعة النفثينات naphthenate group .

- الجذر R عبارة عن الكيل مستبدل بآريل في الموضع الفا (α) بالنسبة لذرة كربون مجموعة الكربوكسيل :

$$R^9 - CH(R^{10}) - COO$$

حيث تكون R^9 عبارة عن آريل ، مثلاً فينيل phenyl وتكون R^{10} عبارة عن الكيل محتوي على ذرة كربون واحدة على الأقل ، مثلاً المجموعة ٢- فينيل بيوتيرات 2 – phenylbutyrate .

ووفقاً لتجسيد واحد من هذا الاختراع ، يمثل المعدن M ، في الصيغة (III) التيتانيوم أو التيتانيوم مع معدن آخر يختار من الزركونيوم والهافنيوم ، بنسبة ذرية بين التيتانيوم والمعدن الآخر من ٠,٢٥ : ١ الى ١ : ١ والنسبة المفضلة من ٠,٣٣ : ١ الى ١ : ١ تمثل X في الصيغتين (II) و (III) كلور أو بروم ، ويفضل الكلور .

ووفقاً لتجسيد آخر ، فإن n في الصيغة (II) ذات قيمة ٠,١ على الأقل والمفضل ٠,٥ – ١ على الأقل ، و m في الصيغة (III) ذات قيمة ٠,١ على الأقل والمفضل ٠,٢ – ٢ .

ويكون ملائماً في خطوة (i) خلط محلول من المركب (II) في المذيب المختار مع محلول من المركب (III) في نفس المذيب ، أو في مذيب مختلف ، والعمل في درجة حرارة الغرفة (٢٠ – ٢٥° م) أو حرارة قريبة منها . ويمكن الحصول على محاليل المركبين (II) و (III) في المذيبات ذات الصلة بطريقة عملية بسيطة والتي ستوصف ، فيما بعد ، وموضحة بالأمثلة .

وفي الخطوة (ii) من الطريقة ، يضاف هاليد الومينيوم (IV) ويفاعل مع المحلول المحضر في الخطوة (i) . وهاليدات الالومينيوم aluminium halide المفضلة هي الكيل كلوريدات alkyl aluminium chlorides وبروميدات الألومينيوم alkyl aluminium bromides ، والذي فيها الالكيل يحتوي من ١ – ٦ ذرات كربون . وهاليدات الالومينيوم المفضلة اكثر كذلك

هي ثنائي كلوريد ايثيل الومينيوم ethyl aluminium dichloride وكلوريد ثنائي ايثيل الومينيوم diethyl aluminium chloride ونصف كلوريد ايثيل الومينيوم ethyl aluminium sesquichloride وثنائي كلوريد ايزوبيوتيل الومينيوم isobutyl aluminium dichloride وبروميد ثنائي ايثيل الومينيوم diethyl aluminium bromide و ثنائي بروميد ايثيل الومينيوم ethyl aluminium dibromide . وبالامكان اضافة هاليد الومينيوم كما هو أو في هيئة محلول في مذيب عضوي خامل يختار من بين المذيبات المستخدمة في تحضير محلول الخطوة (i) .

وفي الخطوة (ii) يكون من الملائم العمل عند درجة حرارة تتراوح بين ٢٠° - ١٢٠° م لمدة تعتمد على درجة الحرارة المختارة ، وقد تتراوح من ٠,٥ الى ٨ ساعات . وفي الطريقة المفضلة ، يضاف هاليد الالومينيوم الى محلول المركبين (II) و (III) عند درجة حرارة الغرفة (٢٠° - ٢٥° م) أو درجة حرارة قريبة منها ثم يسخن المحلول الناتج الى درجة حرارة تتراوح بين ٥٠° - ١٠٠° م لمدة من ٤٥ - ١٨٠ دقيقة .

وبإجراء العملية تحت تلك الظروف ، يحصل المكون الصلب للحفاز (I) في هيئة راسب مسحوق حجم حبيباته من ١٠ - ٤٠ ميكرو متر (μm) . وعندما تمثل M التيتانيوم ، يحصل على حفازات (I) حيث فيها النسبة بين التيتانيوم في حالته الثلاثية التكافؤ ومجموع التيتانيوم في حالته الثلاثية والرباعية تتراوح بوجه عام من ٠,٩ : ١ الى ١ : ١ .

يفصل المكون الصلب للحفاز الحاصل هكذا من المعلق في الخطوة (iii) باستخدام الطرق المعتادة مثل الترويق (الصفق) decantation أو الترشيح filtration أو الطرد المركزي ، ثم يغسل بمذيب هيدروكربوني وربما يجفف .

وكما فصّل من قبل ، يمكن تحضير مركبات (II) و (III) مباشرة في محلول باستخدام طريقة عملية وبسيطة .وبتفصيل أكثر ، يمكن الحصول على مركبات (II) بمفاعلة حمض كربوكسيليك R-COOH (حيث R مماثلة للتعريف السابق ذكره) مع هاليد مغنسيوم MgX_2 (حيث X كما عرفت من قبل) ، وفقاً للتفاعل التالي :

$$MgX_2 + (2-n)\ R\text{-}COOH \longrightarrow MgX_n\ (R\text{-}COO)_{(2-n)} + (2-n)\ HCl$$

وبالمثل ، يمكـــن الحصول على مركبات (III) بمفاعلة حمض كربوكسيليك R-COOH (حيث R لها التعريف المذكور سابقاً) مع هاليد معدن M (MX_4 ، حيث تكون X كمـــا سبق تعريفها) ، وفقاً للتفاعل التالي :

$$MX_4\ (4-m)\ R\text{-}COOH \longrightarrow MX_m\ (R\text{-}COO)_{(4-m)} + (4-m)\ HCl$$

وأمثلة لأحمـــاض كـــربوكسيليك مـــلائمة R-COOH هي أحماض n- ديكـــانويك n – decanoic و n- انديكانويك n – undecanoic و n- دوديكانويك n – dodecanoic و ٢ – ايثيل هكســـانويك 2 – ethylhexanoic وفيرســـاتيك versatic وســـيترونيلليك citronellic ونفثنيك naphthenic و٢ – فينيل – بيوتيريك 2 – phenyl – butyric .

كما ان هاليد المغنسيوم المستخدم لتلك الغاية قد تكون :

- هاليد مغننسيوم عالي التبلور ، حجمه الحبيبي المفضل لا يتعدى ١٠٠ ميكرو مـــتر (μm) ومحتواه المائي المفضل اقل من ٠,٢ ٪ بالوزن .

- هاليد مغنسيوم لا بللوري (amorphous) جزئياً أو كلياً ، مثل الذي يمكن الحصول عليـــه بطحن هاليد المغنسيوم البللوري لمدة طويلة أو بتجفيف رذاذ spray-drying محاليل مائيـــة أو عضوية من هاليد المغنسيوم .

ومن بين كافة هاليدات المغنسيوم فإن المفضل للاستخدام هو كلوريـــد المغنســـيوم اللابللوري الذي يحصل عليه بتجفيف محاليل ايثانولية لكلوريد المغنسيوم بالرش كما وصـــف على سبيل المثال في براءة الاختراع الامريكية رقم ٤٨٤٣٠٤٩ .

ان التفاعل بين هاليد المغنسيوم او هاليد المعدن M والحمض R-COOH يكون مـــن الملائـــم اجراؤه في مذيب عضوي خامل والمفضل في مذيب اليفاتي او اليفـــاتي حلقـــي او عطري ، وذلك بنـــزع حمض الهيدروهالوجيني hydrologenic الذي يظهر كنتائج تفـــاعل ، وينـــزع على سبيل المثال بتمرير فقاعات غاز خامل كالنيتروجين nitrogen في التفاعل . وفي نهاية التفاعل ، يحصل على محلول من كربوكسيلات هاليد المغنســـيوم magnesium halide

carboxylate او كربوكسيلات هاليد المعدن metal M halide caroboxylate ذائبة في المذنيب المستخدم كوسط للتفاعل . ويختار المذيب بالطبع من بين المذيبات التي تتميز بأقصى قدرة على تذويب المواد المتفاعلة والناتجة .

ولذلك تفضل المذيبات البارافينية عندما تستخدم حموض R-COOH اليفاتية وتفضل المذيبات العطرية (الاروماتية) عندما تستخدم حمض R-COOH عطرية . وليس من المستبعد بالطبع استخدام مذيبات مختلطة من النوعين . ومهما كانت الحالة ، فإن أية مواد غير ذائبة محتملة يمكن فصلها بالترشيح أو بالترويق . وفي عملية تحضير المركب (II) فإنه يكون ملائماً العمل بتراكيز من MgX_2 من ٠,١ - ٠,٧ مولار Molar ، حيث يلاحظ تناقص العائد yield من المركب المرغوب (II) بإزدياد تركيز MgX_2 .

ومن جانب آخر لا يعتبر تركيز مركبات MX_4 حرجاً بشكل خاص في تحضير المركب (III) . واذا كان هناك أية زيادة من حمض R-COOH في المخلوط عند نهاية التفاعل فانه ليس من الضروري فصلها بشريطة ان لا تتعدى نسبة مجموعات الكربوكسيليك الحرة عن ١٠٠٪ من اجمالي مجموعات الكربوكسيل المتصلة solified : فإذا تحقق ذلك في الخطوة (ii) من طريق تحضير المكون الصلب للحفاز ، فإن مجموعات الكربوكسيل الكلية ستكون تلك التي تشتق من (II) و (III) وتلك التي تشتق من حمض R-COOH الحر .

وعندما يكون كلوريد مغنسيوم مجفف بالرش من محلول ايثانولي منه يستخدم في الخطوة (i) فإن المكون الصلب للحفاز (I) سوف يحتوي ايضاً على مجموعات الكوكسي alkoxy groups وبالتحديد على مجموعات ايثوكسي ethoxy groups ، بكميات لا تتعدى بأية حال ٢٥٪ بالنسبة لاجمالي مجموعات الكربوكسي carboxy groups .

وفي تجسيد مفضل ، يحصل على المحلول المستخدم في الخطوة (i) بطريقة تحضير المكون الصلب للحفاز ، بمفاعلة محلول محتوي كل من MgX_4 و MgX_2 مع الكمية المطلوبة من حمض R-COOH . ومع ذلك ، فإن تفاعلاً مستقلاً كالموصوف سابقاً هو المفضل عموماً لان في ذلك طريقة متعددة الجوانب أكثر للحصول على مكونات حفاز مع تراكيب مختلفة .

ويتعلق جانب آخر من هذا الاختراع بحفازات للبلمرة (المشتركة) للايثيلين والالفا - اوليفينات ، مشكلة من المكون الصلب للحفاز الموصوف سلفاً ، مشتركاً مع مركب عضو معدني للالومينيوم (حفاز مشترك) co – catalyst يمكن اختياره من بين ثلاثي الكيلات الالومينيوم وهاليدات الكيل الومينيوم (مثل الكلوريدات) ، المحتوية على ١ – ٦ ذرات من الكربون في الجزء الالكيلي . ومن ضمن تلك المركبات ، يفضل ثلاثي الكيلات الالومينيوم aluminium trialkyls ، مثل ثلاثي ايثيل الومينيوم aluminium triethyl وثلاثي -n- بيوتيل الومينيوم aluminium tri – n - butyl وثلاثي ايزوبيوتيل الومينيوم aluminium triisobutyl و ثلاثي هكسيل الومينيوم aluminium trihexyl . وفي الحفازات من هذا الاختراع ، وعموماً تتراوح النسبة الذرية بين الالومينيوم (في الحفاز المشترك) والتيتانيوم (في المكون الصلب للحفاز) من ٣ : ١ الى ١,٥٠٠ : ١ ، والمفضل من ٥ : ١ الى ٢٠٠ : ١ ، فيما يتعلق تحديداً بنظام البلمرة المستخدم ونقاوته .

كما يتعلق هذا الاختراع كذلك بطرق البلمرة والبلمرة المشتركة للايثيلين والفا - اوليفينات التي تستخدم الحفاز السالف ذكره . والالفا – اوليفينات هي عموماً تلك المحتوية على ٣ – ١٥ ذرة كربون مثل البروبيلين propylene والبيوتين – ١ butene – 1 و ٤ – ميثيل بنتين –١ methylpentene – 1 – 4 والهكسين –١ hexene –1 و الاكتين –١ octene – 1 .

وتحديداً ، قد يستخدم حفاز هذا الاختراع في تحضير بولي ايثيلينات ذات وزن جزيئي ضيق الانتشار narrow molecular weight distribution والتي تتصف بما هو مرغوب من خصائص فيما يتعلق بدليل المصهور Melt – Index وحساسية القص Shear Sensitivity والنسبة بين معدل الوزن الجزيئي الوزني (Mw) ومعدل الوزن الجزيئي العددي (Mn) . وفي هذه الحالة يكون من الملائم العمل باستخدام تقنية المعلق technique of a suspension في مخفف للزوجة diluent خامل تحت الظروف العامة التالية :

درجة حرارة ٦٠° – ٩٥° م وضغط ٦ – ٢٠ كغم / سم^{٢} (١ كغم / سم^{٢} = ٠,٩٨١ بار) ضغط الهيدروجيني الجزئي الى ضغط الايثيلين الجزئي من صفر – ٥ . وفي البلمرة المتجانسة homopolymerization للايثيلين والبلمرة المشتركة للايثيلين مع البروبيلين او البيوتين –١

او الهكسين -١ للحصول على بولي ايثيلينات ذات وزن جزيئي ضيق الانتشار (Mw / Mn من ٣ - ٦) ، ومن المفضل استخدام مكونات صلبة لحفاز ذات محتوى أقل من المغنسيوم والهالوجين ، حيث M هو تيتانيوم (IA) :

$$M_1Mg_{(0.3-2.0)}X_{(2.0-6.0)}Al_{(0.1-0.5)}(R\text{-}COO)_{(1.5-3)} \quad (IA) \qquad (IA)$$

وتلك المكونات الصلبة للحفاز يمكن الحصول عليها بالعمل تحت الظروف العامة للطريقة السالف ذكرها وباستخدام نسبة ذرية بين المغنسيوم والمعدن الانتقالي في الخطوة (i) تميل نحو الحدود الاقل مثلا من ٠,٣ : ١ الى ٢,٠ : ١ على سبيل المثال . ونسبة بين ذرات الهالوجين ومجموعات الكربوكسي في الخطوة (ii) تميل نحو الحدود الدنيا مثلاً من ٠,٣ : ١ الى ١,٥ : ١ .

كما ان المكون الصلب (IA) يكون مناسب ايضاً للبلمرة المشتركة للايثيلين مع الالفا - اوليفينات ، وخاصة البروبيلين ، معطياً بوليمرات مشتركة ذات خصائص مرنة مطاطية elastomeric وفي هذه الحالة ، يكون من الملائم استخدام الطريقة في معلق او في محلول ، عند درجة حرارة من ٢٠° - ٦٠° م وضغط من ٤ - ٢٥ كغم / سم^2 .

وعندما يكون من الضروري إنتاج بوليمر (مشترك) من الايثيلين ذو وزن جزيئي واسع الانتشار بطريقة على خطوتين في المعلق يكون من المفيد استخدام مكونات صلبة للحفاز ذات محتوى متوسط من المغنسيوم والهالوجين ، وحيث المفضل ان يكون M هو التيتانيوم (IB) .

$$M_1Mg_{(1.0-3.0)}X_{(4.5-12)}Al_{(0.5-1.5)}(R\text{-}COO)_{(0.5-1.0)} \qquad (IB)$$

وبالإمكان الحصول على تلك المكونات الصلبة للحفاز بالعمل تحت الظروف العامة للطريقة السابقة مع إستخدام نسبة ذرية بين المغنسيوم والمعدن الانتقالي تبلغ من ١ : ١ الى ٣ : ١ في الخطوة (i) ونسبة تتراوح بين ١,٢ : ١ و ٤ : ١ بين ذرات الهالوجين ومجموعات الكربوكسي في الخطوة (ii) . وفي هذه الحالة يكون من الملائم إجراء بالعمل عند درجة حرارة من ٧٠° - ٩٠° م للخطوة الاولى ، مع ضغط كلي ٨ - ١٢ كغم / سم^2 ، وعند

درجة حرارة من ٧٠° - ٩٠° م للخطوة الثانية ، مع ضغط كلي من ٤ - ٨ كغم / سم^{٢} وبنسبة بين الضغطين الجزئيين للهيدروجين والايثيلين من ٠,١٥ الى ٤,٥ .

ولانتاج بوليمر ايثيلين ذو وزن جزئي واسع الانتشار بطريقة وحيدة الخطوة في معلق ، يكون من المفيد استخدام مكون صلب لحفاز فيه M تمثل معدنين انتقاليين ، والمفضل أن يكونا التيتانيوم والزركونيوم او الهفنيوم بنسبة ذرية بين Zr : Ti أو Hf : Ti تبلغ من ٠,٣٢ : ١ إلى ١ : ١ (IC) :

$$M_1Mg_{(0.5-2.5)}X_{(5-10)}Al_{(0-1)}(R\text{-}COO)_{(0.1-0.4)} \qquad (IC)$$

وهذا الحفاز الثنائي المعدن يمكن الحصول عليه بسهولة باستخدام محلول كربوكسيلات كلوريد التيتانيوم ومحلول كربوكسيلات كلوريد الزركونيوم أو الهفنيوم في خطوة (i) من الطريقة .

وتجرى البلمرة بشكل ملائم في خطوة واحدة بإستخدام طريقة المعلق عند درجة حرارة ٧٠° - ٩٥° م ، وضغط ٦ - ١٥ كغم / سم^{٢} وبنسبة بين الضغطين الجزئيين للهيدروجين والايثيلين تقدر من صفر الى ٥ . وبالإمكان ضبط انتشار الوزني الجزيئي للبولي ايثيلينات الناتجة من إجراء طريقة الخطوة الواحدة بتغيير تركيبة المكون الثنائي المعدن للحفاز في نطاق الحدود السالفة الذكر ، و/أو بإدخال قاعدة لويس ، كما وصف في طلب براءة الاختراع الايطالية ٢٢١١٥ أ / ٨٨ في ٢٩ سبتمبر ١٩٨٨ باسم مقدم الطلب .

والمكون الصلب للحفاز من هذا الاختراع ذو فاعلية عالية أيضاً في طرق إجراء البلمرة المشتركة للايثيلين مع الالفا اوليفينات ، التي تجرى عند حرارة وضغط مرتفعين ، مفاعلات وعائية أو انبوبية vessel or tubular reactors للحصول على بولي ايثيلين منخفض الكثافة LLDPE (كثافته من ٠,٩٣٥ الى ٠,٩١٥ غم / مل) وبولي ايثيلين منخفض الكثافة جداً VLLDPE (كثافته ٠,٩١٥ - ٠,٩٠٠ غم / مل) وبولي ايثلين فوق منخفض الكثافة ULDPE (كثافته ٠,٩٠٠ - ٠,٨٧) . وفي تلك الطرق يكون من المعتاد العمل عند درجات حرارة من ٩٠° - ٢٨٠° م وعند ضغوط من ٨٠٠ - ٢٠٠٠ كغم / سم^{٢} ولمدة

١٥ - ٩٠ ثانية في حالة المفاعلات الانبوبية وعند درجات حرارة من ١٤٠° - ٢٨٠° م ولمدة ٤٥ - ١٨٠ ثانية وعند ضغوط مماثلة لتلك المعينة سابقاً ، في حالة المفاعلات الوعائية . وفي تلك البلمرات يكون من المفضل استخدام مكونات صلبة لحفاز بمحتوى أعلى من المغنسيوم والهالوجين ، حيث المفضل ان يكون M تيتانيوم او تيتانيوم وهفنيوم . وعندما يكون M هو التيتانيوم ، يمكن تعريف المكون الصلب للحفاز بالصيغة (ID) :

$$M_1Mg_{(7-20)}X_{(15-60)}Al_{(0-6)}(R\text{-}COO)_{(0.4-3)} \qquad (ID)$$

وعندما يكون M تيتانيوم وهفنيوم بنسبة ذرية من ٠,٣٣ : ١ الى ١ : ١ ، فإن صيغة الحفاز المفضل تكون (IE) :

$$M_1Mg_{(2-3.5)}X_{(8-12)}Al_{(0-2)}(R\text{-}COO)_{(0.1-0.4)} \qquad (IE)$$

ولقد وجد أن المكونات الصلبة للحفازين (ID) و (IE) تكون فعالة في الحفازات عندما تكون النسبة الذرية بين الالومينيوم (في الحفاز المشترك) والتيتانيوم (في المكون الصلب للحفاز) منخفضة بشكل غير عادي وتحديداً عندما تكون ضمن المدى من ٣ الى ١٠ ، حيث تكون قادرة على انتاج بوليمرات مشتركة للايثيلين مع البيوتين -١ ومع البروبيلين ذات وزن جزيئي مرتفع (غير لزجة) ، وذات قيم كثافته تنخفض حتى ٠,٨٧ غم / مل .

وأخيراً فإن المكون الصلب للحفاز من هذا الاختراع يكون مرتفع الفاعلية في طرق اجراء البلمرة المتجانسة للفا - اوليفينات كالبروبيلين والبيوتين - ١ و ٤ - ميثيل بنتين والهكسين -١ و الاكتين -١ ، للحصول على بولي (الفا - اوليفينات) بإنتاجية مرتفعة ووزن جزيئي مرتفع ، فيما يتعلق بتركيبة المكون ذاته . وبشكل محدد من اجل انتاج بولي (الفا - اوليفينات) بإنتاجية مرتفعة ، فيكون من المفيد إستخدام مكونات صلبة لحفاز بمحتوى مرتفع من المغنسيوم وتكون M فيه التيتانيوم (IF) :

$$M_1Mg_{(7-20)}X_{(15-60)}Al_{(0-4)}(R\text{-}COO)_{(0.4-3.0)} \qquad (IF)$$

وذلك لانتاج بولي (الفا - اوليفينات) بوزن جزيئي مرتفع (وزن جزيئي فوق المرتفع) في الصيغة السابقة (IF) حيث تمثل M الهفنيوم أو الزركونيوم . وفي كلتا الحالتين تجرى البلمرة في معلق عند مدى درجات حرارة محدد من ٢٠° - ٩٠° م .

الوصف التفصيلي

والامثلة المرجعية التالية وامثلة لعملية تحضير لحفاز ولعملية البلمرة تعطي توضيحاً أفضل لهذا الاختراع . وفي امثلة مرجعية من ١ - ١٩ ، يستخدم كلوريد مغنسيوم الذي يحصل عليه بتجفيف محلول ايثانول كلوريد المغنسيوم ، بالرش ، في صورة حبيبات كروية ، يبلغ حجم ٩٠٪ منها من ٠,٥ - ١٠ ميكرومش ، وكثافتها الظاهرية apparent density ٠,٤ غم / مل ومساحتها السطحية ٣م٢/غم ، ومساميتها ٠,٧ مل / غم ومحتواها من مجموعات الهيدروكسي الكحولية ١٠ ٪ بالوزن (يعبر عنها كوزن ايثانول) .وقد تم الحصول على كلوريد المغنسيوم هذا وفقاً للمثال ١ من براءة الاختراع الامريكية ٤٨٤٣٠٤٩ .

مثال مرجعي ١ :

تحضير فيرساتات كلوريد المغنسيوم Magnesium chloride versatate

يحضر معلق من ١٠,٧ غم (١٠٠ ميللي مول) من الداعم الذي يحصل عليه كما وصف سابقاً ، في ٢٥٠ مل من n- ديكان n – decane ويتم العمل في مفاعل سعته ١٠٠٠ مل مع التحريك . يسخن المعلق الى ١٠٠° م ويضاف اليه ببطء ومع التحريك ٣٥ جم (٣٨,٥ مل ، ٢٠٠ ميللي مول) من حمض الفيرساتيك versatic acid (متوسط وزن الجزيئي ١٧٥ ، كثافته = ٠,٩١ غم / مل ، بنسبة مولارية لحمض الفيرساتيك / كلوريد المغنسيوم = ٢) . وعند نهاية الاضافة ، تمرر فقاعات النيتروجين nitrogen في المعلق لمدة ٥ ساعات مع المحافظة على درجة الحرارة ثابتة عند ١٠٠° م ، لتسهيل إزالة حمض الكلور المتكون . وبعد ذلك يبرد المعلق الى حرارة الغرفة (٢٠° - ٢٥° م) ثم يرشح البقية residue فوق حاجز زجاجي صلبة Sintered glass septum .

ويبدى الناتج الذواب في الرشاحة التحاليل الكيميائية التالية :

Mg = ٣٨٤ مول / لتر ، Cl = ٤٦٦ ميللي مول / لتر ، والنسبة الذرية Cl/Mg = ١,٢٠ والعائد في فيرساتات كلوريد المغنسيوم يساوي ٩٠٪ بالنسبة لإجمالي كلوريد المغنسيوم المشحون .

٥ مثال مرجعي رقم ٢

تحضير فيرساتات كلوريد المغنسيوم

تستخدم ذات الطريقة الموصوفة في مثال ١ مع شحن التالي في المفاعل :

١٠,٧ غم (١٠٠ ميللي مول) من الداعم .

٢٥٠ مل من n- ديكان .

١٠ ٤٣,٧٥ غم (٢٥٠ ميللي مول) من حمض الفيرساتيك (٤٨,٠٧ مل ، متوسط وزنه الجزيئي ١٧٥ ، كثافته = ٠,٩١ غم / مل) .

وبناءاً على ما سبق فإن النسبة المولارية لحمض الفيرساتيك / كلوريد المغنسيوم هي = ٢,٥

ويبدى الناتج الذواب في الراشح التحليل الاتي :

١٥ Mg = ٥٥١,١ مول / لتر ، Cl = ٦٧٤,٨ ميللي مول / لتر .

والنسبة الذرية Cl/Mg = ١,٢٠ .

والعائد في فيرساتات كلوريد المغنسيوم يساوي ٩٠٪ بالنسبة لإجمالي كمية كلوريد المغنسيوم المشحونة .

مثال مرجعي رقم ٣

تحضير فيرساتات كلوريد المغنسيوم

تستخدم ذات الطريقة الموصوفة في المثال المرجعي رقم ١ مع شحن التالي في المفاعل :

١٠,٧ غم (١٠٠ ميللي مول) من الداعم .

٣٠٠ مل من n- ديكان .

٥٢,٥ غم (٣٠٠ ميللي مول) من حمض الفيرساتيك (٥٧,٧ مل ، متوسط وزنه الجزيئي ١٧٥ ، كثافته = ٠,٩١ غم / مل) .

وبناءاً عليه تكون النسبة الذرية لحمض الفيرساتيك / كلوريد المغنسيوم = ٣ .

ويبدى الناتج الذواب في الرشاح التحليل التالي :

مغنسيوم (Mg) = ٣٦٠ مول / لتر ، كلور (Cl) = ٤٥٥ ميللي مول / لتر مع نسبة ذرية للكلور / مغنسيوم قدرها ١,٢٦ .

العائد في فيرساتات كلوريد المغنسيوم هو ١٠٠ ٪ بالنسبة لإجمالي كمية كلوريد المغنسيوم المشحونة .

مثال مرجعي رقم ٤

تحضير فيرساتات كلوريد المغنسيوم

تستخدم ذات الطريقة الموصوفة في المثال المرجعي رقم ١ مع شحن التالي في المفاعل :

١٠,٧ غم (١٠٠ ميللي مول) من الداعم .

٣٥٠ مل من n- ديكان .

٧٠ غم (٤٠٠ ميللي مول) من حمض الفيرساتيك (٧٦,٩٢ مل ، متوسط وزنه الجزيئي ١٧٥ ، كثافته = ٠,٩١ غم / مل) .

وبناءاً عليه تكون النسبة الذرية لحمض الفيرساتيك / كلوريد المغنسيوم مساوية ٤,٠ .

ويبدى الناتج الذواب في الرشاح التحليل التالي :

مغنسيوم = ٣٨٠,٧ مول / لتر ، كلور = ٤٦٤ ميللي مول / لتر .

والنسبة الذرية للكلور / مغنسيوم هي ١,٢ .

والعائد في فيرساتات كلوريد المغنسيوم هو ١٠٠ ٪ بالنسبة لكمية كلوريد المغنسيوم الكلية المشحونة .

مثال مرجعي رقم ٥ :

تحضير سترونيللات كلوريد المغنسيوم magnesium chloride citronellate

تستخدم ذات الطريقة الموصوفة في المثال المرجعي رقم ١ مع شحن التالي في المفاعل :

١٠,٧ غم (١٠٠ ميللي مول) من الداعم .

٢٥٠ مل من n- ديكان .

٣٤,٠٦ غم (٢٠٠ ميللي مول) من حمض السترونيلليك (٣٧,٠٢ مل ، متوسط وزنه الجزيئي ١٧٠,٣ ، كثافته = ٠,٩٢ غم / مل) .

وبناءاً عليه تكون النسبة المولارية لحمض السترونيلليك / كلوريد المغنسيوم مساوية ٢,٠ .

ويبدى الناتج الذواب في الراشحة التحليل التالي :

مغنسيوم = ٣٠٠,٦ مول / لتر ، كلور = ٣٤٩,٧٥ ميللي مول / لتر ، النسبة الذرية للكلور / مغنسيوم هي ١,١ .

وكمية المردود في سترونيللات كلوريد المغنسيوم تكون مساوية ٩٦٪ بالنسبة لإجمالي كمية كلوريد المغنسيوم الكلية المشحونة .

مثال مرجعي رقم ٦ :

تحضير سترونيللات كلوريد المغنسيوم

تستخدم ذات الطريقة الموصوفة في المثال المرجعي رقم ١ مع شحن التالي في المفاعل :

١٠,٧ غم (١٠٠ ميللي مول) من الداعم .

٣٠٠ مل من n- ديكان .

٥١,٩ غم (٣٠٠ ميللي مول) من حمض السترونيلليك (٥٥,٥ مل ، متوسط وزنه الجزيئي ١٧٠,٣ ، كثافته = ٠,٩٢ غم / مل) .

وبناءاً عليه تكون النسبة المولارية لحمض السترومياليك / كلوريد المغنسيوم مساوية ٣,٠ .

ويبدى الناتج الذواب في الراشحة التحليل التالي :

مغنسيوم = ٣٢٠,٦ مول / لتر ، كلور = ٣٩٦,١ ميللي مول / لتر ، النسبة الذرية للكلور / مغنسيوم هي ١,٢ .

وكمية المردود في سترونيللات كلوريد المغنسيوم تكون مساوية ١٠٠٪ بالنسبة لإجمالي كمية كلوريد المغنسيوم الكلية المشحونة .

مثال مرجعي رقم ٧

تحضير (٢ - ايثيل هكسانوات) كلوريد المغنسيوم

magnesium chloride (2- ethylhexanoate) :

تستخدم ذات الطريقة الموصوفة في المثال المرجعي رقم ١ مع شحن التالي في المفاعل :

١٠,٧ غم (١٠٠ ميللي مول) من الداعم .

٢٥٠ مل من n- ديكان .

٢٨,٨ غم (٢٠٠ ميللي مول) من ٢ - ايثيل حمض الهكسانويك (٣١,٨ مل ، متوسط وزنه الجزيئي ١٤٤,٢٢ ، كثافته = ٠,٩٠٦ غم / مل) .

وبناءاً عليه تكون النسبة المولارية لـ ٢ - ايثيل حمض الهكسانويك / كلوريد المغنسيوم مساوية ٢,٠ .

ويبدى الناتج الذواب في الرشاحة التحاليل التالية :

مغنسيوم = ٣٣٠,٦٦ ميللي مول / لتر ، كلور = ٣٤٣,١ ميللي مول / لتر .

وبنسبة ذرية لكلور / مغنسيوم من ١,٠٣ .

والعائد في ٢ - ايثيل هكسانوات كلوريد المغنسيوم ٩٢٪ بالنسبة لاجمالي كمية كلوريد المغنسيوم المشحونة .

مثال مرجعي رقم ٨

تحضير (٢ - ايثيل هكسانوات) كلوريد المغنسيوم :

تستخدم ذات الطريقة الموصوفة في المثال المرجعي رقم ١ مع شحن التالي في المفاعل :

١٠,٧ غم (١٠٠ ميللي مول) من الداعم .

٣٠٠ مل من n- ديكان .

٤٣,٢٦ غم (٣٠٠ ميللي مول) من ٢ - ايثيل حمض الهكسانويك (٤٧,٧ مل ، متوسط وزنه الجزيئي ١٤٤,٢٢ ، كثافته = ٠,٩٠٦ غم / مل) .

وعليه فإن النسبة المولارية ٢ - ايثيل حمض الهكسانويك / كلوريد المغنسيوم تكون مساوية ٣ .

وفيما يلي التحليل الذي يبديه الناتج الذواب في الرشاحة :

مغنسيوم = ٣٤٠,٧ ميللي مول / لتر ، كلور = ٢٣٣,٢ ميللي مول / لتر .

النسبة الذرية كلور / مغنسيوم هي ٠,٩٧ .

والعائد في كلوريد ٢ - ايثيل هكسانوات المغنسيوم = ١٠٠ ٪ بالنسبة لاجمالي كمية كلوريد المغنسيوم المشحونة .

مثال مرجعي رقم ٩

تحضير نفثينات كلوريد المغنسيوم magnesium chloride naphtenate :

تستخدم ذات الطريقة الموصوفة في المثال المرجعي رقم ١ مع شحن التالي في المفاعل :

١٠,٧ غم (١٠٠ ميللي مول) من الداعم .

٣٥٠ مل من n- ديكان .

٥٢,٨ غم (٢٠٠ ميللي مول) من حمض النفثينيك (٥٤,٤٨ مل ، متوسط وزنه الجزيئي = ٢٦٤,٢٢ ، كثافته = ٠,٩٧ جم / مل) .

وعليه فإن النسبة المولارية لحمض ٢ - ايثيل هكسانويك / كلوريد المغنسيوم = ٢,٠ .

ويبدى تحليل الناتج الذواب في الرشاحة التحاليل التالية :

مغنسيوم = ٣٥٠ ميللي مول / لتر ، كلور = ٣٦٠,٣ ميللي مول / لتر .

النسبة الذرية للكلور / مغنسيوم = ١,٠٢ .

العائد في كلوريد نفثينات المغنسيوم = ٩٥٪ بالنسبة لاجمالي كمية كلوريد المغنسيوم المشحونة .

مثال مرجعي رقم ١٠

تحضير نفثينات كلوريد المغنسيوم :

تستخدم ذات الطريقة الموصوفة في المثال المرجعي رقم ١ مع شحن التالي في المفاعل :

١٠,٧ غم (١٠٠ ميللي مول) من الداعم .

٣٠٠ مل من n- ديكان .

٧٩,٢٦ جم (٣٠٠ ميللي مول) من حمض النفثينيك (٨١,٧٢ مل ، متوسط وزنه الجزيئي = ٢٦٤,٢٢ ، كثافته = ٠,٩٧ غم / مل) .

وعليه فإن النسبة المولارية لحمض النفثينيك / كلوريد المغنسيوم = ٣,٠ .

ويبدى الناتج الذواب في الرشاحة التحاليل التالية :

مغنسيوم = ٣١٠,٦ ميللي مول / لتر ، كلور = ٣٠٦,٣ ميللي مول / لتر .

النسبة الذرية للكلور / مغنسيوم = ١,٠ .

العائد في كلوريد نفثينات المغنسيوم ١٠٠٪ بالنسبة لاجمالي الكمية الشحونة من كلوريد المغنسيوم .

مثال مرجعي رقم ١١

تحضير ٢- فينيل بيوترات كلوريد المغنسيوم magnesium chloride 2-phenylbutyrate :

يعلق ٥,٥٢ غم (٥١,٦ ميلي مول) من الداعم الذي حصل عليه كما وصف للتو ، في ٣٠٠ مل من التولوين ، ويتم العمل في مفاعل سعته ١٠٠ مل مع التحريك .

يضاف ببطء مع التحريك ١٦,٩ غم (١٠٣,٢ ميللي مول) من ٢ - فينيل حمض البيوتريك مذاباً في ١٥٠ مل من التولوين الجاف (النسبة المولارية لحمض الفينيل بيوتريك / كلوريد المغنسيوم = ٢,٠) ثم يترك المعلق الناتج عند حرارة الغرفة . وعند نهاية الاضافة ، تمرر فقاعات غاز النيتروجين لمدة ٣ساعات ثم يرشح المتبقي فوق حاجز زجاجي ملبد .

ويظهر التحليل الكيميائي للناتج الذواب في الرشاحة ما يلي :

مغنسيوم = ٨,٨ مول / لتر ، كلور = ٩٩٢ ميللي مول / لتر

النسبة الذرية للكلور / مغنسيوم هي ١,٢ .

العائد في ٢ - فينيل بيوتيرات كلوريد المغنسيوم هو ٩٠,٥٪ بالنسبة لاجمالي كمية كلوريد المغنسيوم المشحون .

مثال مرجعي رقم ١٢

تحضير فيرساتات كلوريد التيتانيوم titanium chloride versatate :

يذاب ٥,٦٩ غم (٣٠ ميللي مول ، ٣,٣ مل ، كثافة ١,٧٢٦ غم / مل) من رباعي كلوريد التيتانيوم $TiCl_4$ في ٢٠٠ مل من n- ديكان في مفاعل سعته ٥٠٠ مل مع التحريك .

ويضاف ببطء مع التحريك ١٠,٥ جم (١١,٥ مل ، ٦٠ ميللي مول) من حمض الفيرساتيك (متوسط وزنه الجزيئي ٦٧٥ ، كثافته = ٠,٩١ غم / مل ، والنسبة المولارية

لحمض الفيرساتيك / كلوريد المغنسيوم = ٢,٠) الى المحلول المسخن الى ٨٠° م . وعند تملم الاضافة ، تمرر فقاعات النيتروجين في المحلول مع ابقائه عند ١٠٠° م لمدة ٥ ساعات لتسهيل عملية التخلص من حمض الكلور المتكون . وبعد تلك الفترة ، يبرد المحلول الى حرارة الغرفة (٢٠° - ٢٥° م) .

ويعطي التحليل الكيميائي للمحلول الناتج ما يلي :

تيتانيوم = ١٤٦,١ ميللي مول / لتر ، كلور = ٢٢٦ ميللي مول / لتر

النسبة الذرية للكلور / تيتانيوم = ١,٥٦ .

مثال مرجعي رقم ١٣

تحضير سترونييلات كلوريد التيتانيوم titanium chloride citronellate :

تستخدم نفس الطريقة المستخدمة في المثال المرجعي رقم ١٢ مع شحن ما يلي في المفاعل :

٥,٦٩ غم (٣٠ ميللي مول ، ٣,٣ مل ، كثافة ١,١٧٢٦ غم / مل) من رباعي كلوريد التيتانيوم .

٢٠٠ مل من n- ديكان

١٠,٢ غم (٦٠ ميللي مول) من حمض السترونيلليك (١١,١ مل ، وزنه الجزيئي ١٧٠,٣ ، كثافته = ٠,٩٢٢ غم / مل) .

النسبة الجزيئية لحمض السترونيلليك / تيتانيوم = ٢,٠ .

ويبدي المحلول الحاصل التحاليل التالية :

تيتانيوم = ١٥٣,٦٤ ميللي مول / لتر ، كلور = ٢٤٨,٢ ميللي مول / لتر .

النسبة الذرية للكلور / تيتانيوم = ١,٦١ .

مثال مرجعي رقم ١٤

تحضـــير (٢ - ايثيل هكسانوات) كلوريد التيتانيوم

titanium chloride (2- ethylhexanoate) :

٥ تستخدم نفس الطريقة الموصوفة في المثال المرجعي رقم ١٢ مع شحن مـــا يلـــي في المفاعل :

٥,٦٩ غم (٣٠ ميللي مول ، ٣,٣ مل ، كثافة ١,١٧٢٦ غم / مل) من رباعي كلوريـــد التيتانيوم .

٢٠٠ مل من n- ديكان

١٠ ٨,٦ غم (٦٠ ميللي مول) من حمض ٢ - ايثيل هكسانويك (٩,٦ مل ، وزنه الجزيئـــي ١٤٤,٢٢ ، كثافته = ٠,٩٠٦ غم / مل) .

النسبة المولارية لحمض ٢ - ايثيل هكسانويك/ تيتانيوم = ٢,٠ .

والمحلول الحاصل يظهر التحاليل التالية :

تيتانيوم = ٢٣٩ ميللي مول / لتر ، كلور = ٣٩٢,٦ ميللي مول / لتر .

١٥ النسبة الذرية للكلور / تيتانيوم = ١,٦٤ .

مثال مرجعي رقم ١٥

تحضير نفثينات كلوريد التيتانيوم titanium chloride naphthenate :

تستـــخدم نفس الطريقـــة الموصوفـــة في المثال المرجعي رقم ١٢ مع شحن المفـــاعل بما يلي :

٥,٦٩ غم (٣٠ ميللي مول ، ٣,٣ مل ، كثافة ١,٧٢٦ غم / مل) من رباعي كلوريد التيتانيوم .

٢٠٠ مل من n- ديكان

١٥,٨غم (٦٠ ميللي مول) من حمض النفثينيك (١٦,٣ مل ، وزنه الجزيئي ٢٦٤,٢٢ ، كثافته = ٠,٩٧ غم / مل) .

النسبة المولارية لحمض النفثينيك / تيتانيوم = ٢,٠ .

والمحلول الحاصل يظهر التحاليل التالية :

تيتانيوم = ٢٢٣,٣ ميللي مول / لتر ، كلور = ٤٣٢,٢ ميللي مول / لتر .

النسبة الذرية للكلور / تيتانيوم = ١,٩ .

مثال مرجعي رقم ١٦

تحضير فيرساتات كلوريد الفانيديوم vanadium chloride versatate :

تستخدم نفس الطريقة الموصوفة في المثال المرجعي رقم ١٢ مع شحن المفاعل بما يلي :

٣,٨٦ غم (٢٠ ميللي مول ، ٢,١٢ مل ، كثافة ١,٨١٦ غم / مل) من رباعي كلوريد الفانيديوم .

٢٠٠ مل من n- ديكان

٧ غم (٤٠ ميللي مول ، ٧,٧ مل) من حمض الفيرساتيك (متوسط وزنه الجزيئي ١٧٥، كثافته = ٠,٩١ غم / مل) .

النسبة المولارية لحمض الفيرساتيك / فانيديوم = ٢,٠ .

ويبدي المحلول الحاصل التحاليل التالية :

فانيديوم = ٦٨,٥ ميللي مول / لتر ، كلور = ١١٦,٤ ميللي مول / لتر .

النسبة الذرية للكلور / فانيديوم = ١,٧ .

مثال مرجعي رقم ١٧

٥ تحضير فيرساتات كلوريد الهافنيوم hafnium chloride versatate :

يعلق ٨,٣٤ غم (٢٦ ميللي مول) من رباعي الهافنيوم ($HfCl_4$) في ٢٥٠ مل من n-ديكان في مفاعل سعته ٥٠٠ مل مع التحريك . يضاف ببطء تحت التحريك (١٠ مل ، ٥٢ ميللي مول) من حمض الفيرساتيك (متوسط وزنه الجزيئي = ١٧٥ ، كثافته = ٠,٩١ غم / مل ، والنسبة المولارية لحمض الفيرساتيك / رابع كلوريد الهافنيوم = ٢,٠) ، ١٠ ببطء ، الى المعلق مع إبقائه عند درجة حرارة الغرفة . وعند نهاية الإضافة يسخن المعلق الى ١٠٠° م وتمرر فيه فقاعات النيتروجين لمدة ٣ ساعات لتسهيل عملية التخلص من حمض الكلور المتكون . وبعد تلك المدة يرشح المعلق وهو ساخن فيتم الحصول على محلول يبدي التحاليل التالية :

هافنيوم = ١٠٣,١ ميللي مول / لتر ، كلور = ٢١٤,٤ ميللي مول / لتر .

١٥ النسبة الذرية للكلور / هافنيوم = ٢,٠ .

والعائد من الهافنيوم في المحلول هو ٨٥,٣ ٪ بالنسبة للكمية الابتدائية .

مثال مرجعي رقم ١٨

تحضير فيرساتات كلوريد الزركونيوم zirconium chloride versatate :

تستخدم نفس الطريقة الموصوفة في المثال المرجعي رقم ١٧ مع شحن المفاعل ٢٠ بما يلي :

٨,٤٩ غم (٣٦,٤ ميللي مول) من رابع كلوريد الزركونيوم .

٢٠٠ مل من n- ديكان

١٢,٧ غم (٧٢,٨ ميللي مول ، ١٤,٠ مل) من حمض الفيرساتيك متوسط وزنه الجزيئي ١٧٥، كثافته = ٠,٩١ غم / مل .

٥ النسبة الذرية لحمض الفيرساتيك / زركونيوم = ٢,٠ .

ويبدي المحلول الحاصل التحاليل التالية :

زركونيوم = ٨١,٣ ميللي مول / لتر ، كلور = ١٢٦,٨ ميللي مول / لتر .

النسبة الذرية للكلور / زركونيوم = ١,٥٦ .

المردود من الزركونيوم في المحلول = ٨٧,٧٪ بالنسبة للزركونيوم الابتدائي .

١٠ مثال مرجعي رقم ١٩

تحضير ٢ – فينيل بيوتيرات كلوريد الهفنيوم chloride 2 - phenylbatyrate :

يعلق ١٦,٤ غم (٥١,١ ميللي مول) من رابع كلوريد الهافنيوم ($HfCl_4$) في ٢٠٠ مل من التولوين في مفاعل سعته ٥٠٠ مل مع التحريك . يضاف تحت التحريك ١٦,٨ غم (١٠٢,٢مل مول) من حمض ٢ – فينيل بيوتيريك 2 – phenylbutyric acid مذابا ١٥ في ١٠٠ مل من التولوين ، بنسبة مولارية لحمض ٢ – فينيل بيوتيريك / رباعي كلوريد الهفنيوم = ٢ ، الى المعلق مع بقائه عند درجة حرارة الغرفة . وفي نهاية الاضافة تمرر فقاعات النيتروجين في المعلق لمدة ٣ ساعات عند درجة حرارة الغرفة لتسهيل عملية التخلص من حمض الكلور المتكون . وبعد تلك المدة يرشح المعلق وهو ساخن فيتم الحصول على محلول يبدي التحاليل التالية :

٢٠ هافنيوم = ٨١٢ ميللي مول / لتر ، كلور = ١٤٧٦ ميللي مول / لتر .

النسبة الذرية للكلور / هفنيوم = ١,٨ .

العائد من الهفنيوم في المحلول = ٩٥,١٪ بالنسبة للهافنيوم الابتدائي .

مثال ١

تحضير مكون حفاز

$Ti_1Mg_{16.3}Al_{1.9}Cl_{36.2}RCOO_{0.76}$

يشحن ٢٣٨,١ ميللي مول (٦٢٠ مل من محلول في n – ديكان) من فيرساتات كلوريد المغنسيوم ، المحضر كما وصف في المثال المرجعي رقم ١ (النسبة الذرية للكلور / مغنسيوم = ١,٢) ومن ثم ١٤,٩ ميللي مول (١٠٢ مل من محلول في n – ديكان) من فيرساتات كلوريد التيتانيوم ، المحضر كما وصف في المثال المرجعي رقم ١٢ (النسبة الذرية للكلور / تيتانيوم = ١,٥٦) في مفاعل سعته ٢٠٠٠ مل ، مع التحريك. عند درجة حرارة تشغيل ٣٠° م ، يضاف بالتنقيط البطيء ، ١٣٩,٥ غم (٥٦٥,٥ ميللي مول) من نصف كلوريد ايثيل الومينيوم ethyl aluminium sesquichloride (النسبة بين ذرات الكلور في نصف كلوريد ايثيل الومينيوم والمجموعات الكوكسيدية والكربوكسيلية = ٣ / ١) ، مخففاً بـ n– ديكان الى حجم ٤٤٠ مل ، وعند نهاية الاضافة يسخن المعلق الناتج الى ٩٠° م لمدة ساعتين بعدها يرشح المحتوى الصلب فوق حاجز مسامي من زجاج ملبد .

وهكذا يتم الحصول على ٢٧,٥ جم من مكون صلب للحفاز والذي يغسل بثلاثة دفعات من n– هبتان كل دفعة ١٠٠ مل . ويبدي المكون الصلب للحفاز الخصائص التالية :

محتوى تيتانيوم = ٢,٥ ٪ بالوزن .

محتوى مغنسيوم = ٢٠,٧ ٪ بالوزن .

محتوى الومينيوم = ٢,٧ ٪ بالوزن .

محتوى كلور = ٦٧,٢ ٪ بالوزن .

محتوى الجزء العضوي = ٦,٩ ٪ بالوزن (ويتكون الجزء العضوي بشكل اساس بقايا من حمض الفيرساتيك) .

النسبة بين التيتانيوم ثلاثي التكافؤ ومجموع التيتانيوم الثلاثي والرباعي التكافؤ = ٠,٩٨ .

المساحة السطحية = ٤٠ م^{٢} / جم

المسامية = ٧٠ حجم ٪ .

ويمكن تمثيل المكون الصلب وفقا للنسب الذرية لمكوناته بالصيغة الاتية :

$$Ti_1Mg_{16.3}\ Al_{1.9}Cl_{36.2}RCOO_{0.76}$$

مثال ٢

تحضير مكون حفاز

$$Ti_1Mg_{4.1}\ Al_{0.36}Cl_{12.2}RCOO_{0.27}$$

يشحن ١٦٠ ميللي مول (٢٥٠ مل من محلول في n- ديكان) من فيرساتات كلوريد المغنسيوم ، المحضر كما وصف في المثال المرجعي رقم ١ ومن ثم يشحن ٤٠ ميللي مول (٢٨٦ مل من محلول في n- ديكان) من فيرساتات كلوريد التيتانيوم ، المحضر كما وصف في المثال المرجعي رقم ١٢ في مفاعل سعته ٢٠٠٠ مل ، مع التحريك . وعند درجة حرارة تشغيل ٣٠° م ، يضاف بالتنقيط البطيء ، ١٠٨,٩غم (٤٤٠ ميللي مول) من نصف كلوريد ايثيل الومينيوم ethyl aluminium sesquichloride (النسبة بين ذرات الكلور في نصف كلوريد ايثيل الومينيوم والمجموعات الكوكسيدية والكربوكسيلية = ٣ / ١) ، مخففاً بـ n- ديكان الى حجم ٣٤٥ مل ، وعند نهاية الاضافة يسخن المعلق الناتج الى ٩٠° م لمدة ساعتين ثم يرشح المحتوى الصلب فوق حاجز مسامي / من زجاج ملبد .

وهكذا يتم الحصول على ٢٤,٥ غم من مكون صلب للحفاز والذي يغسل بثلاثة دفعات من n- هبتان كل دفعة ١٠٠ مل . ويبدي المكون الصلب للحفاز الخصائص التالية :

محتوى التيتانيوم = ٧,٥ ٪ بالوزن .

محتوى المغنسيوم = ١٥,٦ ٪ بالوزن .

محتوى الالومينيوم = ١,٥ ٪ بالوزن .

محتوى الكلور = ٦٨,٠ ٪ بالوزن .

محتوى الجزء العضوي = ٧,٤ ٪ بالوزن .

النسبة بين التيتانيوم ثلاثي التكافؤ ومجموع التيتانيوم ثلاثي ورباعي التكافؤ = ٠,٩٨ .

وبالتعبير عن المكونات الصلبة بحسب نسبها الذرية فانه يمكن تمثيل المكون الصلب للحفاز بالصيغة الاتية :

$$Ti_1Mg_{4.1}\ Al_{0.36}Cl_{12.2}RCOO_{0.27}$$

مثال ٣

تحضير مكون حفاز

$$Ti_1Mg_{7.6}\ Al_{0.37}Cl_{17.65}RCOO_{0.49}$$

تستخدم ذات الطريقة كما في مثال ١ لكن بكميات مختلفة من المكونات المضافة :

- ١٦٠ ميللي مول (٤١٦ مل من محلول في n- ديكان) من فيرساتات كلوريد المغنسيوم ، المحضر كما وصف في المثال المرجعي رقم ١ .

- ٢٠ ميللي مول (١٤٤ مل من محلول في n- ديكان) من فيرساتات كلوريد التيتانيوم ، المحضر كما وصف في المثال المرجعي رقم ١٢ .

- ٩٨,٨ غم (٤٠٠ ميللي مول) من نصف كلوريد ايثيل الومينيوم (مخفف بـ n- ديكان الى ٣١٣ مل) .

- النسبة بين ذرات الكلور في نصف كلوريد ايثيل الومينيوم والمجموعات الكوكسيدية والكربوكسيلية alkoxydic and carboxlic groups = ٣ / ١ .

- التحليل :

محتوى التيتانيوم = ٥ ٪ بالوزن .

محتوى المغنسيوم = ١٨,٩ ٪ بالوزن .

محتوى الالومينيوم = ٢,٤ ٪ بالوزن .

محتوى الكلور = ٦٤,٧ ٪ بالوزن .

محتوى الجزء العضوي = ٩,٠ ٪ بالوزن .

النسبة بين التيتانيوم ثلاثي التكافؤ ومجموع التيتانيوم الثلاثي والرباعي التكافؤ = ٠,٩٨ .

الصيغة :

$$Ti_1Mg_{7.6}\ Al_{0.87}Cl_{17.65}RCOO_{0.49}$$

مثال ٤

تحضير مكون حفاز

$$Ti_1Mg_{10.6}Al_{2.1}Cl_{25.8}RCOO_{0.64}$$

تستخدم ذات الطريقة كما في مثال ١ ولكن بكميات مختلفة من المكونات المضافة كالتالي :

- ١٠٠ ميللي مول (١٠٦ مل من محلول هيدروكربوني) من فيرساتات كلوريد المغنسيوم ، المحضر كما وصف في المثال المرجعي رقم ١ .

- ١٠ ميلليمول (١١,٧ مل من محلول في n- ديكان) من فيرسلفات كلوريد التيتانيوم ، المحضر كما وصف في المثال المرجعي رقم ١٢ .

- ٦٠,٥ جم (٢٤٥ ميللي مول) من نصف كلوريد ايثيل الومينيوم (مخفف بـ n- ديكان الى ١٩٠ مل) .

- النسبة بين ذرات الكلور في نصف كلوريد ايثيل الومينيوم والمجموعات الكوكسيدية والكربوكسيلية = ٣ / ١ .

- التحليل :

محتوى التيتانيوم = ٣,٤٥ ٪ بالوزن .

محتوى المغنسيوم = ١٨,٥ ٪ بالوزن .

محتوى الالومينيوم = ٤,١ ٪ بالوزن .

محتوى الكلور = ٦٥,٩ ٪ بالوزن .

محتوى الجزء العضوي = ٨,٠ ٪ بالوزن .

النسبة بين التيتانيوم ثلاثي التكافؤ ومجموع التيتانيوم الثلاثي والرباعي التكافؤ = ٠,٩٩ .

الصيغة : $Ti_1Mg_{10.6}Al_{2.1}Cl_{25.8}RCOO_{0.64}$

مثال ٥

تحضير مكون حفاز

$$Ti_1Mg_{16.6}Al_{2.6}Cl_{38.6}RCOO_{1.13}$$

تستخدم ذات الطريقة كما في مثال ١ ولكن بكميات مختلفة من المكونات المضافة كما يلي :

- ١٦٠ ميللي مـــول (١٧٠ مل من محلول هيدروكربوني) مـــن فيرســـاتات كلوريـــد المغنسيوم ، يحضر كما وصف في المثال المرجعي رقم ١ .

- ١٠ ميللـــي مول (١١,٧ مل من محلول في n- ديكان) مـــن فيرســـاتات كلوريـــد التيتانيوم ، محضر كما وصف في المثال المرجعي رقم ١٢ .

٥ - ٧٨,٤ غم (٣١٦ ميللي مول) من نصف كلوريد ايثيل الومينيوم مخفف بـــ n- ديكـلن الى ٢٥٠ مل .

- النسبة بين ذرات الكلور في نصف كلوريد ايثيل الومينيوم والمجموعـــات الكوكســـيدية والكربوكسيلية = ٢,٥ / ١ .

- التحليل :

١٠ محتوى التيتانيوم = ٢,٣ ٪ بالوزن .

محتوى المغنسيوم = ١٩,٣ ٪ بالوزن .

محتوى الالومينيوم = ٣,٣ ٪ بالوزن .

محتوى الكلور = ٦٥,٦ ٪ بالوزن .

محتوى الجزء العضوي = ٩,٥ ٪ بالوزن .

١٥ النسبة بين التيتانيوم ثلاثي التكافؤ ومجموع التيتانيوم الثلاثي والرباعي التكافؤ = ٠,٩٩ .

الصيغة : $Ti_1Mg_{16.6}Al_{2.6}Cl_{38.6}RCOO_{1.13}$

مثال ٦

تحضير مكون حفاز

$$Ti_1Mg_{16.6}Al_{3.3}Cl_{40}RCOO_{1.1}$$

تستخدم ذات الطريقة كما في مثال ١ ولكن بكميات مختلفة من المكونات المضافة :

- ١٦٠ ميللي مول (١٧٠ مل من محلول هيدروكربوني) من فيرساتات كلوريد المغنسيوم ، المحضر كما وصف في المثال المرجعي رقم ١ .

- ١٠ ميللي مول (١١,٧ مل من محلول في n - ديكان) من فيرساتات كلوريد التيتانيوم ، محضر كما وصف في المثال المرجعي رقم ١٢ .

- ٦٢,٧ غم (٢٣٥,٣ ميللي مول) من نصف كلوريد ايثيل الومينيوم مخفف بـ n- ديكان الى ٢٥٠ مل .

- النسبة بين ذرات الكلور في نصف كلوريد ايثيل الومينيوم والمجموعات الكوكسيدية والكربوكسيلية = ٢ / ١ .

- التحليل :

محتوى التيتانيوم = ٢,٢ ٪ بالوزن .

محتوى المغنسيوم = ١٨,٨ ٪ بالوزن .

محتوى الالومينيوم = ٤,١ ٪ بالوزن .

محتوى الكلور = ٦٦,١ ٪ بالوزن .

محتوى الجزء العضوي = ٨,٨ ٪ بالوزن .

النسبة بين التيتانيوم ثلاثي التكافؤ ومجموع التيتانيوم الثلاثي والرباعي التكافؤ = ٠,٩٨ .

الصيغة : $Ti_1Mg_{16.6}Al_{3.3}Cl_{40}RCOO_{1.1}$

مثال ٧

تحضير مكون حفاز

$Ti_1Mg_{18}Al_3Cl_{39.3}RCOO_{1.25}$

٥ تستخدم ذات الطريقة كما في مثال ١ ولكن بكميات مختلفة من المكونات المضافة :

- ١٦٠ ميللي مول (٢٣٠ مل من محلول هيدروكربوني) من فيرساتات كلوريد المغنسيوم ، المحضر كما وصف في المثال المرجعي رقم ١ .

- ١٠ ميللي مول (١١,٧ مل من محلول في n- ديكان) من فيرساتات كلوريد التيتانيوم ، المحضر كما وصف في المثال المرجعي رقم ١٢ .

١٠ - ٤٧ جم (١٩٠ ميللي مول) من نصف كلوريد ايثيل الومينيوم مخفف بـ n- ديكان الى ١٥٠ مل .

- النسبة بين ذرات الكلور في نصف كلوريد ايثيل الومينيوم والمجموعات الكوكسيدية والكربوكسيلية = ١,٥ / ١ .

- التحليل :

١٥ محتوى التيتانيوم = ٢,٢ ٪ بالوزن .

محتوى المغنسيوم = ٢٠,٠ ٪ بالوزن .

محتوى الالومينيوم = ٣,٧ ٪ بالوزن .

محتوى الكلور = ٦٤,٨ ٪ بالوزن .

محتوى الجزء العضوي = ٦٤,٨ ٪ بالوزن .

النسبة بين التيتانيوم ثلاثي التكافؤ ومجموع التيتانيوم الثلاثي والرباعي التكافؤ = ٠,٩٧ .

الصيغة : $Ti_1Mg_{18}Al_3Cl_{39.3}RCOO_{1.25}$

مثال ٨

تحضير مكون حفاز

$Ti_1Mg_{19}Al_{4.8}Cl_{43}RCOO_{1.25}$

تستخدم ذات الطريقة كما في مثال ١ ولكن بكميات مختلفة من المكونات المضافة :

- ١٦٠ ميللي مول (٢٣٠ مل من محلول هيدروكربوني) من فيرساتات كلوريد المغنسيوم ، المحضر كما وصف في المثال المرجعي رقم ١ .

- ١٠ ميللي مول (١١,٧ مل من محلول في n - ديكان) من فيرساتات كلوريد التيتانيوم ، المحضر كما وصف في المثال المرجعي رقم ١٢ .

- ٨٨,٤ جم (٥٧٠ ميللي مول) من ثنائي كلوريد ايزوبيوتيل الومينيوم isobuthyl aluminium dichloride مخفف بـ n- ديكان الى ٢٦٠ مل .

- النسبة بين ذرات الكلور في ثنائي كلوريد ايزوبيوتيل الومينيوم والمجموعات الكوكسيدية والكربوكسيلية = ٣ / ١ .

- التحليل :

محتوى التيتانيوم = ٢,٠ ٪ بالوزن .

محتوى المغنسيوم = ١٨,٩٪ بالوزن .

محتوى الالومينيوم = ٦,٠ ٪ بالوزن .

محتوى الكلور = ٦٤,٠ ٪ بالوزن .

محتوى الجزء العضوي = ٩,١ ٪ بالوزن .

النسبة بين التيتانيوم ثلاثي التكافؤ ومجموع التيتانيوم الثلاثي والرباعي التكافؤ = ١,٠ .

الصيغة : $Ti_1Mg_{19}Al_{4.8}Cl_{43}RCOO_{1.25}$

مثال ٩

٥ تحضير مكون حفاز

$Ti_1Mg_{18}Al_3Cl_{39.3}RCOO_{1.4}$

تستخدم ذات الطريقة كما في مثال ١ لكن بكميات مختلفة من المكونات المضافة :

- ١٣١ ميللي مول (١٩٠ مل من محلول هيدروكربوني) من فيرسات كلوريد المغنسيوم ، المحضر كما وصف في المثال المرجعي رقم ١ .

١٠ - ٨,٢ ميللي مول (٩,٦ مل من محلول في n - ديكان) من فيرسات كلوريد التيتانيوم ، محضر كما وصف في المثال المرجعي رقم ١٢ .

- ٣٦,٤ غم (٢٣٣,٣ ميللي مول) من ثنائي كلوريد ايزوبيوتيل الومينيوم مخفف بـ n- ديكان الى ١١٠ مل .

- النسبة بين ذرات الكلور في ثنائي كلوريد ايزوبيوتيل الومينيوم والمجموعات الكوكسيدية ١٥ والكربوكسيلية = ١,٥ / ١ .

- التحليل :

محتوى التيتانيوم = ٢,٢ ٪ بالوزن .

محتوى المغنسيوم = ٢٠,٠ ٪ بالوزن .

محتوى الالومينيوم = ٣,٧ ٪ بالوزن .

محتوى الكلور = ٦٤,٨ ٪ بالوزن .

محتوى الجزء العضوي = ١١,٣ ٪ بالوزن .

النسبة بين التيتانيوم ثلاثي التكافؤ ومجموع التيتانيوم الثلاثي والرباعي التكافؤ = ٠,٩٧ .

الصيغة : $Ti_1Mg_{18}Al_3Cl_{39.3}RCOO_{1.4}$

مثال ١٠

تحضير مكون حفاز

$Ti_1Mg_{16.4}Al_{3.5}Cl_{37.2}RCOO_{1.1}$

تستخدم ذات الطريقة كما في مثال ١ لكن بكميات مختلفة من المكونات المضافة :

- ١٧٤ ميللي مول (٥٥٠ مل من محلول هيدروكربوني) من سترونيللات كلوريد المغنسيوم ، المحضر كما وصف في المثال المرجعي رقم ٦ .

- ١٠,٨ ميللي مول (٧٠ مل من محلول في n - ديكان) من سترونيللات كلوريد التيتانيوم ، المحضر كما وصف في المثال المرجعي رقم ١٣ .

- ١٤٥,٣ غم (٥٨٧,١ ميللي مول) من نصف كلوريد ايثيل الومينيوم ethyl aluminium sesquichloride مخفف بـ n- ديكان الى ٤٦٠ مل .

- النسبة بين ذرات الكلور في نصف كلوريد ايثيل الومينيوم والمجموعات الكوكسيدية والكربوكسيلية = ٣ / ١ .

- التحليل :

محتوى التيتانيوم = ٢,٣ ٪ بالوزن .

محتوى المغنسيوم = ١٩,٣ ٪ بالوزن .

محتوى الالومينيوم = ٤,٦ ٪ بالوزن .

محتوى الكلور = ٦٤,٦ ٪ بالوزن .

محتوى الجزء العضوي = ٩,٢ ٪ بالوزن .

النسبة بين التيتانيوم ثلاثي التكافؤ ومجموع التيتانيوم الثلاثي والرباعي التكافؤ = ٠,٩٨ بالوزن .

الصيغة : $Ti_1Mg_{16.4}Al_{3.5}Cl_{37.2}RCOO_{1.1}$

مثال ١١

تحضير مكون حفاز

$Ti_1Mg_{16.2}Al_{1.7}Cl_{36}RCOO_{0.6}$

تستخدم ذات الطريقة كما في مثال ١ لكن بكميات مختلفة من المكونات المضافة :

- ٢٠٢ ميللي مول (٦٥٠ مل من محلول هيدروكربوني) من نفثينات كلوريد المغنسيوم ، المحضر كما وصف في المثال المرجعي رقم ١٠ .

- ١٢,٦ ميللي مول (٥٦ مل من محلول في n- ديكان) من نفثينات كلوريد التيتانيوم ، المحضر كما وصف في المثال المرجعي رقم ١٥ .

- ١٦٨,٦ غم (٦٨١ ميللي مول) من نصف كلوريد ايثيل الومينيوم مخفف بـ n- ديكان الى ٥٤٠ مل .

- النسبة بين ذرات الكلور في نصف كلوريد ايثيل الومينيوم والمجموعات الكوكسيدية والكربوكسيلية = ٣ / ١ .

- التحليل :

محتوى التيتانيوم = ٢,٥ ٪ بالوزن .

محتوى المغنسيوم = ٢٠,٠ ٪ بالوزن .

محتوى الالومينيوم = ٢,٤ ٪ بالوزن .

٥ محتوى الكلور = ٦٦,٠ ٪ بالوزن .

محتوى الجزء العضوي = ٩,١ ٪ بالوزن .

النسبة بين التيتانيوم ثلاثي التكافؤ ومجموع التيتانيوم الثلاثي والرباعي التكافؤ = ٠,٩٩ .

الصيغة : $Ti_1Mg_{16.2}A1_{1.7}C1_{36}RCOO_{0.6}$

مثال ١٢

١٠ تحضير مكون حفاز

$Ti_1Mg_{16.2}A1_2C1_{38.3}RCOO_{1.3}$

تستخدم ذات الطريقة كما في مثال ١ لكن بكميات مختلفة من المكونات المضافة :

- ٢٠٠ ميللي مـــول (٥٨٠ مل من محلول هيدروكربوني) من ٢ - ايثيل هكســـانوات كلوريد المغنسيوم ، المحضر كما وصف في المثال المرجعي رقم ٨ .

١٥ - ١٢,٥ ميللـــي مول (٥٢ مل من محلول في n - ديكان) من ٢ - ايثيـــل هكســـانوات كلوريد التيتانيوم ، المحضر كما وصف في المثال المرجعي رقم ١٢ .

- ١٦٧ غم (٦٧٥ ميللي مول) من نصف كلوريد ايثيل الومينيوم مخفف بـــ n- ديكـــان الى ٥٣٠ مل .

- النسبة بين ذرات الكلور في نصف كلوريد ايثيل الومينيوم والمجموعـــات الكوكســـيدية ٢٠ والكربوكسيلية = ٣ / ١ .

- التحليل :

محتوى التيتانيوم = ٢,٣ ٪ بالوزن .

محتوى المغنسيوم = ١٩,١ ٪ بالوزن .

محتوى الالومينيوم = ٢,٦ ٪ بالوزن .

محتوى الكلور = ٦٦,٨ ٪ بالوزن .

محتوى الجزء العضوي = ٩,٢ ٪ بالوزن .

النسبة بين التيتانيوم ثلاثي التكافؤ ومجموع التيتانيوم الثلاثي والرباعي التكافؤ =٠,٩٨ .

الصيغة : $Ti_1Mg_{16.2}Al_2Cl_{38.3}RCOO_{1.3}$

مثال ١٣

تحضير مكون حفاز

$$Ti_1Hf_{1.93}Mg_8\ Al_3Cl_{32.7}RCOO_{0.8}$$

يشحن ٨٠ ميللي مول (١٤٨ مل من محلول هيدركربوني) من فيرساتات كلوريد المغنسيوم ، المحضر كما وصف في المثال المرجعي رقم ٣ و ١٠ ميللي مول (٣٧,٥ مل من محلول هيدركربوني) من فيرساتات كلوريد التيتانيوم ، المحضر كما وصف في المثال المرجعي رقم ١٢ و ٣٠ ميللي مول (٣٠٠ مل من محلول هيدروكربوني) من فيرساتات كلوريد الهفنيوم محضر كما وصف في المثال المرجعي رقم ١٧ في مفاعل سعته ٢٠٠ مل مع التحريك . وبالتشغيل عند درجة حرارة الغرفة ، يضاف بالتنقيط البطيء ، ٨٤,١٠ غم (٣٤٠ ميللي مول) من نصف كلوريد ايثيل الالومينيوم مخففاً الى ٢٩٠ مل بـ n-ديكان (النسبة بين ذرات الكلور في نصف كلوريد ايثيل الالومينيوم والمجموعات الكوكسيدية والكربوكسيلية = ٣ / ١) . وعند نهاية الاضافة يسخن المعلق الناتج الى ٩٠° م لمدة ساعتين ثم ترشح المادة الصلبة فوق حاجز مسامي من زجاج الملبد .

وبذلك يحصل على ١٩,٥ غم من مكون صلب لحفاز ، يغسل بأربعة دفعات من n-هبتان كل منها ١٠٠ مل . ويتصف المكون الصلب للحفاز بالخصائص التالية :

محتوى التيتانيوم = ٢,٤ ٪ بالوزن .

محتوى الهفنيوم = ١٧,٥ ٪ بالوزن .

محتوى المغنسيوم = ٩.٩ ٪ بالوزن .

محتوى الالومينيوم = ٤,١ ٪ بالوزن .

محتوى الكلور = ٥٩,١ ٪ بالوزن .

محتوى الجزء العضوي = ٧,٠ ٪ بالوزن .

النسبة بين التيتانيوم ثلاثي التكافؤ ومجموع التيتانيوم الثلاثي والرباعي التكافؤ = ٠,٩٢ .

وبالتعبير عن المكونات طبقاً لنسبها الذرية فإن المكون الصلب للحفاز يمكن تمثيله بالصيغة الاتية :

$$Ti_1Hf_{1.93}Mg_8\ Al_3Cl_{32.7}RCOO_{0.8}$$

مثال ١٤

تحضير مكون حفاز

$$Ti_1Zr_{1.2}Mg_8\ Al_{1.6}Cl_{29.8}RCOO_{0.8}$$

تستخدم ذات الطريقة كما في مثال ١٣ بدءاً من الآتي :

- ٨٠ ميللي مول (١٤٨ مل من محلول هيدروكربوني) من فيرساتات كلوريد المغنسيوم ، المحضر كما وصف في المثال المرجعي رقم ٣ .

- ١٠ ميللي مول (٣٧,٥ مل من من محلول هيدركربوني) من فيرسـاتات كلوريد التيتانيوم ، المحضر كما وصف في المثال المرجعي رقم ١٢ .

- ٣٠ ميللي مول (٣٧٠ مل من محلول هيدركربوني) من فيرساتات كلوريد الزركونيوم ، المحضر كما وصف في المثال المرجعي رقم ١٨

- ٨٤,١ غم (٣٤٠ ميللي مول) من نصف كلوريد ايثيل الالومينيوم مخفف الى ٢٩٠ مل بـ n- ديكان بين ذرات الكلور في نصف كلوريد ايثيل الالومينيوم والمجموعات الكوكسيدية والكربوكسيلية = ٣ / ١ .

يحصل على مكون صلب لحفاز بالخصائص التالية :

محتوى التيتانيوم = ٣,١ ٪ بالوزن .

محتوى الهفنيوم = ٧,٢ ٪ بالوزن .

محتوى المغنسيوم = ١٢,٨ ٪ بالوزن .

محتوى الالومينيوم = ٢,٩ ٪ بالوزن .

محتوى الكلور = ٦٥,٠ ٪ بالوزن .

محتوى الجزء العضوي = ٩,٠ ٪ بالوزن .

النسبة بين التيتانيوم ثلاثي التكافؤ ومجموع التيتانيوم الثلاثي والرباعي التكافؤ = ٠,٩٢ .

الصيغة : $Ti_1Zr_{1.2}Mg_8\ Al_{1.6}Cl_{29.8}RCOO_{0.8}$

مثال ١٥

تحضير مكون حفاز

$$Ti_1Mg_{1.1}\ Al_{0.22}Cl_{4.5}RCOO_{0.8}$$

تستـــخدم ذات الطريقة الموصوفة في مثال ١ بدءاً مما يلي :

- ٨٥,٦ ميـــللي مـــول (١٥٥ مل من محلول هيدروكربوني) من فيرســـاتات كلوريـــد المغنسيوم ، المحضر كما وصف في المثال المرجعي رقم ٢ .

- ٨٥,٦ ميللـــي مول (١٠٠ مل من محلول هيدركربوني) مـــــن فيرســـاتات كلوريـــد التيتانيوم ، المحضر كما وصف في المثال المرجعي رقم ١٢ .

- ٣٦,٧ غم (٣٠٤,٦ ميللي مول) من ثـــنائي أيـــثيل احـــادي كلوريـــد الالومينيـــوم diethyl aluminium monochloride المخفف الى ٢٥٠ مل بـــ n- ديكان (النسبة بـــين ذرات الكلور في ثنائي ايثيل احادي كلوريد الالومينيوم والمجموعات الكوكسيدية والكربوكسيلية = ٠,٧٥ / ١ .

يسخـــن المعـــلق الى ٦٠ م لمـــدة ساعة ثم يبرد ويرشـــــح فـــوق حاجز مسامي a porous septum .

يحصل على مكون صلب لحفاز بالخصائص التالية :

محتوى التيتانيوم = ٨,٦ ٪ بالوزن .

محتوى المغنسيوم = ٤,٨ ٪ بالوزن .

محتوى الالومينيوم = ٠,٨٢ ٪ بالوزن .

محتوى الكلور = ٢٥,٠ ٪ بالوزن .

محتوى الجزء العضوي = ٦٠,٨ ٪ بالوزن .

النسبة بين التيتانيوم ثلاثي التكافؤ ومجموع التيتانيوم الثلاثي والرباعي التكافؤ = ٠,٩ .

الصيغة : $Ti_1Mg_{1.1}Al_{0.22}Cl_{4.5}RCOO_{1.8}$

مثال ١٦

تحضير مكون حفاز

$V_1Mg_{2.1}Cl_{5.3}RCOO_{0.2}$

تستخدم ذات الطريقة كما في مثال ١ بدءاً من الآتي :

- ١٠٠ ميللي مول (٢١٠ مل من محلول هيدروكربوني) من فيرساتات كلوريد المغنسيوم ، المحضر كما وصف في المثال المرجعي رقم ١ .

- ٥٠ ميللي مول (٦٣٥ مل من من محلول هيدركربوني) من فيرساتات كلوريد الفانيديوم ، المحضر كما وصف في المثال المرجعي رقم ١٦ .

- ٨٠,٤ غم (٣٢٥ ميللي مول) من نصف كلوريد ايثيل الالومينيوم المخفف الى ٢٣٥ مل بـ n- ديكان (النسبة بين ذرات الكلور في نصف كلوريد فيرساتات الالومينيوم والمجموعات الكوكسيدية والكربوكسيلية = ٣,١ / ١ .

يسخن المعلق الى ٩٠° م لمدة ساعتين ثم يبرد ويرشح فوق حاجز مسامي .

يحصل على ١٤ غم من مكون صلب لحفاز مغسول بثلاث دفعات من n- هبتان كل منها ١٠٠ مل وقد ابدى الخصائص التالية :

محتوى الفانيديوم = ١٦ ٪ بالوزن .

محتوى المغنسيوم = ١٥,٢ ٪ بالوزن .

محتوى الكلور = ٥٩ ٪ بالوزن .

محتوى الجزء العضوي = ٩,٨ ٪ بالوزن .

الصيغة $V_1Mg_{2.1}Cl_{5.3}RCOO_{0.2}$

مثال ١٧

تحضير مكون حفاز

$V_1Mg_{6.2}Al_{2.0}Cl_{15.6}RCOO_{0.5}$

تستخدم ذات الطريقة كما في مثال ١٦ بدءا من الآتي :

- ٢٤٠ ميللي مول (٥٠٥ مل من محلول هيدروكربوني) من فيرسات كلوريد المغنسيوم ، المحضر طبقا لما في المثال المرجعي رقم ١ .

- ٣٠ ميللي مول (٣٨١ مل من من محلول هيدركربوني) من فيرسات كلوريد الفانيديوم ، المحضر كما وصف في المثال المرجعي رقم ١٦ .

- ١٤٨,٥ غم (٦٠٠ ميللي مول ، ٤٧١ مل من محلول هيدروكربوني) من نصف كلوريد ايثيل الالومينيوم مخففا الى ٢٣٥ مل بـ n- ديكان (النسبة بين ذرات الكلور في نصف كلوريد ايثيل الالومينيوم والمجموعات الكوكسيدية والكربوكسيلية = ٣ / ١ .

وقد ابدى مكون الحفاز الحاصل الخصائص التالية :

محتوى الفانيديوم = ٥,٧ ٪ بالوزن .

محتوى المغنسيوم = ١٧,٠ ٪ بالوزن .

محتوى الالومينيوم = ٦,١ ٪ بالوزن .

محتوى الكلور = ٦٢,٠ ٪ بالوزن .

محتوى الجزء العضوي = ٩,٥ ٪ بالوزن .

الصيغة $V_1Mg_{6.2}Al_{2.0}Cl_{15.6}RCOO_{0.5}$

مثال ١٨

تحضير مكون حفاز

$Hf_1Mg_1Al_{0.1}Cl_{4.8}RCOO_{0.15}$

٥ تستـــخدم ذات الطريقة الموصوفة في مثال ١ بدءاً من الآتي :

- ٢٠٠ ميـــللي مـــول (٤٧٦ مل من محلول هيدروكربوني) من فيرســـاتات كلوريـــد المغنسيوم ، المحضر طبقاً لما في المثال المرجعي رقم ١ .

- ٢٠٠ ميللـــي مول (٥٤٠ مل من من محلول هيدركربوني) من فيرســـاتات كلوريـــد الهفنيوم ، المحضر كما وصف في المثال المرجعي رقم ١٧ .

١٠ - ٢١٠,٤ غم (٨٥٠ ميللي مول) من نصف كلوريد ايثيل الالومينيوم مخففـــاً الى ٦٦٨ مل بـــ n- ديكان (النسبة بين ذرات الكلور في نصف كلوريد ايثيل الالومينيوم والمجموعات الكوكسيدية والكربوكسيلية = ٣ / ١ .

وقد ابدى مكون الحفاز الحاصل الخصائص التالية :

محتوى الهفنيوم = ٤٤,٤ ٪ بالوزن .

١٥ محتوى المغنسيوم = ٦,٠ ٪ بالوزن .

محتوى الالومينيوم = ٠,٧ ٪ بالوزن .

محتوى الكلور = ٤٢,٣ ٪ بالوزن .

محتوى الجزء العضوي = ٦,٦ ٪ بالوزن .

الصيغة $Hf_1Mg_1Al_{0.1}Cl_{4.8}RCOO_{0.15}$

مثال ١٩

تحضير مكون حفاز

$$Hf_1Mg_{1.7}A1_{0.7}C1_{9.1}RCOO_{0.3}$$

تستـــخدم ذات الطريقة الموصوفة في مثال ١ بدءاً من الآتي :

٥ - ١٦ ميـــللي مـــول (٢٠ مل من محلول هيدروكربوني) من ٢- فينيل بيوتيرات كلوريـد المغنسيوم magnesium chloride 2 – phenyl butyrate ، المـــحضر طبقاً لما في المثال المرجعـــي رقم ١١ .

- ١٦ ميللـــي مول (٢٠مل من محلول تولويني) من ٢- فينيل بيوتيرات كلوريد الهفنيـــوم hafnium chloride 2 – phenyl butyrate ، المحضر طبقاً لما وصف في المثال المرجعي رقم ١٩ .

١٠ - ١٦,٨ غم (٦٨ ميللي مول ، ٥٠ مل من محلول هيدروكربوني) من نصف كلوريد ايثيل الالومينيوم المخفف الى ٢٣٥ مل بـــ n- ديكان (النسبة بـــين ذرات الكلـــور في نصـــف كلوريد ايثيل الالومينيوم والمجموعات الكوكسيدية والكربوكسيلية = ٣ / ١

ومكون الحفاز الحاصل يبدي الخصائص الآتية :

محتوى الهفنيوم = ٢٨,٩ ٪ بالوزن .

١٥ محتوى المغنسيوم = ٦,٧ ٪ بالوزن .

محتوى الالومينيوم = ٣,٠ ٪ بالوزن .

محتوى الكلور = ٥٢,٣ ٪ بالوزن .

محتوى الجزء العضوي = ٩,١ ٪ بالوزن .

الصيغة : $Hf_1Mg_{1.7}A1_{0.7}C1_{9.1}RCOO_{0.3}$

مثال ٢٠

تستخدم مكونات الحفازات من الأمثلة ١ - ١٢ في أختبارات بلمرة الايثيلين مع العمل بتنقية المعلق في مذيب . وبتحديد أكثر تشحن في مفاعل سعته ٥ لترات مع التحريك ، المنتجات التالية وبالترتيب التالي :

٥ ١٩٠٠ مل من n- هبتان جاف anhydrous n - heptane.

٠,٢٨٨ غم ثلاثي ايثيل الومينيوم aluminium triethyl .

٥,٥ ملي غرام من مكون صلب لحفاز .

ترفع حرارة المفاعل الى ٨٥° ثم يضغط بالهيدروجين حتى ضغط ٣,٢ كغم / سم^{٢}. يغذي الايثيلين بعد ذلك حتى ضغط ٩ كجم / سم^{٢} ويحافظ على هذا الضغط بعد ذلك لمدة ١٠ ساعتين مع استمرار تغذية الايثيلين .

وعند نهاية تلك الفترة توقف البلمرة ويشحن ٢٠ مل من محلول كحول الاينول ١٠ ٪ بالوزن في المفاعل .

وقد تم تقييم القيم التالية :

- الانتاجية productivity : استناداً الى كيلو غرام (kg) بولي ايثيلين منتج لكل غرام من ١٥ المكون الصلب للحفاز .

- العائد yield : استناداً الى كيلو غرام (kg) من البولي ايثيلين لكل غرام من التيتانيوم في المكون الصلب للحفاز .

- دليل المصهور Melt Index : (MI - ١٩٠° م و ٢,١٦ كغم) للبولي ايثيلين المنتج ، معين طبقاً للجمعية الامريكية للاختبار والمواد رقم ASTM-D1238E ، ومعبر عنه ٢٠ بالغرام /١٠ دقائق .

- حساسية القص (SS – النسبة بين MFI دليل تدفق المصهور Melt Flow Index مقاسة عند ٢١,٦ و ٢,١٦ كغم) للبولي ايثيلين المنتج ، معينة طبقاً لـ ASTM-D1238E .

والنتائج مبينة في جدول ١ التالي :

جدول ١

Cat . Ex. N° رقم مثال الحفاز	Productivity الانتاجية	yield العائد	MI دليل المصهور	SS حساسية القص
١	٣٨,٢	١٥٣٠	٠,٣٧	٤٦
٢	٢٧,٢	٣٦٢	٠,٢٨	٤٦
٣	٤٢,٥	٨٥٠	٠,٢٥	٤١
٤	٤١,٥	١٢٠٤	٠,٣٠	٤٣
٥	٣٥,٣	١٥٣٥	٠,٤٨	٤١
٦	٣٦,٦	١٦٦٤	٠,٤٨	٤٠
٧	٤٨,١	٢١٨٥	٢,١	٣٣
٨	٣٣,١	١٦٥٥	٠,٥٤	٤٥
٩	٥٠,٥	٢٢٩٦	١,٦٢	٢٨
١٠	٢٤,٧	١٠٧٣	٠,٢٤	٤٧
١١	٣٥,٣	١٤١١	٠,٣٣	٤٠
١٢	٣٢,٤	١٤١٣	٠,٢٩	٤٨

مثال ٢١

تشحن المنتجات التالية بالترتيب في مفاعل سعته ٥ لترات مع التحريك : ٠,٦ غم من ثلاثي ايزوبيوتيل الومينيوم و ٣٦ غم من مكون صلب لحفاز محضر كما وصف في مثال ١٣ . ترفع درجة حرارة المفاعل الى ٨٥° م ثم يضغط بالهيدروجين حتى ضغط ٧,٧ كغم / سم^{٢} . بعد ذلك يغذى الايثيلين حتى ضغط ١١ كغم / سم^{٢} وتبقى تلك الظروف قائمة هكذا لمدة ساعتين مع استمرار تغذية الايثيلين (نسبة الهيدروجين / ايثيلين = ٢,٣) . وعند نهاية تلك الفترة توقف البلمرة ويشحن ٢٠ مل من محلول كحول اينول ١٠٪ بالوزن في المفاعل .

ينتج بولي ايثيلين بإنتاجية ١٤,٢ / كغم / جم المكون الصلب وعائد ٥٩٠ كغم / غرام تيتانيوم في المكون الصلب .ويتميز البولي ايثيلين بدليل مصهور = ١,٠٣ غم / ١٠ دقائق ، وحساسية قص = ٩٢ وفق (ASTMD-1238,E) .

مثال ٢٢

تستخدم نفس طريقة بلمرة مثال ٢١ ، مع حفاز مثال ١٣ وبنسبة هيدروجين / ايثيلين = ٠,٥٧ .

ينتج بولي ايثيلين له الخصائص التالية :

- الانتاجية : ٢٥,٢ كغم / غم من المكون الصلب للحفاز .

- العائد : ١٠٥٠ كغم / غم من التيتاينيوم في المكون الصلب للحفاز .

- دليل المصهور : ٠,٢ غم / ١٠ دقائق .

- حساسية قص ١٥ وفق (ASTMD-1238,P) .

مثال ٢٣

تستخدم نفس طريقة بلمرة مثال ٢١ ، مع نسبة هيدروجين / ايثيلين = ١,٩٤ ومع حفاز مثال ١٤ .

ينتج بولي ايثيلين له الخصائص التالية :

- الانتاجية : ١٢,٤ كغم / غم من المكون الصلب للحفاز .

- العائد : ٤٠٠ كغم / غم من التيتاينيوم في المكون الصلب للحفاز .

- دليل المصهور : ٥,٢ جم / ١٠ دقائق .

- حساسية القص ٦٠ حسب (ASTMD-1238,E) .

مثال ٢٤

تستخدم ذات الطريقة كما في بلمرة مثال ٢٠ ، باستخدام ١٦,٩ جم من المكون الصلب للحفاز من مثال ١٥ وعند درجة حرارة بلمرة ٩٠° م وضغط كلي ١٠ كغم / سم^{٢} وبنسبة هيدروجين / ايثيلين = ٠,٧١ .

ينتج بولي ايثيلين له إنتاجية ٢٥,٣ كغم / غم من المكون الصلب للحفاز وعائد قدره ٢٩٤ كغم / غم من التيتاينيوم في المكون الصلب . ويبدي البولي ايثيلين دليل مصهور مقداره ٦,٨ غم / ١٠ دقائق وحساسية قص = ٢٩,٥ وفق (ASTMD-1238,E) .

مثال ٢٥

يشحن ما يلي بالترتيب في مفاعل سعته لتر واحد مع التحريك :

٥٠٠ مل من n- هبتان جاف ، و ٠,١ غم من ثلاثي ايزوبيوتيل الومينيوم aluminium triisobutyl (٠,٥ مل من محلول ١ مولار) ثم ترفع درجة حرارة المفاعل الى ٥٠° م . يضغط المفاعل بالبروبيلين الى ضغط ٤ كغم / سم^{٢} . وعند الوصول الى التوازن الطوري

توقف عملية تغذية البروبيلين وتدفع كمية قدرها ٢,٨ كغم من المكون الصلب لحفاز مثال ١٥ الى داخل المفاعل مع تدفق الايثيلين بضغط يصل الى ٥ كغم / سم^{٢} . تستمر البلمرة لمدة نصف ساعة ثم توقف بادخال ٢٠ مل من ١٠٪ بالوزن من محلول كحولي للايونول في المفاعل .

ينتج بوليمر مشترك (co) polymer من الايثيلين والبروبيلين بعائد ١٥٩,٢ كغم / غرام من التيتانيوم في المكون الصلب للحفاز / ساعة . وللبوليمر المشترك الناتج لزوجة مميزة (intrnsic viscosity) مقدارها ٣٣ دسل / غم (dl/g) ، محسوبة في الديكالين decalin عند ١٣٥ م ، وتركيبة البوليمر المشترك المعينة بواسطة الطنين النووي المغناطيسي تتكون من :

٣٧,٦٪ بالوزن (٢٨,٧ ٪ بالمولات) وحدات بروبيلين :

٦٢.٤ ٪ بالوزن (٧١,٣ ٪ بالمولات) وحدات ايثيلين .

مثال ٢٦

تستخدم ذات الطريقة كما في بلمرة مثال ٢٠ ، مع المكون الصلب لحفاز المثال ١٦ (١٦,٢ ملغم) وثلاثي ايزوبيوتيل الومينيوم (٣ ميللي مول ، ٠,٦ غم) ، تحت الظروف التالية :

درجة حرارة = ٨٠ م ، ضغط كلي ٨ كغم / سم^{٢} ، نسبة هيدروجين / ايثيلين = ٠,١٣ يحصل على بولي ايثيلين polyethylene بإنتاجية = ٠,٣٣ كغم / غم من المكون الصلب للحفاز وعائد = ٥,٧٧ كغم / غم من الفانيديوم في المكون الصلب . وللبوليمر دليل مصهور = ٠,١٣٥ غم / ١٠ دقائق وحساسية قص = ١٧ وفق (ASTMD-1238,P) .

مثال ٢٧

تستخدم ذات الطريقة المتبعة في بلمرة مثال ٢٠ ، مع المكون الصلب لحفاز المثال ١٧ (١١,٦ ملغم) وثلاثي ايزوبيوتيل الومينيوم (٠,١٦ غم ، ٠,٨ ميللي مـــول) ، وتحـــت الظروف التالية :

٥ درجة حرارة = ٨٠° م ، ضغط ايثيلين = ٣كغم / سم^{٢} ، وزمن = ساعتين .

يحصل على بولي ايثيلين بإنتاجية = ٣,٥ كغم / غم من المكون الصلـــب وعـــائد = ٦١,٨ كغم / غم من الفانيديوم في المكون الصلب .

مثال ٢٨

تستخدم ذات الطريقة المتبعة في بلمرة مثال ٢٠ ، مع المكون الصلب لحفاز المثال ١٨

١٠ تحت الظروف التالية :

درجة حرارة = ٨٥° م ، ضغط كلي = ١١ كغم / سم^{٢} ، نسبة هيدروجين / ايثيلـــين = ١,٣ يحصل على بولي ايثيلين بعائد = ٥,٤ كغم / غم من الهفنيوم في المكون الصلب .

مثال ٢٩

تستخدم ذات الطريقة المتبعة في بلمرة مثال ٢٠ ، مع ١٤١ مغم من المكون الصلـــب

١٥ لحفاز المثال ١٩ ، تحت الظروف التالية :

درجة حرارة = ٨٥° م ، ضغط كلي = ١١ كغم / سم^{٢} ونسبة هيدروجين / ايثيلـــين = ١,٣ . يحصل على بولي ايثيلين بعائد = ١١ كغم / غم من الهفنيوم في المكون الصلب .

مثال ٣٠

يستخدم المكون الصلب للحفاز كما وصف في مثال١ ، في اختبار البلمرة المشـــتركة

٢٠ للايثيلين والبيوتين - ١ ، مع العمل باستمرار عند ضغط وحرارة مرتفعين .

وبشكل أكثر تحديداً ، يستخدم مفاعل وعائي سعته ٠,٥ لتر ، مجهز بمحرك نفاث (توربيني) turbine stirrer وبنظام لقطع الماء وضبط درجة الحرارة . وتغذى التيارات التالية في قمة المفاعل :

- تيار ايثيلين وبيوتين - ١ (النسبة ٣٢ : ٦٨ بالوزن) ومعدل سرعة اجمالي ٢٥ كغم / ساعة .

- محلول ثلاثي ايثيل الومينيوم في هكسان (تركيز ٩ ميللي مول / لتر) بكمية حوالي ٠,٠٦ ميللي مول من ثلاثي ايثيل الومينيوم لكل كغم من اجمالي (الايثيلين والبيوتين -١) .

- معلق من المكون الصلب للحفاز ، المحضر في مثال ١ ، في فازلين وزيت بارافين بكمية ١١,١ مغم من الحفاز الجاف لكل كغم من اجمالي الغاز (ايثيلين وبيوتين -١) تساوي ٠,٠٠٦٣ ميللي مول من التيتانيوم لكل كغم من اجمالي الغاز .

وتكون درجة حرارة تغذية الكواشف reagents ٦٠° م مع درجة حرارة بلمرة ٢٣٠° م ويعمل المحرك بمعدل ١٧٠٠ دورة / دقيقة بمتوسط زمن بقاء الكواشف في المفاعل حوالي ٤٠ ثانية تحت ضغط ١٢٠٠ كغم / سم^{٢} .

يفرغ ناتج البلمرة المشتركة باستمرار من قاع المفاعل ويعرض الى وميض اولي initial flash في جهاز فصل separator عند ضغط مرتفع (٣٠٠ كغم / سم^{٢}) متبوعاً بوميض ثانٍ في جهاز فصل عند ضغط منخفض (١ - ٥ كغم / سم^{٢}) . يحقن مخمد النظام الحفزي deactivator (الجليسرين) عند فتحة الخروج outlet من المفاعل . يعاد تدوير المونومرات غير المتفاعلة المفصولة بالمعالجة الوميضية ، بعد تنقيتها يعاد دمجها مع مونومرات جديدة . يسترجع البوليمر المشتركة باستخدام جهاز بثق extruder موصول بجهاز فصل منخفض الضغط .

تجرى العملية بشكل مستمر لمدة ٤٨ ساعة حيث يحصل على النتائج التالية :

- تحويل المونومرات لكل تمريرة : ١٥,٢ ٪ بالوزن .

- متوسط الانتاج في الساعة من البوليمر المشترك للايثيلين - بيوتين - ١ : ٣,٨ كغم / ساعة .

- دليل تدفق المصهور للبوليمر المشترك (١٩٠° م ، ٢,١٦ كغم) : ٤,٢ دسغم/ دقيقة وفق (ASTMD-1238,E) .

- حساسية القص للبوليمر المشترك : ٣٣° م وفق وفق (ASTMD-1238,E) .

- كثافة البوليمر المشترك مقاسة عند ٢٣° م : ٠,٩٢٤٤ غم / مل

- العائد بالكغم من البوليمر المشترك لكل غم من التيتانيوم : ٥٠٠ .

مثال ٣١

تجرى ذات العملية المستخدمة كما في مثال ٣٠ عند درجة حرارة بلمرة ٢١٠° م وبنسبة وزن الايثيلين / بيوتين -١ عند التغذية = ٣٢/ ٦٨ وبنسبة ذرية الومينيوم / تيتانيوم في الحفاز = ٨ . يحصل على تحول قدره ١٢,٨ ٪ بالوزن من المونومرات في كل تمريرة وينتج ٣,٢ كغم / ساعة من بوليمر الايثيلين / بيوتين -١ المشترك ، بعائد ٧٠٠ كغم / غم تيتانيوم ، وله تدفق مصهور = ١,٧ دسغم / دقيقة decigram / min ، وحساسية قص = ٣٢ وكثافة = ٠,٩٢٣٢ غم / مل .

مثال ٣٢

تستخدم ذات الطريقة الموصوفة في مثال ٣٠ بدرجة حرارة بلمرة = ٢٤٠° م وبنسبة وزنية للايثيلين / بيوتين -١ عند التغذية = ٦٨/٣٢ وبنسبة ذرية للالومينيوم/ تيتانيوم في الحفاز = ٥ . يحصل تحول قدره ١٦,٤ ٪ بالوزن من المونومرات في كل تمريرة وينتج ٤,١

كغم / ساعة من البوليمر المشترك ايثيلين / بيوتين -١ ، بعائد ٤٢٠ كغم / غم تيتانيوم ، لـه دليل تدفق مصهور = ٦,٥ دسغم/ دقيقة ، وكثافة = ٠,٩٢١١ غم / مل .

مثال ٣٣

تستخدم ذات الطريقة الموصوفة في مثال ٣٠ بدرجة حرارة بلمرة = ٢٢٥° م وبنسبة وزنية للايثيلين / بيوتين -١ عند التغذية = ٢٠ / ٨٠ وبنسبة ذرية للالومينيوم / تيتانيوم في الحفاز = ٥ . يحصل تحول قدره ١٤,٤ ٪ بالوزن من المونومرات في كل تمريرة وينتج ٣,٦ كغم / ساعة من البوليمر المشترك ايثيلين / بيوتين -١ ، بعائد ٤٠٠ كغم / غم تيتانيوم ، وله تدفق مصهور = ٧,٨ دسغم / دقيقة decigram / min ، وحساسية قص = ٣٨ وكثافة = ٠,٩٠٦٠ غم / مل .

مثال ٣٤

تستخدم ذات الطريقة المتبعة في مثال ٣٠ بدرجة حرارة بلمرة = ٢١٤° م وبنسبة وزنية للايثيلين / بيوتين -١ عند التغذية = ٢٢ / ٧٨ وبنسبة ذرية للالومينيوم / تيتانيوم في الحفاز = ٦ . يحصل تحول قدره ١٢ ٪ بالوزن من المونومرات في كل تمريرة وينتج ٣ كغم / ساعة من البوليمر المشترك ايثيلين / بيوتين -١ ، بعائد ٨٣٣ كغم / غم تيتانيوم ، وله تدفق مصهور = ٣,١ دسغم / دقيقة ، وكثافة = ٠,٩٠٧٩ غم / مل .

مثال ٣٥

تستخدم ذات الطريقة المتبعة في مثال ٣٠ بدرجة حرارة بلمرة = ٢١١° م وبنسبة وزنية للايثيلين / بيوتين -١ عند التغذية = ٢٠ / ٨٠ وبنسبة ذرية للالومينيوم / تيتانيوم في الحفاز = ٥ . يحصل تحول قدره ١٣,٢ ٪ بالوزن من المونومرات في كل تمريرة وينتج ٣,٣ كغم / ساعة من البوليمر المشترك ايثيلين / بيوتين -١ ، بعائد ٨٩٣ كغم / غم تيتانيوم ، ودليل تدفق مصهور = ٢,٧ دسغم/ دقيقة ، وكثافة = ٠,٩٠١٤ غم / مل .

مثال ٣٦

تستخدم ذات الطريقة المتبعة في مثال ٣٠ عند درجة حرارة بلمرة = ٢٠٥° م وبنسبة وزنية للايثيلين / بيوتين -١ عند التغذية = ١٣ / ٨٧ وبنسبة ذرية للالومينيوم / تيتانيوم في الحفاز = ٤ . يحصل تحول قدره ١٢,٤ ٪ بالوزن من المونومرات في كل تمريرة وينتج ٣,١ كغم / ساعة من البوليمر المشترك ايثيلين / بيوتين -١ ، بعائد ٥٧٥ كغم / غم تيتانيوم ، وله تدفق مصهور = ٦,٢ دسغم / دقيقة ، وكثافة = ٠,٨٨٩٧ غم / مل .

مثال ٣٧

تستخدم ذات الطريقة المتبعة في مثال ٣٠ عند درجة حرارة بلمرة = ٢٠٥° م وبنسبة وزنية للايثيلين / بيوتين -١ عند التغذية = ٨ / ٩٢ وبنسبة ذرية للالومينيوم / تيتانيوم في الحفاز = ٥ . يحصل تحول قدره ١٤,٤ ٪ بالوزن من المونومرات في كل تمريرة وينتج ٣,٦ كغم / ساعة من البوليمر المشترك ايثيلين / بيوتين -١ ، بعائد ٥٣٠ كغم / غم تيتانيوم ، وله تدفق مصهور = ٢٢,٨ دسغم/ دقيقة .

مثال ٣٨

تستخدم ذات الطريقة المتبعة في مثال ٣٠ باستخدام المكون الصلب لحفاز المثال ١٣ عند درجة حرارة بلمرة = ٢٣٠° م وبنسبة وزنية للايثيلين / بيوتين -١ عند التغذية = ٢٨ / ٧٢ وبنسبة ذرية للالومينيوم / تيتانيوم في الحفاز = ٨ . يحصل تحول قدره ١٢,٨٪ بالوزن من المونومرات في كل تمريرة وينتج ٣,٢ كغم / ساعة من البوليمر المشترك ايثيلين / بيوتين -١ ، بعائد ٤٥٠ كغم / غم تيتانيوم ، وله دليل تدفق مصهور = ٠,٥ دسغم/ دقيقة ، وحساسية قص = ٤٥ ، وكثافة = ٠,٩٢١ غم / مل .

مثال ٣٩

يستخدم المكون الصلب للحفاز المحضر كما وصف في مثال ١ ، في اختبار بلمرة الايثيلين والبروبيلين مع العمل باستمرار عند ضغط ودرجة حرارة مرتفعين . وبشكل اكثر تحديداً ، تستخدم نفس الطريقة كما في مثال ٣٠ ، بتغذية ٣٠ كغم / الساعة لتيار من الايثيلين والبروبيلين بنسبة وزنية بينهما ٣٥ / ٦٥ وبدرجة حرارة دخول ٦٠° م . وتجرى البلمرة عند ٢٢٠° م وبنسبة ذرية الومينيوم / تيتانيوم من الحفاز = ٦ . يحصل تحول قدره ١١٪ بالوزن من المونومرات في كل تمريرة وينتج ٣,٣ كغم / الساعة من بوليمر الايثيلين - بروبيلين المشترك بمردود ٥٥٠ كغم / غم تيتانيوم وبديل تدفق مصهور = ١٥ غم / ١٠ دقيقة وكثافة ٠,٨٩٥ غم / مل .

مثال ٤٠

تشحن ٤٠٠ مل من n- هبتان محتوية ٠,١٥٨ جم (٠,٨ مل من محلول ١ مولار) من ثلاثي ايزوبوتيل الومينيوم aluminium triisobutyl داخل مفاعل بمحرك سعته ١ لتر . ترفع درجة الحرارة الى ٦٥° م ثم تغذى ٧.٦ ملجم من المكون الصلب للحفاز المحضر في مثال ١ وتدفع الى داخل المفاعل بالبروبيلين حتى يصل الضغط الى ٥ كغم / سم^{٢} . يحافظ على الضغط وتستمر تغذية البروبيلين ٤ ساعات اضافية وفي نهاية هذه الفترة توقف البلمرة ويغذي المفاعل بـ ٢٠ مل من محلول كحولي للانيول ١٠ ٪ بالوزن .

ينتج البولي بروبيلين polypropylene بإنتاجية ٧,٠ كغم / غم مكون صلب ومردود ٢٧٨,٩ كغم / غم تيتانيوم في المكون الصلب .

مثال ٤١

تشحن الى داخل مفاعل بمحرك سعته ٠,٥ لتر المنتجات التالية بالترتيب : ٣٠٠ مل n- هبتان ، ٣٠ غم (٤٦ مل) ٤ - ميثيل - ١ - بنتين 4 – methyl –1- pentene و ٠,١٠٩ غم ثلاثي ايزوبوتيل الومينيوم aluminium triisobutyl. ترفع درجة الحرارة الى ٦٠° م

وتضاف ١٧,٣ غم من المكون الصلب للحفاز المحضر في مثال ١ . تستمر البلمرة لمدة ساعة واحدة ثم توقف ويغذى المفاعل بـ ٢٠ مل من محلول ١٠٪ بالوزن من الايونول في الكحول .

ينتج بولي (٤-ميثيل -١- بنتين) (poly (4- methyl – 1- pentene بإنتاجية ١,٥ كغم / غم من المكون الصلب للحفاز لكل غرام تيتانيوم في المكون الصلب . تبلغ اللزوجة المميزة للبوليمر في الديكالين (مذيب) عند ١٣٥° م ٥,٧ دسل / غم .

مثال ٤٢

تستخدم ذات الطريقة الموصوفة في مثال ٤١ ، بشحن ١٧,٣ مغم من المكون الصلب للحفاز المحضر في مثال ٣ .

ينتج بولي (٤ - ميثيل -١- بنتين) بإنتاجية ١,٢١ كغم / غم من المكون الصلب وبعائد = ٢٤,٢ كغم / غم تيتانيوم في المكون الصلب . تبلغ اللزوجة المميزة للبوليمر في الديكالين Decaline عند ١٣٥° م ٥,٩ دسل / غم .

مثال ٤٣

تشحن بالترتيب في مفاعل بمحرك سعته نصف لتر المنتجات التالية :

٣٠٠ مل من n- هبتان و ٣٥ جم ١ - هكسين 1-hexene و ٠,٠٩٩ غم ثلاثي ايزوبيوتيل الومينيوم . وعند درجة حرارة ٢٥° م يضاف ١٩,٢ مغم من المكون الصلب للحفاز المحضر في مثال ١ . تستمر البلمرة لمدة ساعة واحدة ثم توقف ويتم ادخال ٢٠ مل من محلول ١٠ ٪ بالوزن من الايونول في الكحول داخل المفاعل .

ينتج بولي (١ - هكسين) (poly (1 – hexene بانتاجية ١,٢٨ كغم / غم من المكون الصلب وبعائد = ٥٠,٨ كغم / غم تيتانيوم في المكون الصلب . تبلغ اللزوجة المميزة للبوليمر في مذيب الديكالين عند ١٣٥° م ٢,١ دسل / غم .

مثال مقارن رقم ١ :

يحضر مكون صلب لحفاز طبقاً للطريقة العامة الموصوفة في مثال ١ ، بدءاً من :

- ١٧٦,٨ ميللي مول (١٨,٩ غم) من داعم support من كلوريد المغنسيوم يتميز بالخصائص المحددة في المواصفة .

- ١١,٠ ميللي مول (١٣ مل) من محلول فيرسينات كلوريد التيتانيوم المحضر كما وصف في المثال المرجعي رقم ١٢ (محتوي تيتانيوم ٨٥٦,١ ميللي مول / لتر) .

- ١٦,٣ غم (٦٦,٢ ميللي مول) من نصف كلوريد ايثيل الومينيوم مخفف الى ٥٢ مل بـ n- ديكان (النسبة بين ذرات الكلور في نصف كلوريد ايثيل الومينيوم والمجموعات الكوكسيدية والكربوكسيلية = ٣ / ١) .

يحصل على مكون صلب لحفاز بالخصائص الاتية :

- محتوى تيتانيوم : ٢,٤ ٪ بالوزن .

- محتوى مغنسيوم : ٢٠,٨ ٪ بالوزن .

- محتوى الومنيوم : ٢,٧ ٪ بالوزن .

- محتوى كلور = : ٧٢,٠ ٪ بالوزن .

- محتوى الجزء العضوي = ٢,١ ٪ بالوزن .

الصيغة : $Ti_1Mg_{17}Al_2Cl_{39.9}Cl_{39.9}$

يستخدم هذا المكون الصلب للحفاز في اختبار بلمرة الايثيلين الذي يجرى تحت ظروف بلمرة مثال ٢٠ .

وقد تم تحديد القيم التالية :

- الانتاجية = ١٦,٠ غم للبولي ايثيلين لكل غرام من المكون الصلب للحفاز .

- العائـــد = ٦٦٦,٠ كغم من البولي ايثيلين لكل غرام من التيتانيوم في المكـــون الصلـــب للحفاز .

- دليل المصهور = ١,٠ غم / ١٠ دقائق وفـــق (ASTMD-1238,E) الجمعيـــة الامريكيـــة للاختبار والمواد .

- حساسية قص = ٣٦ وفق (ASTMD-1238,E) .

مثال مقارن رقم ٢

يحضر مكون صلب لحفاز بدءاً من كلوريد مغنسيوم في ايثانول مجفف بالرش ورباعي كلوريد تيتانيوم titanium tetrachloride و ثنائي ايثيل كلوريد الومينيـــوم diethyl alminium chloride طبقا للمثال ١ من طلب نشر براءة الاختراع الاوروبية رقم ٢٤٣٣٢٧ .

يستخدم ذلك المكون الصلب للحفاز في اختبار بلمرة الايثيلين الذي يجـــرى تحـــت ظروف بلمرة مثال ٢٠ .

وقد تم تعين القيم التالية :

- الانتاجية = ١٨,١ كغم من البولي ايثيلين لكل غرام من المكون الصلب للحفاز

- العـــائد = ٦٠٤ كغم من البـــولي ايثيلين لكل غرام من التيتانيوم في المكـــون الصلـــب للحفاز .

- دليل المصهور = ١,١ جم / ١٠ دقائق وفق (ASTMD-1238,E) .

- حساسية القص = ٣٥ وفق (ASTMD-1238,E) .

مثال مقارن رقم ٣

يحضر مكون صلب لحفاز بدءاً من كلوريد مغنسيوم في ايثانول مجفف بالرش ورباعي n- بيوتيلات التيتانيوم tetanium tetra – n – butylate وثنائي ايثيل كلوريد الالومينيوم diethyl aluminium chloride ، وفقاً لبراءة الاختراع رقم ٤٨٤٣٠٤٩ .

الصيغة : $Ti_1Mg_{0.96}Al_{0.46}Cl_{3.96}(Et+OEt+OBu)_{2.23}$

يستخدم المكون الصلب للحفاز في اختبار بلمرة الايثيلين وفقا لمثال ٢٤ .

ينتج بولي ايثيلين بإنتاجية ١٢,١ كغم لكل غرام من المكون الصلب للحفاز وبعائد ١٠٠ كغم لكل غرام من التيتانيوم في المكون الصلب وتبلغ قيمة دليل المصهور للبولي ايثيلين ٦,٦ غم / ١٠ دقائق ، وقيمة حساسية القص ٢٧,٢ وفق (ASTMD-1238,E) .

مثال مقارن رقم ٤

يحضر مكون صلب لحفاز باتباع الطريقة العامة الموصوفة في مثال ١٣ ، بدءاً بما يلي :

- ٢٣ ميللي مول (٧,٨ غم) من رباعي n- بيوتيلات التيتانيوم titanium tetra-n-butylate

- ٣٤,٦ ميللي مول (١٦,٣ مل) من رباعي n- بيوتيلات الهفنيوم hafnium tetra-n-butylate .

- ١٨٤ ميللي مول (١٩,٧ غم) من داعم كلوريد مغنسيوم له الخصائص المحددة في الوصف .

- ٦٨,٥ غم (٢٧٦,٤ ميللي مول) من نصف كلوريد ايثيل الومينيوم (النسبة بين ذرات الالومينيوم في نصف كلوريد ايثيل الومينيوم والمجموعات الكوكسيدية والكربوكسيلية = ١ / ٣) .

يحصل على مكون صلب لحفاز بالخصائص الاتية :

- محتوى تيتانيوم : ٢,٩ ٪ بالوزن .

- محتوى هفنيوم : ١٦,٣ ٪ بالوزن .

- محتوى مغنسيوم : ١٢,٧ ٪ بالوزن .

- محتوى الومنيوم : ٠,٨ ٪ بالوزن .

- محتوى كلور : ٥٨,٢ ٪ بالوزن .

- محتوى الجزء العضوي : ٩,١ ٪ بالوزن .

الصيغة : $Ti_1Hf_{1.5}Mg_{8.6}A1_{0.5}Cl_{27}$

يستخدم هذا المكون الصلب للحفاز في اختبار بلمرة الايثيلين الذي يجـــرى تحـــت ظروف بلمرة اختبار البلمرة ٢١ مع العمل بنسبة هيدروجين / ايثيلين = ٢,٣٥ .

وقد عينت القيم التالية :

- الانتاجية = ٣,٢ كغم من البولي ايثيلين / غرام من المكون الصلب للحفاز .

- العـــائد = ١١١ كغم من البـــولي ايثيلين / غرام من التيتانيوم في المكـــــــون الصلـــب للحفاز .

- دليل المصهور = ٠,٠٥ جم / ١٠ دقائق وفق (ASTMD-1238,E) .

- حساسية القص = ٢٢٢ وفق (ASTMD-1238,E) .

مثال مقارن رقم ٥

يستخدم المكون الصلب للحفاز من الطريقة المعروفة الموصوفة في مثال المقارنة رقم ٣ . ويستخدم ذلك المكون الصلب للحفاز في اختبار البلمرة المشتركة للايثيلين وفقا لمثال ٣٠ مع العمل عند درجة حرارة بلمرة ٢٣٥ م وبنسبة وزنية للايثيلين - بيوتين -١ عند التغذية ٦٨/٣٢ وبنسبة ذرية بين الالومينيوم في الحفاز المشترك والتيتانيوم في المكون الصلب للحفاز = ٢٣ . يحصل تحول قدره ١٣,٢ ٪ بالوزن من المونومرات كما ينتج ٣,٤ كغم / ساعة من البوليمر المشترك ايثيلين - بيوتين -١ ، بعائد ٢٢١ كغم / غم تيتانيوم له دليل تدفق مصهور ٤,٢ دسل/ دقيقة ، وحساسية قص ٣٠ ، وكثافة ٠,٩٢٣٥ غم / مل .

يكرر الاختبار بالعمل عند درجة حرارة ٢١٠ م . يحصل تحول ١٠,٤ ٪ بالوزن من المونومرات وينتج ٢,٦ كغم / ساعة من البوليمر المشترك ايثيلين - بيوتين -١ ، بعائد ٣٢٢ كغم / غم تيتانيوم ، وله تدفق مصهور ١,١ دسغم / دقيقة ، وحساسية قص ٣١ ، وكثافة ٠,٩٢١٤ غم / مل .

عناصر الحماية

١ ١ - عمليـــة لتحضـــير مكـــون صلـــب لمحفـــز للبلمـــرة (المشـــتركة)
٢ (co) polymerization للايثيلين ethylene والفا - اوليفينات olefins - α محتـــوي
٣ على روابط مغنيسيوم magnesium — كربوكسيلات carboxylate ومعدن إنتقالي
٤ - كربوكسيلات ، التي يمكن تمثيلها بالصغية التالية :

٥ $$M_1Mg_{(0.3-20)}X_{(2-60)}Al_{(0-6)}(R\text{-}COO)_{(0.1-3)} \qquad (I)$$

٦ حيث :
٧ - M تكون معدن واحد على الأقل منتقى من التيتـــانيوم titanium والفنـــاديوم
٨ vanadium والزركونيوم zirconium والهفنيوم hafnium ،
٩ - X تكون هالوجين halogen منتقى من كلور chlorine او البروم bromine ، و
١٠ - R عبارة عن جذر هيدروكربوني اليفـــاتي aliphatic hydrocarbon أو أليفـــاتي
١١ حلقي cycloaliphtic أو عطري aromatic ، محتوي على ٤ ذرات كربون علـــى
١٢ الأقل وحتى ٢٥ ذرة كربون carbon .
١٣ وتشتمل هذه العملية على :
١٤ (أ) تكوين محلول في مذيب عضوي خامل من كربوكســـيلات مغنيســـيوم
١٥ magnesium carboxylate أو هـــالوجين halogen لكربوكســـيلات مغنيســـيوم
١٦ magnesium carboxylate :

١٧ $$MgX_n(R\text{-}COO)_{(2-n)} \qquad (II)$$

١٨ ومن كربوكسيلات carboxylate معدن إنتقالي واحد على الأقـــل أو هـــالوجين
١٩ halogen لكربوكسيلات carboxylate معدن إنتقالي واحد على الأقل :

٢٠ $$MX_m(R\text{-}COO)_{(4-m)} \qquad (III)$$

٢١ حيث :
٢٢ - M و X و R يتم تحديدهما مثلما سبقت الإشارة إلى ذلك في الصيغة (I) ،
٢٣ - n تتراوح من صفر إلى ١ ، و

- m تتراوح من صفر إلى ٢ ،

وحيث تكون النسبة الذرية بين المغنيسيوم magnesium في (II) والمعدن الإنتقالي (I) في (III) ضمن المدى من ٠,٣ : ١ إلى ٢٠ : ١ ،

(ب) إضافة هالوجين الكيل ألومنيوم halogen of aluminium alkyl إلى محلول الخطوة (أ) له الصيغة التالية :

$$AIR'_PX_{(3-P)} \qquad (IV)$$

حيث :

- R' تكون شق الكيل خطي أو متفرع ، محتوي من ١ إلى ٢٠ ذرة كربون

- و X تكون ذرة هالوجين halogen منتقاة من الكلور chlorine او البروم bromine ، وحيث النسبة بين ذرات الهالوجين halogen في (IV) وإجمالي مجموعات الكربوكسي carboxy groups في (II) و (III) من ٠,٣ : ١ إلى ١٠ : ١ لترسيب المكون الصلب للحفاز (I) في صورة حبيبات صلبة ، و

(جـ) إستخلاص المكون الصلب للحفاز من نواتج التفاعل للخطوة (ب).

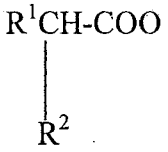
٢ - عملية طبقاً لعنصر الحماية (١) ، حيث يكون المذيب المستخدم في خطوة (أ) عبارة عن مذيب هيدروكربوني أليفاتي aliphatic hydrocarbon أو أليفاتي حلقي cycloaliphtic أو عطري aromatic والمفضل ان يكون هكسان hexane أو هيبتان heptane أو أوكتان octane أو نونان nonane أو ديكان decane أو أونديكان undecane أو دوديكان dodecane أو بنتان حلقي cyclopentane أو هكسان حلقي cyclohexane أو بترين benzene أو تولوين toluene أو زيلينات xylenes أو ميزي ثيلينات mesithylenes .

٣ - عملية طبقاً لعنصر الحماية (١) ، حيث في R - COO في الصيغتين (II) و (III) :

- R تكون الكيل خطي linear alkyl محتوي على ٩ ذرات كربون carbon على

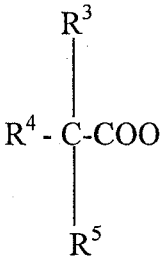
الأقل ، أو

- R تكون الكيل متفرع branched alkyl له تفرع على ذرة الكربـــون carbon الثانوية في الموضع α بالنسبة لكربون الكربوكسيل carboxyl carbon :



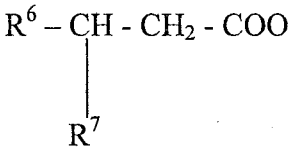
ويكون مجموع ذرات الكربون carbon في R^1 و R^2 يساوي ٢ على الأقل ، أو

- R تكون الكيل متفرع branched alkyl له تفريعتان على ذرة الكربـون carbon الثلاثية في موضع α بالنسبة لكربون الكربوكسيل carboxyl carbon :



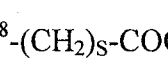
ويكون مجموع ذرات الكربون carbon في R^3 و R^4 و R^5 يساوي ٣ على الأقل ، أو

R تكون الكيل alkyl له تفريع على ذرة الكربون carbon الثنائية في موضـــع α بالنسبة لكربون الكربوكسيل carboxyl carbon :



ويكون مجموع ذرات الكربون carbon في R^6 و R^7 يساوي ٤ على الأقل ، أو

R تكون الكيل حلقي cycloalkyl أو أريل حلقي cycloaryl أو الكيلين الكيـــل حلقي alkylene cycloalkyl أو الكيلين أريل حلقي alkylene cycloaryl :



و R^8 تمثل جزء الالكيل الحلقـــي cycloalkyl أو الأريـــل الحلقـــي cycloaryl أو الأحادي الحلقة monocyclic أو بحلقات عديدة متكافئة أو غير متكافئة S تتراوح من صفر إلى ١٠ ، أو

٢٤ – R تكون الكيل alkyl مستبدل بأريل aryl في الموضع α بالنسبة لذرة كربـــون

٢٥ الكربوكسيل carboxyl carbon :

٢٦

$$R^9 - CH(R^{10}) - COO$$

٢٧ و R^9 تكون أريل aryl والمفضل ان تكون فينيل phenyl و R^{10} تكون الكيل alkyl

١ ٤ – عمـــلية طبقاً لعنصر الحماية (٣)، حيث تمثل R-COO في الصيغتين (II) و

٢ (III) : مجموعة n — ديكانوات n – decanoate أو مجموعة n– أو نديكانوات n

٣ undecanoate – أو مجموعة n– دوديكـــــانوات n – dodecanoate أو مجموعـــة

٤ أيزوبيتيرات n – isobutyrate أو مجموعة ٢ — ميثيل بيتيرات 2 – methyl butyrate

٥ أو مجموعة ٢– إثيل هكسانوات 2 – ethylhexanoate أو مجموعـــة ٢ ، ٢– داي

٦ ميثيل بروبانوات 2,2- dimethyl propanoate أو مجموعة فرســـاتات versatate أو

٧ مجموعة ٣– أثيل بنتـــــانوات 3- ethyl pentanoate أو مجموعـــة ســـترونلات

٨ citronellate أو نفثينات naphthenate أو مجموعـــــة ٢– فينيـــل بيتـــيرات – 2

٩ phenylbutyrate .

١ ٥ – عملية طبقاً لعنصر الحماية (١) ، حيث يمثل المعدن M في الصيغـــــة (III)

٢ تيتانيوم titanium أو تيتانيوم ومعدن أخر منتقـــى مـــن زركونيـــوم zirconium

٣ وهافنيوم hafnium بنسبة ذرية بين التيتانيوم titanium والمعدن الأخر من ٠,٢٥ :

٤ ١ إلى ٢ : ١ والمفضل بنســـبة من ٠,٣٣ : ١ إلى ١ : ١ في الصيغتـين (II) و

٥ (III) ، و X تكون كلور و n يكون لها في الصيغة (II) قيمة من ٠,١ والقيمة

٦ المفضلة مـــن ٠,٥ إلى ١ و m يكون لها في الصيغـــة (III) قيمـــة مـــن ٠,١

٧ والقيمة المفضلة من ٠,٢ إلى ٢.

١ ٦ - عملية طبقاً لعنصر الحماية (١) ، حيث يتم في الخطـوة (أ) خلط محلـول
٢ المركب (II) بمحلول المركب (III) في نفس المذيب أو في مذيب مختلـف ،
٣ ويكون العمل عند درجة حرارة الغرفة (٢٠ – ٢٥° م) أو عند قيم لدرجـة
٤ الحرارة قريبة من قيم درجة حرارة الغرفة.

١ ٧ - عملية طبقاً لعنصر الحماية (١) ، حيث يتـم في خطـوة (أ) اسـتخدام
٢ هالوجين ألومنيوم halogen aluminium ، منتقـى مـن كلوريـدات chlorides
٣ وبروميدات الكيل الألومنيوم ، alkyl aluminium bromides ، حيـث يحتـوي
٤ الألكيل alkyl على من ١ إلى ٦ ذرات كربون.

١ ٨ - عملية طبقاً لعنصر الحماية (٧) ، حيث يكون هاليد الألومنيـوم aluminium
٢ halide عبارة عن ثنائي كلوريد ايثيل الألومنيوم dichloride ethyl aluminium أو
٣ كلوريد ثنائي ايثيل الألومنيوم diethyl aluminium chloride أونصـف إيثيـل
٤ كلوريد الألومنيوم ethyl aluminium sesquichloride أو ثنائي كلوريد أيزوبيوتيل
٥ الألومنيوم isobutyl aluminium dichloride أو ثنائي بروميد ايثيـل الألومنيـوم
٦ ethyl aluminium dibromide أو بروميد ثنائي إثيل الألومنيوم diethyl aluminium
٧ . bromide

١ ٩ - عملية طبقاً لعنصر الحماية (١) ، حيث تتراوح درجـة حـرارة التشغيل
٢ في خطوة (ب) المذكورة سابقاً من ٢٠ إلى ١٢٠° م ، لفترة زمنية من ٠,٥ إلى
٣ ٨ ساعات.

١ ١٠ - عملية طبقاً لعنصر الحماية (٩) ، حيث تتم في خطوة (ب) المذكـورة
٢ سابقاً إضـافة هـاليد الألومنيوم aluminium halide إلى محلول المركبين (II) و
٣ (III) والقيام بالعمل عند درجة حرارة الغرفة (٢٠– ٢٥° م) أو عند درجـة

حرارة قريبة من درجة حرارة الغرفة ويتم تسخين الخليط الذي تم الحصول عليه إلى درجة حرارة تتراوح من ٥٠ إلى ١٠٠ م لمدة تتراوح من ٤٥ إلى ١٨٠ دقيقة.

١١ - حفاز للبلمرة (المشتركة) (co) polymerization للايثيلين ethylene و الفا - أوليفينات α – olefins ، مكون من المكون الصلب للحفاز الذي تم الحصول عليه طبقاً لأي من عناصر الحماية (١) إلى (١٠) ومن مركب عضو معدني من للالومينيوم aluminium (حفاز مشترك) منتقى من تراي الكيلات الألومنيوم aluminium trialkyls وهاليدات الكيل الألومنيوم halides aluminium alkyl التي تحتوي من ١ إلى ٦ ذرات كربون carbon في جزء الألكيل alkyl .

١٢ - حفاز طبقاً لعنصر الحماية (١١) ، حيث يتم إنتقاء الحفاز المشترك (co) polymerization المذكور من ثلاثي أثيل الألومنيوم aluminium triethyl وثلاثي بيوتيل الألومنيوم aluminium tributyl وثلاثي أيزوبيوتيل الألومنيوم aluminium triisobutyl وثلاثي هكسيل الألومنيوم aluminium trihexyl.

١٣ - عملية للبلمرة (المشتركة) (co) polymerization للايثيلين ethylene و الفا — أولفينات α – olefins ، حيث يستخدم الحفاز طبقاً لعنصري الحماية (١١) و (١٢) .

١٤ - عملية طبقاً لعنصر الحماية (١٣) ، حيث يتم إنتقاء الفا — أوليفينات α – olefins المذكورة من بروبيلين propylene وبيوتين —١ butene – 1 ، ٤ – ميثيل بنتين —١ 4 – methylpentene – 1 وهكسين —١ hexene – 1 وأوكتين —١ octene - 1 .

١٥ - عملية طبقاً لعنصر الحماية (١٣) أو (١٤) ، حيث تتم بلمرة الايثيلين ethylene بلمرة متجانسة أو تتم بلمرة مشتركة مع بروبيلين propylene أو بيوتين ١- butene - 1 أو هكسين ١- hexene - 1 بوليمرات ذات وزن جزئي ضيق الانتشار ويتم العمل باستخدام تقنية البلمرة مع المكون الصلب مع المكون الصلب للحفاز (IA) :

$$M_1Mg_{(0.3-2.0)}X_{(2.0-6.0)}Al_{(0.1-0.5)}(R\text{-}COO)_{(1.5-3)} \qquad (IA)$$

حيث M تمثل التيتانيوم.

١٦ - عملية طبقاً لعنصر الحماية (١٣) أو (١٤) ، حيث تتم بلمرة الايثيلين ethylene بلمرة مشتركة مع الفا - أوليفينات α - olefins والمفضل بروبيلين propylene إلى بوليمرات مشتركة لها خواص مرنة مطاطية ، ويتم العمل باستخدام تقنية البلمرة في معلق أو في محلول ومع المكون الصلب للحفاز (IA) :

$$M_1Mg_{(0.3-2.0)}X_{(2.0-6.0)}Al_{(0.1-0.5)}(R\text{-}COO)_{(1.5-3)}$$

حيث M تمثل التيتانيوم .

١٧ - عملية طبقاً لعنصر الحماية (١٣) أو (١٤) ، حيث تتم بلمرة الايثيلين ethylene بلمرة متجانسة او بلمرة مشتركة مع الفا - أوليفينات α - olefins الى بوليمرات ذات انتشار وزن جزيئي واسع بإستخدام تقنية بلمرة الخطوتين في المعلق ومع مكون صلب للحفاز (IB) :

$$M_1Mg_{(1.0-3.0)}X_{(4.5-12)}Al_{(0.5-1.5)}(R\text{-}COO)_{(0.5-1.0)} \qquad (IB)$$

حيث M تمثل تيتانيوم

١٨ - عملية طبقاً لعنصر الحماية (١٣) أو (١٤) ، حيث تتم بلمرة الإيثيلين ethylene إلى بوليمر له انتشار واسع للوزن الجزيئي ويتم العمل باسلوب الخطوة

الواحدة باستخدام تقنية البلمرة في المعلق ، وربما في وجود قاعـــــدة لويـــس Lewis base مـــع المكون الصلب للحفاز (IC) :

$$M_1Mg_{(0.5-2.5)}X_{(5-10)}Al_{(0-1)}(R\text{-}COO)_{(0.1-0.4)} \qquad (IC)$$

حيث M تمثل تيتانيوم titanium وزركومنيوم zirconium أو هفنيـــوم hafnium بنسبة ذرية Zr : Ti أو Hf : Ti مـــن ٠,٣٣ : ١ إلى ١ : ١.

١٩ - عملية طبقاً لعنصر الحماية (١٣) أو (١٤) ، حيث تتم بلمرة مشـــتركة (co) polymerization للإيثيلين ethylene مع الفا — أوليفينات α – olefins ، ويتم العمل عند درجة حرارة وضغـــط مرتفعين في مفاعلات وعائيـــة أو أنبوبيـــة للحصول على بولي ايثيلين منخفض قليلاً LLDPE (بكثافـــة مـــن ٠,٩٣٥ إلى ٠,٩١٥جم/مل) أو بولي ايثيلين منخفض الكثافة كثيراً VLLDPE (بكثافة مـــن ٠,٩١٥ إلى ٠,٩٠٠ جم/مـــل أو بولي ايثيلين منخفض الكثافة بصورة فائقـــة ULDPE (بكثافة من ٠,٩٠٠ إلى ٠,٨٧) ومع مكون صلب للحفاز (ID) :

$$M_1Mg_{(7-20)}X_{(15-60)}Al_{(0-6)}(R\text{-}COO)_{(0.4-3)} \qquad (ID)$$

حيث M تمثل التيتانيوم titanium أو مع مكون صلب للحفاز (IE)

$$M_1Mg_{(2-3.5)}X_{(8-12)}AI_{(0-2)}(R\text{-}COO)_{(0.1-0.4)} \qquad (IE)$$

حيث M تمثل تيتانيوم titanium وهفنيوم hafnium بنسبة ذرية من ٠,٣٣ : ١ إلى ١ : ١.

٢٠ - عملية طبقاً لعنصر الحماية (١٣) أو (١٤) ، حيث تتم بلمـــرة ألفـــا - أوليفين α – olefin بلمرة متجانسة والمفضل بلمرة بروبيلين propylene بوتـــين - ١ butene - 1 و ٤ - ميثيل —١- بنتين 4 – methyl – 1 - pentene وهكســين —١ hexene - 1 وأوكتين —١ octene - 1 ، للحصول على بولي (ألفا — أوليفينات) poly (α – olefin) بإنتاجية عالية ، ويتم العمل بالتنقية في المعلق ومـــع مكـــون صلب للحفاز (IF) :

$$M_1Mg_{(7-20)}X_{(15-60)}Al_{(0-4)}(R\text{-}COO)_{(0.4-3.0)} \qquad (IF)$$

حيث M تمثل تيتانيوم titanium .

٢١ - عملية طبقاً لعنصر الحماية (١٣) أو (١٤) ، حيث تتم بلمـــرة ألفـــا - أوليفين α – olefin متجانسة والمفضل بلمرة بروبيلـــين propylene بوتـــين - ١ butene - 1 و ٤- ميثيل —١- بنتين 4 – methyl – 1 - pentene وهكســين —١ hexene - 1 وأوكتين —١ octene - 1 ، للحصول على بولي (ألفا — أوليفينات) poly (α – olefin) بوزن حزيئي فائق الأرتفاع ، ويتم العمل بالتنقية في المعلـــق ويمكون صلب للحفاز (IG) :

$$M_1Mg_{(7-20)}X_{(15-60)}Al_{(0-4)}(R\text{-}COO)_{(0.4-3.0)} \qquad (IG)$$

حيث M تمثل هفنيوم hafnium أو زركونيوم zirconium .