

FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

270 432

(11)

(13) B2

(51) Int. Cl.⁴
C 08 F 210/16

(21) PV 1698-86.W
(22) Přihlášeno 12 03 86
(30) Právo přednosti od 22 03 85 US (714828)

(40) Zveřejněno 14 11 89
(45) Vydáno 04 06 91

(72) Autor vynálezu

CANN KEVIN JOSEPH, BELLE MEAD,
CHEN MICHAEL WALTER, BRIDGEWATER,
KAROL FREDERICK JOHN, BELLE MEAD,
NEW JERSEY (US)

(73) Majitel patentu

UNION CARBIDE CORPORATION, DANBURY,
CONNECTICUT (US)

(54)

Způsob současné dimerizace ethylenu na 1-buten
a kopolymerace ethylenu s dimerizovaným pro-
duktem

(57) Způsob současné dimerizace ethylenu na 1-buten a kopolymerace ethylenu s dimerizovaným produktem prováděný kontinuálně ve fluidním loži při teplotě od 30 do 115 °C a tlaku nepřevyšujícím 7 MPa za použití katalytického systému obsahujícího a) tetraalkoxid titaničitý obecného vzorce $Ti(OR)_4$, kde R vždy znamená uhlovodíkový zbytek bez alifatických nenasycených vazeb, obsahující 1 až 12 atomů uhlíku, b) látku na bázi hořčíku a titanu vzorce $Mg_xTi(OR)_nX_p[ED]_q$, kde R znamená alifatický nebo aroaratický uhlovodíkový zbytek obsahující 1 až 14 atomů uhlíku, nebo skupinu obecného vzorce COR'' , kde R'' je alifatický nebo aromatický uhlovodíkový zbytek obsahující 1 až 14 atomů uhlíku, X se volí ze skupiny tvořené Cl, Br, I a jejich směsmi, ED je organická elektrondonorní sloučenina zvolená ze skupiny, tvořené alkyestery alifatických a aromatických karboxylových kyselin, alifatickými ethery, cyklickými ethery a alifatickými ketony, m je 0,5 až 56, n je 0, 1 nebo 2, p je 2 až 116 a q je 2 až 85, přičemž látka na bázi hořčíku a titanu je zředěna inertním nosičem, a c) trialkylhlinit obecného vzorce AlR'''_3 , kde R''' vždy znamená nasyčený uhlovodíkový zbytek obsahující 1 až 14 atomů uhlíku, přičemž tetraalkoxid titaničitý a látka na bázi hořčíku a titanu jsou přítomny v množstvích, poskytujících atomární poměr titanu v tetraalkoxidu titaničitém k titanu v látce na bázi hořčíku a titanu od 0,01 : 1 do 50 : 1 a trialkylhlinit je přítomen v množství poskytujícím celkový atomární poměr hlinitku : titanu 5 : 1 do 500 : 1.

Vynález se týká způsobu výroby kopolymerů ethylenů a 1-butenu, při kterém se komonomer, tj. 1-buten vytváří in situ v polymerizačním reaktoru při odděleně katalyzované dimerizaci ethylenů.

Nedávno byl uveden do praxe levný způsob výroby polymerů ethylenů o hustotě od 0,86 g/cm³ do 0,96 g/cm³, prováděný ve fluidním loži. Tento způsob, který měl okamžitý úspěch a stal se průmyslovým standardem, zahrnuje kontinuální kopolymeraci ethylenů s jedním nebo více vyššími alfa-olefiny, obvykle butenem, pomocí katalytického systému připraveného

- 1) vytvořením prekursoru ze sloučeniny hořčíku, titanu a donoru elektronů,
- 2) zředěním prekursoru inertním nosičem, a
- 3) aktivací prekursoru organohliníkem.

Tento postup je podrobněji popsán v amerických patentech č. 4 302 565, 4 302 566 a 4 303 771 a evropské publikaci O 120 503.

I když uvedený způsob výroby podstatně snížil náklady na výrobu ethylenových polymerů, jejich cena zůstává příliš vysoká vzhledem k relativně vysoké ceně vyšších alfa-olefinových komonomerů používaných při tomto způsobu, ve srovnání s cenou ethylenů, zvláště v oblastech světa, kde je rozdíl mezi cenou takového komonomeru a ethylenů zvláště podstatný. V důsledku toho by bylo potřebné snížit náklady na výrobu komonomeru, aby bylo možno dále snížit náklady na výrobu a tím cenu výsledného polymeru.

Jeden z navrhovaných postupů pro výrobu vyššího alfa-olefinového komonomeru zahrnuje oligomeraci ethylenů na vyšší alfa-olefiny, například dimerizaci ethylenů za vzniku butenu. Taková dimerizace se dosud in situ prováděla pouze zřídka, neboť se obtížně zajišťuje kompatibilní dimerizační a polymerační systém, to znamená systém, ve kterém by pracoval dimerizační katalyzátor a polymerační katalyzátor za stejných reakčních podmínek a nedocházelo by k jejich nežádoucí chemické interferenci. Na druhé straně by taková dimerizace in situ byla žádoucí jako prostředek k eliminaci jednoho z použitých komonomerů, zjednodušení polymerizačního procesu a snížení ceny vyrobených polymerů.

Jeden ze způsobů současné dimerizace ethylenů in situ a kopolymerace ethylenů s dimerizačním produktem byl navržen v americkém patentu č. 4 133 944. Způsob využívá katalyzátor na bázi přechodového kovu, například katalyzátor Zieglerova typu, společně s dimerizačním katalyzátorem, jako je například alkoxid titanu a alkyhlinitá sloučenina a vyžaduje teploty od 100 °C do 350 °C a tlak od 30 do 100 MPa.

Zatímco americký patent č. 3 526 616 uvádí, že současná dimerizace a kopolymerace ethylenů in situ může být prováděna pomocí podobného katalyzátoru za mírnějších tlakových a teplotních podmínek, tento patent vyžaduje, aby se použitá sloučenina přechodového kovu nechala reagovat s nosičem na bázi hydrochloridu dvojmocného kovu, aby mohla být dimerizace prováděna za takových podmínek.

Simultánní in situ dimerizace a kopolymerace ethylenů s podobnými katalyzátory a při mírných podmínkách teploty a tlaku byly popsány rovněž Davidem L. Beachem A Yury V. Kissinem (Dual Functional Catalysis for Ethylene Polymerization to Branched Polyethylene. I. Evaluation of Catalytic Systems - Dvojnásobná funkční katalýza polymerace ethylenů na rozvětvený polyetylen. I. Vyhodnocení katalytických systémů, Journal of Polymer Science : Polymer Chemistry Edition, svazek 22, 3027 - 3042 (1984)). Tato studie rovněž uvádí, že solubilizované alkoxidy titanu vytvářejí dosti účinné dimerizační katalyzátory, zatímco insolubilizované sloučeniny poskytují katalyticky neúčinné katalyzátory. To znamená, že tento systém závisí, pokud se týče účinnosti, na přítomnosti rozpouštědla a v procesech prováděných ve fluidním loži v plynné fázi není účinný.

Nyní bylo zjištěno, že ethylen může být současně dimerizován za vzniku 1-butenu a kopolymerován s dimerizačním produktem postupem ve fluidním loži v plynné fázi za použití katalytického systému obsahujícího

- a) tetraalkoxid titanu,

- b) sloučeninu na bázi hořčíku a titanu nanesenou na nosiči a
c) trialkylhlinit.

Takový postup eliminuje použití jiných komonomerů než ethylenu, zjednodušuje polymerační proces a snižuje celkové náklady na výrobu polymerů.

S překvapením bylo zjištěno, že současná dimerizace ethylenu a kopolymerace ethylenu s dimerizačním produktem probíhá snadno a účinně za mírných podmínek teploty a tlaku bez přítomnosti rozpouštědla, aniž by docházelo ke vzájemné interferenci mezi dimerizačním a polymerizačním katalyzátorem, použitým při postupu. V důsledku toho polymerační aktivita zůstává vysoká a ve vysokém výtěžku se získává ethylenový kopolymer s vynikajícími morfologickými vlastnostmi, požadovanými pro úspěšný provoz ve fluidním loži. Získané výsledky jsou překvapivé, neboť předkládaný způsob nedodrží řadu opatření, požadovaných podle známého stavu techniky.

Přestože při tomto způsobu vzniká určité množství cis a trans 2-butenů a jiných oligomerů ethylenu, dimerizační reakce probíhá při vysoké selektivitě na 1-buten, tj. selektivitě vyšší než 80 % a obvykle vyšší než 85 %. Vztaheno na isomery butenu vyrobené popsáním způsobem, je selektivita na 1-buten vyšší než 85 % a obvykle vyšší než 90 %.

Předmětem vynálezu je v souladu s tím způsob současně dimerizace ethylenu na 1-buten a kopolymerace ethylenu s dimerizovaným produktem prováděný kontinuálně ve fluidním loži, vyznačený tím, že se v reaktoru s fluidním ložem a při teplotách od 30 °C do 115 °C a tlaku nepřevyšujícím 7 MPa, kontinuálně uvádí ethylen do styku s katalyticky účinným množstvím katalytického systému, obsahujícího

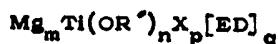
- (a) tetraalkoxid titaničitý obecného vzorce



kde

R vždy znamená uhlovodkový zbytek bez alifatických nenasycených vazeb, obsahující 1 až 12 atomů uhlíku,

- (b) látku na bázi hořčíku a titanu vzorce



kde

R' znamená alifatický nebo aromatický uhlovodkový zbytek obsahující 1 až 14 atomů uhlíku, nebo skupinu obecného vzorce COR'', kde R'' je alifatický nebo aromatický uhlovodkový zbytek obsahující 1 až 14 atomů uhlíku,

X se volí ze skupiny, tvořené Cl, Br, I a jejich směsí,

ED je organická elektrondonorní sloučenina zvolená ze skupiny, tvořené alkylestery alifatických a aromatických karboxylových kyselin, alifatickými ethery, cyklickými ethery a alifatickými ketony,

m je 0,5 až 56,

n je 0, 1 nebo 2,

p je 2 až 116 a

q je 2 až 85,

přičemž látka na bázi hořčíku a titanu je zředěna inertním nosičem a

(c) trialkylhlinitk obecného vzorce



kde

R^m vždy znamená nasycený uhlovodíkový zbytek obsahující 1 až 14 atomů uhlíku, přičemž tetraalkoxid titaničitý a látka na bázi hořčiku a titanu jsou přítomny v množstvích, poskytujících atomární poměr titanu v tetraalkoxidu titaničitém k titanu v látce na bázi hořčiku a titanu od 0,01 : 1 do 50 : 1 a

trialkylhlinitk je přítomen v množství poskytujícím celkový atomární poměr hlinitku : titanu 5 : 1 do 500 : 1.

Tetraalkoxid titaničitý, použitý při způsobu výroby, slouží po aktivaci trialkylhlinitkem jako katalyzátor dimerizace. Tetraalkoxidy titanu, které mohou být použity podle vynálezu, náleží do skupiny sloučenin vzorce



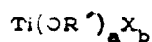
ve kterém R je uhlovodíkový zbytek, neobsahující alifatické nenasycené vazby, přičemž uvedené zbytky mohou být stejné nebo rozdílné. Obecně obsahuje každý zbytek R 1 až 12 atomů uhlíku, obvykle 1 až 6 atomů uhlíku. Uvedené zbytky mohou být aromatické nebo cyklické, alifatické s rozvětveným nebo přímým řetězcem, a mohou být substituovány jakýmkoliv substituentem, který je nereaktivní vůči ostatním složkám katalytického systému a dalším reaktivním složkám reakčního systému. Příkladem takových zbytků jsou methyl, ethyl, n-propyl, izopropyl, n-butyl, isobutyl, terc.butyl, n-hexyl, cyklohexyl, 2-ethyl-hexyl, n-oktyl, n-decyl, fenyl, tolyl, xylyl a podobně.

Tetraalkoxidů titanu se může používat individuálně nebo ve vzájemné kombinaci a zahrnují sloučeniny, jako je tetramethoxid titaničitý, tetraethoxid titaničitý, tetra-n-propoxid titaničitý, tetra-isopropoxid titaničitý, tetra-n-butoxid titaničitý, tetraisobutoxid titaničitý, tetra-terc.butoxid titaničitý, tetra-n-hexoxid titaničitý, tetracyklohexoxid titaničitý, tetra-2-ethylhexoxid titaničitý, tetra-n-oktoxid titaničitý, tetra-n-dekoxid titaničitý a tetraxyloxid titaničitý. Zvláště výhodný je tetraisobutoxid titaničitý.

Látka na bázi hořčiku a titanu slouží při postupu jako polymerační katalyzátor. Uvedená látka musí být aktivována trialkylhlinitkem. Tato látka se připraví rozpuštěním alespoň jedné sloučeniny titanu a alespoň jedné sloučeniny hořčiku v alespoň jedné elektrondonorní sloučenině při teplotě od asi 20 °C do teploty varu donoru elektronu. Sloučenina nebo sloučeniny titanu mohou být přidány k elektrondonorní sloučenině nebo sloučeninám před nebo po přidavku sloučeniny nebo sloučenin hořčiku nebo současně. Rozpuštění sloučeniny nebo sloučenin titanu a sloučeniny nebo sloučenin hořčiku může být usnadněno mícháním a v některých případech refluxováním těchto dvou sloučenin v elektrondonorní sloučenině nebo sloučeninách. Po rozpuštění sloučeniny nebo sloučenin titanu a hořčiku může být výsledný produkt izolován krystalizací nebo vysrážením alifatickým nebo aromatickým uhlovodíkem, obsahujícím 5 až 8 atomů uhlíku, jako je hexan, isopentan, nebo benzen. Vykrytalovaný nebo vysrážený produkt se může získat po vysušení při teplotě do 60 °C ve formě jemných sypkých částic o průměrné velikosti od 10 do 100 μm.

Na jeden mol sloučeniny nebo sloučenin titanu se při přípravě uvedeného produktu používá asi 0,5 mol až asi 56 mol a výhodně asi 1 mol až asi 10 mol sloučeniny nebo sloučenin hořčiku.

Sloučenina nebo sloučeniny titanu použité při přípravě látky na bázi hořčiku a titanu mají následující vzorec :



kde R' značí alifatický nebo aromatický uhlovodíkový zbytek obsahující od 1 do 14 atomů uhlíku, zbytek vzorce COR'', ve kterém R'' je alifatický nebo aromatický uhlovodíkový zbytek obsahující

od 1 do 14 atomů uhlíku,

X se volí ze skupiny, tvořené Cl, Br, I a jejich směsí,

a je 0, 1 nebo 2, b je 1 až 4 včetně, a $a + b = 3$ nebo 4.

Vhodné sloučeniny titanu zahrnují sloučeniny vzorců $TiCl_3$, $TiCl_4$, $Ti(OCH_3)Cl_3$, $Ti(OC_6H_5)-Cl_3$, $Ti(OCOCH_3)Cl_3$ a $Ti(OCOC_6H_5)Cl_3$. $TiCl_3$ je výhodný, neboť katalyzátory obsahující tuto sloučeninu vykazují zvláště vysokou aktivitu při teplotách, používaných při způsobu podle vynálezu.

Sloučenina hořčiku nebo sloučeniny hořčiku, používané při přípravě látky na bázi hořčiku a titanu vykazují následující vzorec :



kde X se volí ze skupiny, tvořené Cl, Br, I a jejich směsí,

Vhodné sloučeniny hořčiku zahrnují $MgCl_2$, $MgBr_2$ a MgI_2 . Zvláště výhodný je bezvodý $MgCl_2$.

Elektronodonorní sloučeninou nebo sloučeninami používanými při přípravě látky na bázi hořčiku a titanu jsou organické sloučeniny kapalné při 25 °C, v nichž jsou sloučeniny titanu a hořčiku rozpustné. Tyto sloučeniny jsou známé pod označením donory elektronů nebo pod označením Lewi-sovy báze.

Vhodnými donory elektronů jsou alkylestery alifatických nebo aromatických karboxylových kyselin, obsahující od 1 do 4 atomů uhlíku; alkylestery aromatických karboxylových kyselin, obsahující od 7 do 8 atomů uhlíku; alifatické ethery obsahující od 2 do 8 atomů uhlíku, výhodně od 4 do 5 atomů uhlíku; cyklické ethery obsahující od 4 do 5 atomů uhlíku, výhodně mono- nebo di-ethery obsahující 4 atomy uhlíku; a alifatické ketony obsahující od 3 do 6 atomů uhlíku, výhodně od 3 do 4 atomů uhlíku. Nejvýhodnější z těchto donorů elektronů jsou methylformiát, octan ethylnatý, octan butylnatý, ethylether, tetrahydrofuran, dioxan, aceton a methylethylketon.

Když už je látka na bázi hořčiku a titanu připravena, zředí se inertním nosičem buď

- 1) mechanickým smísením nebo
- 2) napuštěním nosiče touto látkou.

Mechanické mísení inertního nosiče a látky na bázi hořčiku a titanu se provádí běžnými postupy. Výsledná směs vhodně obsahuje od asi 3 do asi 50 % hmotnostních látky na bázi hořčiku a titanu.

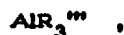
Napuštění inertního nosiče látkou na bázi hořčiku a titanu se může provádět rozpuštěním látky na bázi hořčiku a titanu v donoru elektronů a následným smísením nosiče s rozpuštěnou látkou. Rozpuštědlo se následně odstraní odpařením při teplotách do 85 °C.

Nosič může být napuštěn látkou na bázi hořčiku a titanu rovněž přidáním nosiče do roztoku chemických surovin, použitých k vytvoření této látky, v donoru elektronu, aniž by se tato látka izolovala z uvedeného roztoku. Přebytek donoru elektronů se následně odstraní odpařením při teplotách do 85 °C. Napuštěný nosič obsahuje účelně asi 3 až asi 50 % hmotnostních, výhodně asi 10 až asi 30 % hmotnostních látky na bázi hořčiku a titanu.

Nosičové materiály použité pro zředění látky na bázi hořčiku a titanu jsou pevné, porézní materiály ve formě částic, které jsou nereaktivní vůči ostatním složkám katalytického systému a všem dalším reaktivním složkám reakčního systému. Nosičové materiály zahrnují anorganické materiály jako jsou oxidy křemíku a/nebo hliníku, a fosforečnany hliníku. Nosičů se používá ve formě suchých prášků o průměrné velikosti částic od 10 do asi 250 μm , výhodně od asi 20 do asi 150 μm . Tyto materiály jsou rovněž porézní a jejich specifický povrch je alespoň 3 m^2 na gram. Polymerační aktivitu tohoto katalyzátoru, tj. jeho produktivitu je možno zlepšit, když se jako nosiče použije oxidu křemičitého, s průměrnou velikostí pórů alespoň 8 nm, výhodně alespoň 10 nm. Nosič by měl být suchý, tzn. bez obsahu absorbované vody. Vysušení materiálu nosiče může být dosaženo zahříváním, například na teplotu alespoň 600 °C, při použití oxidu křemičitého jako no-

siče. Alternativně, za použití oxidu křemičitého, se může vysoušení provádět zahříváním na teplotu alespoň 200 °C a zpracováním pomocí alespoň 1 % hmotnostního a až asi 8 % hmotnostních jedné nebo více organohliníkových sloučenin tvořících aktivátor, popsaný v dalším popisu. Modifikace nosiče pomocí sloučeniny hliníku prováděná tímto způsobem poskytne katalytický systém se zvýšenou aktivitou a rovněž zlepšenou morfologií částic výsledných kopolymerů ethylenů. K modifikaci nosiče je možno použít i jiných organokovových sloučenin, jako je diethylzinek.

Aby byl tetraalkoxid titaničitý účinný jako katalyzátor dimerizace a látka na bázi hořčíku a titanu jako katalyzátor polymerace, je nutno je aktivovat sloučeninou, schopnou převést atomy titanu těchto látek do stavu, ve kterém mohou katalyzovat požadovanou dimerizační a polymerizační reakci. Aktivace se provádí pomocí trialkylhliníku obecného vzorce

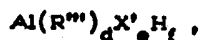


ve kterém $R^{m'}$ představuje vždy nasycený uhlovodíkový zbytek, obsahující od 1 do 14 atomů uhlíku, přičemž tyto zbytky mohou být stejné nebo rozdílné. Zbytky mohou být substituovány substituents, který je nereaktivní vůči složkám katalytického systému a vůči všem ostatním složkám reakčního systému.

Aktivátorů se může používat individuálně nebo v kombinaci a zahrnují sloučeniny, jako je $Al(C_2H_5)_3$, $Al(i-C_4H_9)_3$, $Al(C_6H_{13})_3$, $Al(C_8H_{17})_3$. Zvláště vhodnou sloučeninou je trisobutylhliník, neboť tetraalkoxydy titaničité, aktivované touto látkou, vykazují zvláště vysokou dimerizační aktivitu.

V případě potřeby může být látka na bázi hořčíku a titanu částečně aktivována před zavedením do polymerizačního reaktoru. Avšak jakákoliv aktivace, prováděná mimo polymerizační reaktor, by měla být omezena na přídavek takového množství aktivátoru, které nezvyšuje molární poměr aktivátoru k donoru elektronů v látce na bázi hořčíku a titanu nad 1,4 : 1. Pokud se tímto způsobem provádí aktivace mimo reaktor, používá se aktivátoru přednostně v množství, které zajistí molární poměr látky na bázi hořčíku a titanu s aktivátorem k donoru elektronů od asi 0,1 : 1, do asi 1,0 : 1. Taková částečná aktivace se provádí v suspenzi v uhlovodíkovém rozpouštědle a po ní se z výsledné směsi odstraní rozpouštědla odpařením při teplotách od 20 °C do asi 80 °C, výhodně od 50 °C do asi 70 °C. Výsledný produkt je ve formě sypkých částic, které mohou být snadno přiváděny do polymeračního reaktoru, kde dojde k dokončení aktivace přídavkem dalšího množství aktivátoru.

Částečná aktivace látky na bázi titanu a hořčíku před zaváděním do polymeračního reaktoru se může provádět organohliníkovou sloučeninou obecného vzorce



kde

X^e je Cl nebo $OR^{m''}$.

$R^{m'}$ a $R^{m''}$ jsou nasycené uhlovodíkové zbytky, obsahující 1 až 14 atomů uhlíku, které mohou být stejné nebo rozdílné a v případě potřeby mohou být substituovány substituents, který není reaktivní vůči složkám katalytického systému a vůči dalším reaktivním složkám reakčního systému.

e je 0 až 1,5,

f je 0 nebo 1 a

$d + e + f = 3$.

Tyto aktivátory mohou být používány jednotlivě nebo v kombinaci a zahrnují sloučeniny, jako je $Al(C_2H_5)_3$, $Al(C_2H_5)_2Cl$, $Al_2(C_2H_5)_3Cl_3$, $Al(C_2H_5)_2H$, $Al(C_2H_5)_2(OC_2H_5)$, $Al(i-C_4H_9)_3$, $Al(i-C_4H_9)_2H$, $Al(C_6H_{13})_3$ a $Al(C_8H_{17})_3$.

Alternativně, pokud je látka na bázi hořčíku a titanu napuštěna v inertním nosiči, může být v případě potřeby zcela aktivována v polymerizačním reaktoru bez předchozí aktivace mimo reaktor způsobem, popsaným v americkém patentu č. 4 383 095.

Tetraalkoxid titaničitý, částečně aktivovaná nebo zcela neaktivovaná látka na bázi hořčíku a titanu a požadované množství aktivátoru, nezbytné k úplné aktivaci obou titanových látek se obvykle přivádějí do reaktoru oddělenými potrubími za účelem účinnější regulace množství každé z těchto látek v reaktoru. V případě potřeby mohou být však kterékoli dvě nebo všechny tři látky přidány společně. V případě potřeby může být dokonce tetraalkoxid titaničitý napuštěn ve stejném inertním nosiči jako látka na bázi hořčíku a titanu. Avšak v případě, že má být látka na bázi hořčíku a titanu částečně aktivována organochlinitou sloučeninou před zavedením do reaktoru, měla by být částečně aktivována před napuštěním tetraalkoxidem titaničitým.

Tetraalkoxid titaničitý a aktivátor jsou výhodně nastříkány do reaktoru po rozpuštění v inertním kapalném rozpouštědle, to znamená v rozpouštědle, které není reaktivní vůči všem složkám katalytického systému a všem ostatním reaktivním složkám reakčního systému. K tomuto účelu jsou zvláště vhodné uhlovodíky, jako je isopentan, hexan, heptan, toluen, xylen, nafta a minerální olej. Obvykle obsahuje použitý roztok tetraalkoxidu titaničitého 0,1 až 75 % hmotnostních, s výhodou 5 až 40 % hmotnostních této sloučeniny, zatímco roztok, obsahující aktivátor obsahuje obecně 5 až 75 % hmotnostních takové sloučeniny. V případě potřeby je možno použít méně nebo více koncentrovaných roztoků, nebo alternativně tetraalkoxid titaničitý a aktivátor mohou být přidány bez rozpouštědla.

Každé rozpouštědlo, použité k zavedení tetraalkoxidu titaničitého a aktivátoru do reaktoru, se v reaktoru samozřejmě okamžitě odpaří, takže v reaktoru jsou udržovány neustále plynné podmínky. Množství použitého rozpouštědla musí být samozřejmě pečlivě regulováno, aby nebylo použito nadměrného množství kapaliny, které by zabraňovalo rychlému odpaření.

Aktivátor se přivádí do reaktoru v množství, zajišťujícím celkový atomární poměr hliník : titan od asi 5 : 1 do asi 500 : 1. Vysoké hodnoty tohoto poměru mají sice příznivý vliv na rychlost výroby kopolymeru, na druhé straně však způsobují podstatnou deaktivaci dimerizačního katalyzátoru a vysoký stupeň hydrogenace ethyleny. Z toho důvodu se doporučuje udržovat atomární poměr hliník : titan od asi 5 : 1 do asi 150 : 1.

Množství použitého tetraalkoxidu titaničitého, použitého při postupu, závisí na množství 1-butenu, které má zkopolymerovat s ethylenem. Čím vyšší je množství 1-butenu určené ke kopolymeraci s ethylenem, tím větší množství tetraalkoxidu titaničitého musí být použito. Při přidavku progresivně větších množství tetraalkoxidu titaničitého do reaktoru vykazují získané kopolymery při jakémkoliv daném indexu toku taveniny stále nižší a nižší hustoty. Vzhledem k tomu, že se polymerizační aktivita katalytické složky na bázi hořčíku a titanu snižuje se zvyšující se koncentrací tetraalkoxidu titaničitého, je třeba se vyhnout použití nadbytečných množství tetraalkoxidu titaničitého. V případě potřeby je možno k eliminaci těchto problémů, nebo z jiných důvodů, doplňovat do reaktoru buten z vnějšího zdroje a nevytvářet jej všechnen in situ. Doplnkový buten se může popřípadě připravovat dimerizací ethyleny za použití dimerizačního katalyzátoru a způsobu, popsaného v tomto popisu, avšak v nepřítomnosti katalyzátoru polymerizace ethyleny. Ačkoliv dimerizační reakce a polymerační reakce probíhají v přítomnosti dimerizačního katalyzátoru a polymeračního katalyzátoru vedle sebe, jsou tyto dvě reakce navzájem zcela nezávislé a každá je schopna probíhat samostatně, pokud není přítomen katalyzátor komplementární reakce. Tudíž je možno nezávisle dimerizovat ethylen mimo reaktor za použití pouze dimerizačního katalyzátoru a používat tohoto dimerizovaného produktu společně s dimerem vyrobeným in situ v reaktoru v přítomnosti jak dimerizačního tak i polymerizačního katalyzátoru. Pokud celková koncentrace butenu v reaktoru zůstane konstantní, výsledný kopolymer není ovlivněn zdrojem butenu. Reakční podmínky, použité pro dimerizaci ethyleny, jsou stejné jako podmínky, použité v jeho přítomnosti s tou výjimkou, že v nepřítomnosti polymeračního katalyzátoru může být aktivátoru použito v poněkud menším množství, například v množství, které poskytne nízký poměr hliník : titanu například asi 4 : 1.

Obecně se tetraalkoxidu titaničitého používá při způsobu podle vynálezu v množství, zajišťujícím atomární poměr titanu v tetraalkoxidu titaničitém k titanu v látce na bázi hořčsku a titanu od asi 0,01 : 1 do asi 50 : 1. K výrobě kopolymerů o hustotě vyšší než asi 0,94 g/cm³ až do asi 0,96 g/cm³ se normálně používá poměru od 0,01 : 1 do asi 2 : 1. Poměry vyšší než asi 2 : 1 až do asi 20 : 1 obvykle poskytují polymery o hustotě od asi 0,91 g/cm³ do asi 0,94 g/cm³. Hustoty nižší než asi 0,91 g/cm³ obvykle vyžadují poměr větší než asi 20 : 1. Poměr až asi 50 : 1 je vhodný pro hustoty nižší než asi 0,86 g/cm³. Při výrobě kopolymerů o hustotách nižších než asi 0,91 g/cm³ je však nutno dodržovat opatření, uvedené v evropské patentové publikaci číslo O 120 503 /autoři Frederick John Karol a další o názvu „Preparation of Low Density, Low Modulus Ethylene Copolymers in a Fluidized Bed“ (Příprava kopolymerů ethylenu o nízké hustotě a nízkém modulu ve fluidním loži)/.

Současná dimerizace ethylenu a kopolymerace ethylenu s dimerizovaným produktem se podle předkládaného vynálezu provádí kontinuálním postupem ve fluidním loži, který zahrnuje kontinuální uvádění plynného ethylenu do styku s katalyticky účinným množstvím katalytického systému podle vynálezu v reaktoru s fluidním ložem. Přitom se do reaktoru kontinuálně přivádějí oddělené dávky katalytických složek společně s plynným ethylenem a polymerní produkt se během probíhajícího procesu kontinuálně odvádí. Reaktory s fluidním ložem, vhodné pro kontinuální výrobu ethylenových kopolymerů jsou o sobě známé. Reaktory s fluidním ložem, vhodné pro tyto účely, jsou popsány například v amerických patentech č. 4 302 565, 4 302 566 a 4 303 771.

V případě potřeby může být ná sada plynného ethylenu zředěna inertním plynem, to jest plynem, který nereaguje se žádnou složkou katalytického systému ani s ostatními reaktivními složkami reakčního systému. Plynná reakční směs by neměla samozřejmě obsahovat katalytické jedy, jako je vlhkost, kyslík, oxid uhelnatý, oxid uhlíčitý, acetylen a podobně.

K reakční směsi se může rovněž přidávat vodík jako přenašeč řetězce pro regulaci molekulové hmotnosti. Obvykle se přidává vodík k reakční směsi v množství dostatečném pro vytvoření molárního poměru vodík : ethylen od asi 0,01 : 1 do asi 5 : 1. Kromě vodíku může být pro regulaci molekulové hmotnosti kopolymerů použito dalších přenašečů řetězce.

Současná dimerizace ethylenu a kopolymerace ethylenu s dimerizovaným produktem se snadno provádí při teplotách od asi 30 °C do asi 115 °C. Použitá teplota se samozřejmě musí udržovat na hodnotě nižší než je teplota sliňování kopolymerů, vyrobených v procesu, aby se zabránilo aglomeraci polymeru. Jsou-li požadovány kopolymery o hustotě od 0,91 g/cm³ do 0,96 g/cm³, obvykle se používá teplota od asi 75 °C do asi 115 °C, výhodně od asi 75 °C do asi 100 °C. Při výrobě kopolymerů o hustotě nižší než 0,91 g/cm³ je nutno použít nižší teploty, například od 30 °C do asi 80 °C, výhodně od asi 40 °C do asi 60 °C, vzhledem k nižší teplotě sliňování produktu. V takovém případě je rovněž nutno zředit reakční směs velkým množstvím ředícího plynu, aby se zabránilo aglomeraci a udržel se kontinuální průběh polymerace, jak je to popsáno v evropské patentové publikaci č. O 120 503 (Frederick John Karol a další, viz shora).

Při postupu je možno použít tlaků do asi 7 MPa, přičemž výhodné jsou tlaky od asi 70 kPa do asi 2,5 MPa. Parciální tlak ethylenu se výhodně udržuje mezi asi 56 kPa a asi 1,9 MPa.

K udržení provozuschopného fluidního lože musí být povrchová rychlost toku plynné reakční směsi ložem vyšší než je minimální rychlost toku, požadovaná pro fluidizaci a výhodně je alespoň 0,06 metru za sekundu vyšší než je minimální rychlost toku. Obvykle povrchová rychlost plynu nepřevyšuje 1,5 metru za sekundu a nejčastěji postačuje rychlost nepřevyšující 0,75 metru za sekundu.

Hustota kopolymerů, vyrobených způsobem podle vynálezu je obvykle od 0,86 g/cm³ do 0,96 g/cm³. Takové kopolymery obsahují od asi 50 % molárních do asi 99 % molárních za polymerovaného ethylenu a asi 1 až asi 50 % molárních zapolymerovaného 1-butenu.

Ethylenové kopolymery, vyrobené způsobem podle vynálezu, mají index toku taveniny při standardním nebo normálním zatížení od 0 g/10 minut, do asi 100 g/10 minut, výhodně od asi 0,2 g/10 minut do asi 80 g/10 minut. Takové polymery mají index toku taveniny při vysokém za-

úžení (HLMI) od více než 0 g/10 minut do asi 2 500 g/10 minut. Index toku taveniny polymeru se mění v nepřímém poměru k jeho molekulové hmotnosti a je funkcí polymerační teploty, hustoty polymeru a poměru vodík/ethylen v reakčním systému. Index toku taveniny se tedy může zvýšit zvýšením polymerační teploty a/nebo zvýšením poměru vodík/ethylen.

Ethylenové kopolymery, vyrobené způsobem podle vynálezu mají poměr indexu toku taveniny při vyšším zatížení a indexu toku taveniny při nižším zatížení (MFR-melt flow ratio) od asi 22 do asi 40, přednostně od asi 25 do asi 35. Poměr MFR je jiným prostředkem pro charakterizaci distribuce molekulových hmotností (M_w/M_n) polymeru. MFR v rozmezí od asi 22 do asi 40 odpovídá M_w/M_n od asi 2,7 do asi 6,5 a MFR v rozmezí od asi 25 do asi 35 odpovídá M_w/M_n od asi 2,8 do asi 4,8.

Ethylenové kopolymery vyrobené způsobem podle vynálezu jsou granulární materiály o průměrné velikosti částic od asi 0,2 do asi 2 mm, obvykle od asi 0,5 do asi 1,3 mm. Velikost částic je důležitá pro účely snadné fluidizace částic polymeru ve fluidním loži reaktoru. Tyto granulované materiály rovněž obsahují maximálně 4,0 % jemných částic o průměru menším než 0,01 mm.

Ethylenové polymery vyrobené způsobem podle vynálezu mají sypnou hmotnost od asi 240 do asi 513 kg/m³.

Následující příklady slouží k bližšímu dokreslení způsobu podle vynálezu. Příklady mají výhradně ilustrační charakter a rozsah vynálezu v žádném směru neomezují.

Vlastností vyrobených polymerů byly stanoveny podle následujících testů :

Hustota

Pro polymery s hustotou nižší než 0,940 g/cm³ se použije postupu podle ASTM D-1505 a pro polymery s hustotou 0,940 g/cm³ nebo větší se použije modifikovaného postupu. V případě zkoušení polymerů s nízkou hustotou se z polymeru vyrobí destička, která se kondicionuje hodinu při teplotě 120 °C za účelem dosažení rovnovážné krystalinity. V případě polymerů s vysokou hustotou se destička kondicionuje hodinu při teplotě 120 °C pro dosažení rovnovážné krystalinity a následně se rychle ochladí na teplotu prostředí. Dále se provádí měření hustoty na sloupci s gradientem hustoty a hodnoty hustoty se vyjádří v g/cm³.

Index toku taveniny při standardním zatížení (MI)

ASTM D-1238, podmínka E. Měření se provádí při 190 °C a hodnoty se vyjádří v gramech za 10 minut.

Index toku taveniny při vyšším zatížení (HLMI)

ASTM D-1238, podmínka F. Měření se provádí při desetnásobném zatížení než stanovení indexu toku taveniny MI.

Produktivita

Vzorek produktu pryskyřice se spálí a stanoví se hmotnostní procento popela. Vzhledem k tomu, že popel je v podstatě tvořen katalyzátorem, produktivita se vyjádří jako poměr hmotnosti vyrobeného polymeru v kg a hmotnosti spotřebovaného katalyzátoru v kg.

Sypná hmotnost

ASTM D-1895, metoda B. Pryskyřice se nasype nálevkou o průměru 3/8" (9,5 mm) do 400 ml odměrného válce ke 400 ml rysce, aniž by se třásko válcem a vážením se zjistí rozdíl.

Průměrná velikost částic

Vypočítá se z údajů síťové analýzy, prováděné podle ASTM D-1921, metoda A, za použití 500 g vzorku. Výpočet je založen na hmotnosti frakcí, které zůstaly na sítu.

P ř í k l a d 1

Napuštění nosiče látkou na bázi hořčíku a titanu

Do 12litrové baňky, opatřené mechanickým míchadlem, se vpraví 41,8 g (0,439 mol) bezvodého $MgCl_2$ a 2,5 l tetrahydrofuranu (THF). K této směsi se po dobu 1/2 hodiny přidává 29,0 g (0,146 mol) $TiCl_3 \cdot 0,33 AlCl_3$. Směs se zahřívá na $60^\circ C$ po dobu další 1/2 hodiny k úplnému rozpuštění materiálu.

500 g oxidu křemičitého se dehydratuje zahříváním na teplotu $600^\circ C$ a suspenduje ve 3 litrech isopentanu. Za míchání se k suspenzi během 1/4 hodiny přidá 186 ml roztoku triethylhlínku v hexanu v koncentraci 20 % hmotnostních. Výsledná směs se vysuší v proudu dusíku při teplotě $60^\circ C$ v průběhu 4 hodin, čímž se získá suchý, volně sypatelný prášek obsahující 5,5 % hmotnostního alkyhlínku.

K roztoku, připravenému uvedeným postupem, se přidá zpracovaný oxid křemičitý. Výsledná suspenze se míchá 1/4 hodiny a následně vysuší v proudu dusíku při teplotě $60^\circ C$ v průběhu 4 hodin, čímž se získá suchý, napuštěný, volně sypatelný prášek.

P ř í k l a d 2

Částečná aktivace látky na bázi hořčíku a titanu

a) Látko na bázi hořčíku a titanu, napuštěná do oxidu křemičitého, připravená postupem podle příkladu 1 se suspenduje ve 3 litrech bezvodého isopentanu a k suspenzi se za míchání v průběhu 1/4 hodiny přidá roztok tri-n-hexylhlínku v bezvodém hexanu o koncentraci 20 % hmotnostních. Rostoku tri-n-hexylhlínku se použije v množství, postačujícím pro zajištění 0,2 mol této sloučeniny na 1 mol tetrahydrofuranu v látce na bázi hořčíku a titanu. Po ukončení přidávání tri-n-hexylhlínku se pokračuje v míchání po dobu další 1/4 hodiny. Směs se následně vysuší v atmosféře dusíku při teplotě $65 \pm 10^\circ C$ v průběhu asi 4 hodin, čímž se získá suchý, volně sypatelný prášek. Tento materiál se skladuje pod atmosférou suchého dusíku až do doby použití.

b) Postup se opakuje za použití roztoku tri-n-hexylhlínku v množství postačujícím pro zajištění 0,6 mol této sloučeniny na 1 mol tetrahydrofuranu v látce na bázi hořčíku a titanu.

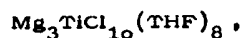
c) Látko na bázi hořčíku a titanu, napuštěná v oxidu křemičitém a připravená postupem podle příkladu 1, se částečně aktivuje diethylaluminiumchloridem a tri-n-hexylhlínkem postupem, popsaným v odstavci 2b) s tím rozdílem, že se roztok diethylaluminiumchloridu v bezvodém hexanu o koncentraci 20 % hmotnostních přidá k suspenzi oxidu křemičitého napuštěného látkou na bázi hořčíku a titanu před přidáním roztoku tri-n-hexylhlínku. Rostok diethylaluminiumchloridu se přidává po dobu 1/4 hodiny v množství, postačujícím pro zajištění 0,4 mol této sloučeniny na 1 mol tetrahydrofuranu v látce na bázi hořčíku a titanu.

P ř í k l a d 3 až 9

Ethylen se současně dimerizuje za vzniku 1-butenu a kopolymeruje s dimerizovaným produktem za různých reakčních podmínek v reaktoru s fluidním ložem, který se podobá systému, popsanému a zobrazenému v amerických patentech č. 4 302 565, 4 302 566 a 4 303 771.

Při každé polymerizaci se do polymeračního reaktoru kontinuálně přivádí látka na bázi hořčíku a titanu, napuštěná v oxidu křemičitém, připravená postupem podle příkladu 1 a částečně aktivovaná podle příkladu 2a), společně s tetraalkoxidem titaničitým ve formě roztoku v isopentanu a trialkylhlínkem, rovněž ve formě roztoku v isopentanu. Látko na bázi hořčíku a titanu vykazuje ná-

sledující empirický vzorec



ve kterém THF značí tetrahydrofuran.

Použitý plynný ethylen se v každém případě ředí dusíkem a k plynné reakční směsi se přidává vodka jako přenašeč řetězce pro regulaci molekulové hmotnosti vyrobeného kopolymeru. V příkladech 3 až 7 se buten vytváří zcela in situ dimerizací ethylenů. V příkladech 8 a 9 se k plynné reakční směsi přidává další buten pro doplnění butenu, vytvořeného v reaktoru.

Tabulka 1 uvádí podrobné parametry těchto polymerizačních reakcí, vlastností vyrobených polymerů produktivity použitých katalytických systémů.

Srovnávací příklady A a B

Pro porovnání se ethylen homopolymeruje v nepřítomnosti dimerizačního katalyzátoru tetraalkoxidu titaničitého. Rovněž pro srovnání se ethylen kopolymeruje s 1-butenem v nepřítomnosti dimerizačního katalyzátoru v tetraalkoxidu titaničitého, za použití 1-butenů, který je vřechen z vnějšího zdroje. Pro homopolymeraci se používá látky na bázi hořčíku a titanu, napuštěné v oxidu křemičitém, připravené postupem podle příkladu 1 a částečně aktivované postupem podle příkladu 2b). Pro kopolymerizaci se používá látky na bázi hořčíku a titanu, napuštěné v oxidu křemičitém, připravené postupem podle příkladu 1 a parciálně aktivované postupem podle příkladu 2c).

Podrobné údaje o těchto polymerizačních reakcích, společně s podrobnými údaji o postupech podle příkladu 3 až 9, jsou uvedeny v tabulce 1.

T a b u l k a 1

| příklad | srovnávací příklad A | srovnávací příklad B | 3 | 4 | 5 |
|---|--|--|---|--|---|
| <u>Částečná aktivace</u> | | | | | |
| <u>Mg-Ti polym.katal.</u> | | | | | |
| aktivátor pro částečnou aktivaci | $(\text{C}_6\text{H}_{13})_3\text{Al}$ | $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}/$ $(\text{C}_6\text{H}_{13})_3\text{Al}$ | $(\text{C}_6\text{H}_{13})_3\text{Al}$ | $(\text{C}_6\text{H}_{13})_3\text{Al}$ | $(\text{C}_6\text{H}_{13})_3\text{Al}$ |
| Molární poměr akti- vátoru pro částečnou aktivaci k tetrahydro- furanu | 0,6 | 0,4/0,6 | 0,2 | 0,2 | 0,2 |
| <u>Reakční podmínky</u> | | | | | |
| Rychlost dávkování Mg-Ti polymer.katal. (g/h) | 7 | 2 | 11 | 12 | 11 |
| Tetraalkoxid titaniči- tý $[(\text{RO})_4\text{Ti}]$ | žádný | žádný | $(n\text{-C}_4\text{H}_9\text{O})_4\text{Ti}$ | $(i\text{-C}_4\text{H}_9\text{O})_4$ | $(i\text{-C}_4\text{H}_9\text{O})_4\text{Ti}$ |

T a b u l k a 1 - pokračování

| příklad | 6 | 7 | 8 | 9 |
|--|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Částečná aktivace | | | | |
| Mg-Ti polym.katal. | | | | |
| aktivátor pro | | | | |
| částečnou aktivaci | $(C_6H_{13})_3Al$ | $(C_6H_{13})_3Al$ | $(C_6H_{13})_3Al$ | $(C_6H_{13})_3Al$ |
| Molární poměr aktivá- toru pro částečnou ak- tivaci k tetrahydrofuranu | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 |
| Reakční podmínky | | | | |
| Rychlost dávkování | | | | |
| Mg-Ti polymer.katal. (g/h) | 5 | 7 | 7 | 12 |
| Tetraalkoxid titaničitý [[$(RO)_4Ti$] | $(i-C_4H_9O)_4Ti$ | $(i-C_4H_9O)_4Ti$ | $(i-C_4H_9O)_4Ti$ | $(i-C_4H_9O)_4Ti$ |

T a b u l k a 1 - pokračování

| příklad | srovnávací příklad A | srovnávací příklad B | 3 | 4 | 5 |
|--|-------------------------|-------------------------|----------------|------------------|------------------|
| Koncentrace roztoku $(RO)_4Ti$ (% hmot.) | - | - | 1 | 5 | 5 |
| Rychlost dávkování roztoku $(RO)_4Ti$ (cm^3/h) | - | - | 200 | 20 | 85 |
| Konc. $(RO)_4Ti$ ve fluid.loži (ppm) | 0 | 0 | 40 | 60 | 85 |
| Aktivátor (trialkyl- hliník) | $(C_2H_5)_3Al$ | $(i-C_4H_9)_3Al$ | $(C_2H_5)_3Al$ | $(i-C_4H_9)_3Al$ | $(i-C_4H_9)_3Al$ |
| Konc.roztoku aktivá- toru (% hmot.) | 5 | 10 | 5 | 10 | 10 |
| Rychlost dávkování roz- toku aktivátoru (cm^3/h) | 110 | 90 | 130 | 220 | 225 |
| Teplota $^{\circ}C$ | 90 | 80 | 90 | 90 | 85 |
| Čelkový tlak (kPa) | 2069 | 2069 | 2069 | 2069 | 2069 |
| Parciální tlak ethylenu (kPa) | 897 | 690 | 862 | 828 | 897 |
| Parc.tlak dusíku (kPa) | 616 | 848 | 578 | 827 | 437 |
| Parc.tlak vodíku (kPa) | 556 | 179 | 603 | 290 | 188 |

T a b u l k a 1 - pokračování

| příklad | 6 | 7 | 8 | 9 |
|---|--|--|--|--|
| Koncentrace roztoku (RO) ₄ Ti (% hmot.) | 5 | 5 | 5 | 5 |
| Rychlost dávkování roztoku ₃ (RO) ₄ Ti (cm ³ /h) | 69 | 62 | 80 | 44 |
| Konc.(RO) ₄ Ti ve fluid, loži (ppm) | 110 | 130 | 100 | 60 |
| Aktivátor (trialkyl- hliník) | (i-C ₄ H ₉) ₃ Al | (i-C ₄ H ₉) ₃ Al | (i-C ₄ H ₉) ₃ Al | (i-C ₄ H ₉) ₃ Al |
| Konc.roztoku aktivá- toru (% hmot.) | 10 | 10 | 10 | 10 |
| Rychlost dávkování roz- toku aktivátoru (cm ³ /h) | 183 | 152 | 220 | 240 |
| Teplota °C | 80 | 80 | 80 | 80 |
| Celkový tlak (kPa) | 2069 | 2069 | 2069 | 2069 |
| Parciální tlak ethylenu (kPa) | 855 | 690 | 552 | 552 |
| Parc. tlak dusíku (kPa) | 487 | 813 | 1075 | 1087 |
| Parc. tlak vodíku (kPa) | 171 | 159 | 110 | 99 |

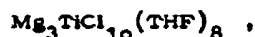
T a b u l k a 1 - pokračování

| příklad | srovn. příkl. A | srovn. příkl. B | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|--|--------------------|--------------------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|
| Molární poměr buten/ethylen | - | 0,51 | 0,03 | 0,15 | 0,61 | 0,65 | 0,59 | 0,8 | 0,6 |
| Molární poměr vodík/ethylen | 0,62 | 0,26 | 0,70 | 0,35 | 0,21 | 0,20 | 0,23 | 0,20 | 0,18 |
| Molární poměr Al:Mg-Ti polym.kat. | 40 | 40 | 70 | 70 | 70-100 | 90 | 115 | 90 | 60 |
| Molární poměr Al:(RO) ₄ Ti | - | - | 2-4 | 8-12 | 10-20 | 9 | 11 | 7-9 | 10-15 |
| Molární poměr (RO) ₄ Ti:Mg-Ti polym. kat. | - | - | 1,3 | 5,5 | 10,5 | 14 | 8 | 10 | 4,5 |
| <u>Vlastnosti polymeru</u> | | | | | | | | | |
| index toku taveniny MI (g/10 min) | 7,4 | 1,1 | 9,5 | 2,9 | 1,5 | 0,8 | 1,1 | 0,7 | 0,9 |
| index toku taveniny HLMi (g/10 min) | 178,0 | 22,4 | 256,0 | 70,0 | 48,0 | 23,4 | 29,2 | 18,9 | 22,5 |
| MFR (HLMi/MI) | 24 | 21 | 27 | 24 | 32 | 29 | 27 | 27 | 25 |
| Hustota (g/cm ³) | 0,965 | 0,918 | 0,960 | 0,938 | 0,926 | 0,920 | 0,920 | 0,921 | 0,910 |
| Sypná hmotnost (kg/m ³) | 368 | 417 | 401 | 352 | 352 | 336 | 336 | 384 | 256 |
| Průměr.velikost částic (mm) | 0,8 | 0,8 | 0,5 | 0,8 | 0,8 | 1 | 98 | 1 | 2 |
| <u>Produktivita</u> | | | | | | | | | |
| popel (% hmot.) | 0,035 | 0,035 | 0,039 | 0,059 | 0,064 | 0,055 | 0,059 | - | - |
| kg polym./kg popele | 2857 | 2857 | 2564 | 1695 | 1563 | 1818 | 1695 | - | - |

Příklad 10

Ethylen se současně dimerizuje za vzniku 1-butenu a kopolymeruje s dimerizovaným produktem ve velkém reaktoru s fluidním ložem.

Látka na bázi hořčíku a titanu napuštěná v oxidu křemičitém, připravená postupem podle příkladu 1 a částečně aktivovaná postupem podle příkladu 2a), se kontinuálně přivádí do polymerizačního reaktoru společně s tetraisobutoxidem titaničitým ve formě roztoku v isopentanu a trisobutylhlínkem, rovněž ve formě roztoku v isopentanu. Látka na bázi hořčíku a titanu má empirický vzorec



ve kterém THF znamená tetrahydrofuran.

Použitý plynný ethylen se zředí dusíkem a k plynné reakční směsi se přidává vodík jako přenašeč řetězce pro regulaci molekulové hmotnosti vyrobeného kopolymeru.

Následující tabulka 2 uvádí podrobné údaje vztahující se k polymeraci a vlastnostem vyrobeného polymeru a rovněž uvádí produktivitu katalytického systému.

T a b u l k a 2

Příklad10Částečná aktivace Mg-Ti polymer. katalyzátoru

| | | |
|--|---|--|
| aktivátor pro částečnou aktivaci | + | $(\text{C}_6\text{H}_{13})_3\text{Al}$ |
| molární poměr aktivátoru pro částečnou aktivaci a tetrahydrofuranu | | 0,2 |

Reakční podmínky

| | |
|---|---|
| Rychlost dávkování Mg-Ti polymerizačního katalyzátoru (g/h) | 318 |
| Tetraalkoxid titaničitý $[(\text{RO})_4\text{Ti}]$ | $(\text{i-C}_4\text{H}_9\text{O})_4\text{Ti}$ |
| Koncentrace roztoku $(\text{RO})_4\text{Ti}$ (% hmot.) | 5 |
| Rychlost dávkování roztoku $(\text{RO})_4\text{Ti}$ (l/h) | 6,4 |
| Koncentrace $(\text{RO})_4\text{Ti}$ ve fluidním loži (ppm) | 56 |
| Aktivátor | $(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$ |
| Koncentrace roztoku aktivátoru (hmot. %) | 20 |
| Rychlost dávkování roztoku aktivátoru (l/h) | 16,5 |
| Teplota ($^{\circ}\text{C}$) | 80 |
| Celkový tlak (kPa) | 1862 |
| Parciální tlak ethyleny (kPa) | 759 - 828 |
| Parciální tlak dusíku (kPa) | 473 |
| Parciální tlak vodíku (kPa) | 198 |
| Rychlost plynu (m/s) | 0,55 |
| Prostorový časový výtěžek (kg/m^3) | 80 |
| Molární poměr buten/ethylen | 0,5 |
| Molární poměr vodík/ethylen | 0,25 |
| Molární poměr Al : Mg-Ti polymer, kat. | 77 |
| Molární poměr Al : $(\text{RO})_4\text{Ti}$ | 18 |

T a b u l k a 2 - pokračování

| | |
|--|-----------|
| Molární poměr $(RO)_4Ti$: Mg-Ti polymer, kat. | 4,3 |
| <u>Vlastnosti polymeru</u> | |
| Index toku taveniny MI (g/10 min) | 1,0 |
| Index toku taveniny HLMI (g/10 min) | 26 |
| MFR (HLMI/MI) | 26 |
| Hustota (g/cm^3) | 0,919 |
| Sypná hmotnost (kg/m^3) | 336 - 352 |
| Průměrná velikost částic (mm) | 1 |
| <u>Produktivita</u> | |
| Popel (% hmot.) | 0,028 |
| kg polymeru/ kg popela | 3571 |

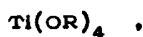
Plynová analýza ukazuje, že 1-buten vzniká při dimerizaci se selektivitou vyšší než 85 %.
 Selektivita na 1-buten vztažená na vyrobené isomery butenu je vyšší než 93 %.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1.

Způsob současné dimerizace ethylenů na 1-buten a kopolymerace ethylenů s dimerizovaným produktem prováděný kontinuálně ve fluidním loži, vyznačující se tím, že se v reaktoru s fluidním ložem a při teplotách od 30 °C do 115 °C a tlaku nepřevyšujícím 7 MPa, kontinuálně uvádí ethylen do styku s katalyticky účinným množstvím katalytického systému, obsahujícího

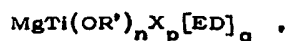
a) tetraalkoxid titaničitý obecného vzorce



kde

R vždy znamená uhlovodíkový zbytek bez alifatických nenasycených vazeb, obsahující 1 až 12 atomů uhlíku,

b) látku na bázi hořčíku a titanu vzorce



kde

R' znamená alifatický nebo aromatický uhlovodíkový zbytek obsahující 1 až 14 atomů uhlíku, nebo skupinu obecného vzorce COR'' , kde R'' je alifatický nebo aromatický uhlovodíkový zbytek obsahující 1 až 14 atomů uhlíku,

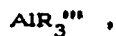
X se volí ze skupiny, tvořené Cl, Br, I a jejich směsí,

[ED] je organická elektrondonorní sloučenina zvolená ze skupiny, tvořené alkylestery alifatických a aromatických karboxylových kyselin, alifatickými ethery, cyklickými ethery a alifatickými ketony,

| | |
|---|-----------------|
| m | je 0,5 až 56, |
| n | je 0, 1 nebo 2, |
| p | je 2 až 116 a |
| q | je 2 až 85, |

příčemž látka na bázi hořčíku a titanu je zředěna inertním nosičem, a

c) trialkylhliník obecného vzorce



kde

R^{III} vždy znamená nasycený uhlovodíkový zbytek obsahující 1 až 14 atomů uhlíku, přičemž tetraalkoxid titaničitý a látka na bázi hořčíku a titanu jsou přítomny v množstvích, poskytujících atomární poměr titanu v tetraalkoxidu titaničitém k titanu v látce na bázi hořčíku a titanu od 0,01 : 1 do 50 : 1, a

trialkylhliník je přítomen v množství poskytujícím celkový atomární poměr hliníku : titanu, 5 : 1, do 500 : 1.

2.

Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že látka na bázi hořčíku a titanu tvoří s inertním nosičem mechanickou směs obsahující 3 až 50 % hmotnostních látky na bázi hořčíku a titanu.

3.

Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že inertní nosič je napuštěn látkou na bázi hořčíku a titanu a napuštěný nosič obsahuje 3 až 50 % hmotnostních látky na bázi hořčíku a titanu.

4.

Způsob podle bodu 3, vyznačující se tím, že inertní nosič je napuštěn látkou na bázi hořčíku a titanu a tetraalkoxidem titaničítým.

5.

Způsob podle kteréhokoliv z bodů 1 až 4, vyznačující se tím, že inertním nosičem je oxid křemičitý.

6.

Způsob podle kteréhokoliv z bodů 1 až 5, vyznačující se tím, že R je alifatický zbytek obsahující 1 až atomů uhlíku,

| | |
|------|---------------------|
| X | je Cl, |
| [ED] | je tetrahydrofuran, |
| m | je 1,5, |
| n | je 0, |
| p | je 6 až 14 a |
| q | je 3 až 10, |

7.

Způsob podle bodu 6, vyznačující se tím, že tetraalkoxidem titaničítým je tetraisobutoxid titaničitý, látka na bázi hořčíku a titanu se skládá z chloridu hořečnatého, chloridu titaničitého a tetrahydrofuranu a trialkylhliníkem je triisobutylhliník.

8.

Způsob podle kteréhokoliv z bodů 1 až 7, vyznačující se tím, že se část 1-butenu přivede do reaktoru z vnějšího zdroje.

9.

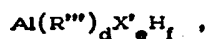
Způsob podle kteréhokoliv z bodů 1 až 8, vyznačující se tím, že pracuje při teplotě v rozmezí od 75 do 115 °C, tetraalkoxidu titaničitého a látky na bázi hořčíku a titanu se používá v množstvích, poskytujících atomární poměr titanu v tetraalkoxidu titaničitém k titanu v látce na bázi hořčíku a titanu od 2 : 1 do 20 : 1 a trialkylhliníku se použije v množství, poskytujícím celkový atomární poměr hliník : titan od 5 : 1 do 150 : 1.

10.

Způsob podle kteréhokoliv z bodů 1 až 9, vyznačující se tím, že se ná sada ethylenů ředí inertním plynem, parciální tlak ethylenů je 56 kPa až 1,9 MPa a do reakční směsi se uvádí vodík v množství, poskytujícím molární poměr vodík : ethylen v rozmezí od 0,01 : 1 do 5 : 1.

11.

Způsob podle kteréhokoliv z bodů 1 až 10, vyznačující se tím, že se látka na bázi hořčíku a titanu před zavedením do polymerizačního reaktoru částečně aktivuje organohlinitým aktivátorem, přičemž aktivátor se používá v množství, které nezvýší molární poměr aktivátor : donor elektronů v látce na bázi hořčíku a titanu nad 1,4 : 1 a aktivátor má složení odpovídající obecnému vzorci



ve kterém

X' je Cl nebo OR''',

R''' a R'''' jsou nasycené uhlovodíkové zbytky, obsahující 1 až 14 atomů uhlíku,

e je 0 až 1,5,

f je 0 nebo 1 a

d + e + f = 3.

12.

Způsob podle bodu 11, vyznačující se tím, že se organohlinitého aktivátoru, který slouží k částečné aktivaci látky na bázi hořčíku a titanu, používá v množství, poskytujícím molární poměr látky na bázi hořčíku a titanu s aktivátorem k donoru elektronů od 0,1 : 1 do 1,0 : 1.