



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 24 019 T2** 2006.01.26

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 144 116 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 24 019.0**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US99/30294**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 966 451.9**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 00/37176**

(86) PCT-Anmeldetag: **20.12.1999**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **29.06.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **17.10.2001**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **02.03.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **26.01.2006**

(51) Int Cl.⁸: **B01J 37/00** (2006.01)

C08F 4/02 (2006.01)

C08F 10/02 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

219077 22.12.1998 US

(73) Patentinhaber:

W.R. Grace & Co.-Conn., Columbia, Md., US

(74) Vertreter:

Uexküll & Stolberg, 22607 Hamburg

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE**

(72) Erfinder:

**DENTON, A., Dean, Baltimore, US; CARNEY, J.,
Michael, Eau Claire, US**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ZERBRECHLICHEN SPRÜGETROCKNETEN AGGLOMERIERTEN TRÄGERN UND OLEFINPOLYMERISIERUNGSTRÄGERKATALYSATOREN DAFÜR**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

Querverweis auf verwandte Anmeldungen

[0001] Diese Anmeldung ist verwandt mit den US-Patentanmeldungen mit den Aktenzeichen Nr. 878,476, eingereicht am 19. Juni 1997, und Nr. 667,553, eingereicht am 21. Juni 1996, von den Erfindern der vorliegenden Erfindung.

Hintergrund der Erfindung

[0002] Die vorliegende Erfindung betrifft ferner ein neues Verfahren zur Herstellung der Agglomeratträgerzusammensetzung und davon abgeleiteten trägergestützten Katalysatoren, die in den oben genannten verwandten Patentanmeldungen offenbart sind.

[0003] Es ist wohl bekannt, dass mit Kieselgelträger geträgerte Katalysatoren bei der Polymerisation von Olefinen brauchbar sind. Die Beschaffenheit des resultierenden Polymers hängt in hohem Maße von dem Katalysator ab, so dass Variationen der Charakteristika des Katalysators zu Variationen in beispielsweise dem Molekulargewicht, dem Schmelzindex, der Schüttdichte, der Teilchenform, der Teilchengröße, der Teilchengrößenverteilung und der Reaktionstemperatur, die verwendet werden kann, um Polymerisation zu bewirken, führen können. Die Beschaffenheit des Katalysators und seine Leistung hängen außerdem in hohem Maße von den Eigenschaften des Materials ab, das zum Trägern des Katalysators verwendet wird. Die Eigenschaften des Trägers hängen wiederum von seinem Herstellungsverfahren ab.

[0004] Die Verwendung unterschiedlicher Trägermaterialien mit unterschiedlichen physikalischen Charakteristika ist in der Technik bekannt. Agglomerierte Katalysatorträgermaterialien und Katalysatoren sind nach vielen verschiedenen Verfahren hergestellt worden.

[0005] Einige Verfahren beinhalten Agglomeration von Teilchen aus verschiedenen Typen von Dispersionen, z. B. kolloidalen Solen, nach verschiedenen Mechanismen, z. B. durch Gelierung, Gewinnen des Agglomerats und Trocknen. Andere Verfahren verwenden Sprühtrocknen, um Agglomeration herbeizuführen.

[0006] Die folgenden US-Patente offenbaren beispielsweise verschiedene von Sprühtrocknen verschiedene Trocknungstechniken zur Herstellung von Siliciumdioxid enthaltenden Trägern: 3 887 494; 4 076 651; 4 657 880; 4 704 374; 4 849 390; 4 902 666 und 5 108 975.

[0007] Sano et al., US-A-4 849 390, offenbart trägergestützte titan- oder vanadiumhaltige Katalysatoren, die zum Polymerisieren von Olefinen brauchbar sind, welche Silicium- und/oder Aluminiumoxidträger verwenden. Der Träger muss eine spezifizierte Kugelförmigkeit, durchschnittliche Porengröße (180-250 Å), Porengrößenverteilung (60% oder mehr der Poren haben einen Durchmesser von 100 bis 300 Å) und Bruchfestigkeit haben. Die Bruchfestigkeit wird quantifiziert, indem die Teilchen zwei Stunden Ultraschallwellen ausgesetzt werden und die resultierende Teilchengrößenverteilung gemessen wird. Der Träger ist wünschenswert bruchbeständig, wenn $\geq 50\%$ der Teilchen eine Teilchengröße zwischen 50 und 150 μm haben.

[0008] Die folgenden US-Patente offenbaren sprühgetrocknetes Siliciumdioxid oder Siliciumdioxid enthaltende Träger, die keine Vormahlstufe verwenden: 3 607 777; 3 965 042; 4 070 286; 4 105 426; 4 131 542; 4 228 260; 4 272 409; 4 460 700; 4 548 912; 4 677 084; 5 128 114; 5 302 566; 5 352 645; 5 403 809 und 5 569 634.

[0009] Eine Reihe der obigen Patente, die auf E. I. DuPont de Nemours and Company übertragen wurden, offenbaren abriebbeständige sprühgetrocknete Mikrokugelagglomerate, die von kolloidalen Teilchen abgeleitet sind.

[0010] Spezieller offenbaren Iler et al., US-A-4 105 426 und US-A-4 131 542, makroporöse Mikrokugeln, die von einem Kieselöl abgeleitet sind, das eine Mischung von großen kolloidalen Siliciumdioxidteilchen (durchschnittliche Teilchengröße (APS) 0,1 bis 1 μm) und kleinen kolloidalen Siliciumdioxidteilchen (APS 1 bis 10 Nanometer) umfasst, die sprühgetrocknet und gesintert werden, um die kleinen kolloidalen Siliciumdioxidteilchen in mechanisch belastbaren, nicht-porösen, amorphen Siliciumdioxidzement zu überführen. Die großen kolloidalen Teilchen des Zwischenmikrokugelpulvers vor dem Sintern werden durch die kleinen kolloidalen Teilchen zusammengehalten. Die resultierenden Mikrokugeln haben einen durchschnittlichen Porendurchmesser von 0,05 bis 0,5 μm .

- [0011]** Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Mikrokugeln sind vorwiegend von Teilchen von nicht-kolloidaler Größe abgeleitet.
- [0012]** Bergna et al., US-A-4 131 542 sprühtrocknet Kieselöl, um poröse Mikrokörner zu produzieren, die konstituierende Teilchen im Bereich von 5 bis 80 Nanometern enthalten, die dann zur Verbesserung der Abriebbeständigkeit gesintert werden.
- [0013]** Schwartz, US-A-5 128 114 (siehe auch US-A-5 352 645) offenbart hochfeste, nicht-agglomerierte, poröse Mikrokugeln aus Siliciumdioxid, die durch Sprühtrocknen einer Mischung aus wässrigem Kieselöl und Ammoniumcitrat- oder Harnstoffadditiv hergestellt worden sind. Das Additiv wirkt der Neigung der Kieselöltröpfchen entgegen, während des Sprühtrocknens eine undurchlässige Kruste zu bilden, die wiederum das Aufreißen der Tröpfchen verhindert. Die kolloidalen Teilchen im Kieselöl liegen im Bereich von 5 bis 100 Nanometern.
- [0014]** Spencer et al., PCT-Veröffentlichung Nr. WO-A-96/05236, offenbart Magnesiumhalogenid, das auf mikrokugelligen Agglomeraten aus Siliciumdioxidsteilchen mit kontrolliertem Hydroxylgehalt geträgert ist. Die Agglomerate sind dadurch gekennzeichnet, dass sie gemäß Querschnittanalyse des Agglomerats mit dem Rasterelektronenmikroskop eine Hohlraumfraktion von 5 bis 30% besitzen. Aus den Figuren dieser Veröffentlichung ist jedoch ersichtlich, dass sehr wenig des Hohlraums in die Oberfläche des Agglomerats eindringt. Das einzige Sprühtrocknungsverfahren, das zur Herstellung eines solchen Agglomerats offenbart ist, ist eine Bezugnahme auf Winyall et al., US-A-3 607 777. Die präparativen Verfahren für die Proben, die zur Erzeugung der [Fig. 1](#) und 2 verwendet wurden, sind nicht offenbart, ebenso wenig wie die präparativen Verfahren für die Proben von Beispiel 33. Alle der in den Beispielen verwendeten agglomerierten Trägern wurden von Grace Davison unter der Handelsbezeichnung SYLOPOL[®] erworben, und es ist kein präparatives Verfahren offenbart. Als spezielle geeignete Träger werden SYLOPOL[®] 948, SYLOPOL[®] 956, SYLOPOL[®] 2104 und SYLOPOL[®] 2212 genannt, erhältlich von Grace Davison.
- [0015]** Winyall et al., US-A-3 607 777, offenbart ein präparatives Verfahren, das spezifisch jegliches wie auch immer geartete Mahlen des Kieselgels vermeidet.
- [0016]** Sato et al., japanische Patentveröffentlichung 61-174103, offenbaren ein Verfahren zur Herstellung poröser kugelförmiger Feinpulver mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 1 bis 20 µm durch Sprühtrocknen einer Mischung aus kolloidalem Oxidöl (10-95 Teile) und anorganischem Oxidgel (5-90 Teile). Wenn auch die durchschnittlichen Teilchengröße der kolloidalen Solteilchen unter 2500 Å liegt, ist die durchschnittliche Teilchengröße des Gels jedoch auch im kolloidalen Bereich von weniger als 1 µm.
- [0017]** Miller et al., US-A-5 569 634, offenbart die Herstellung poröser Körper, die zur Verwendung als Katalysatorträger geeignet sind, hauptsächlich jedoch als Bioträger, wobei die Körper von der Extrusion, Pelletierung, Zusammenballung oder Granulierung der am Ende vorhandenen Teilchen und optionalem Bindemittel abgeleitet sind. Die am Ende vorhandenen Teilchen umfassen anorganische Oxidteilchen (die mindestens etwas Zeolith enthalten müssen) von 1 bis 1000 µm. Das bevorzugte anorganische Oxid ist Ton (d. h. natürliche oder synthetische hydratisierte Aluminiumsilikate). Das Bindemittel für die am Ende vorhandenen Teilchen kann Siliciumdioxid sein. Die am Ende vorhandenen Teilchen können durch Sprühtrocknen einer Mischung aus Ton, Zeolith und optionalem Bindemittel gebildet sein.
- [0018]** Die am Ende vorhandenen Teilchen müssen eine notwendige physikalische Integrität besitzen oder sie werden während der Bildung des porösen Körpers zerbrochen, verformt oder abgerieben. Es wird ein Davisonindex für den Abrieb offenbart, der dem AQI-Test (nachfolgend detaillierter beschrieben) ähnlich ist, jedoch viel schärfer ist, z. B. verwendet er eine Luftdurchflussrate von 21 Litern pro Minute (AQI-Durchflussrate = 9 Liter/Minute) für 60 Minuten (AQI-Test = 30 Minuten). Der Davisonindextest verwendet zudem eine Basislinie von 0 bis 20 µm anstelle der Basislinie von 1 bis 16 µm des AQI-Tests. Als geeignete Davisonindexwerte für die am Ende vorhandenen Teilchen sind 70 oder weniger offenbart. Das am Ende vorhandene Teilchen ist daher lediglich eine Zwischenstufe bei der Bildung des porösen Körpers, und die Morphologie des am Ende vorhandenen Teilchens wird nicht offenbart. Die Verwendung von Kieselgel oder das Mahlen desselben zur Herstellung der anorganischen Oxide zum Sprühtrocknen wird nicht offenbart.
- [0019]** Die folgenden Patente offenbaren Sprühtrocknen von Siliciumdioxidträgern und verwenden Vormahlen von Kieselgel: US-A-5 589 150 und US-A-5 604 170; PCT-Veröffentlichungen Nr. WO-A-96/34062 und WO-A-93/23438, und die deutsche Patentanmeldung Nr. DE 41 332 30,4.

[0020] Spezieller offenbaren Kano et al., US-A-5 589 150, ein Verfahren zur Herstellung kugelförmiger Kieselgelteilchen, bei dem ein Hydrosol zu einem Hydrogel erstarren gelassen wird. Dieses Hydrogel wird filtriert, aufgeschlämmt und gespült und, mit entmineralisiertem Wasser gemischt, das Filtrat mit Ammoniak auf einen pH-Wert von 1 bis 10 eingestellt und die Aufschlammung 1 bis 50 Stunden bei 50 bis 200°C wärmebehandelt. Das resultierende wärmebehandelte Kieselhydrogel wird danach filtriert und mit einer Feinprallmühle auf einen Teilchendurchmesser von 100-200 µm grob gemahlen. Die grob gemahlenen Teilchen werden danach in Wasser auf einen festgelegten Feuchtigkeitsgehalt aufgeschlämmt, so dass das Gewichtsverhältnis von Wasser:Kieselhydrogel in der Aufschlammung 0,2:1 bis 1,5:1 beträgt. Die Kontrolle des Feuchtigkeitsgehalts wird unter anderem als kritisch angesehen, um ausreichend hohe Teilchenfestigkeit zu erhalten. Die resultierende Aufschlammung wird dann nassgemahlen, um die Teilchengröße auf zwischen 1 und 50 µm zu reduzieren. Die nassgemahlene Aufschlammung wird dann mit verschiedenen unterschiedlichen Feststoff- und pH-Kombinationen sprühgetrocknet, die in den Beispielen angegeben sind, d. h. ein pH-Wert von 8,5 und Feuchtigkeitsverhältnisse von 0,75 bis 1,33 für Ausführungsformen 1-3 und ein pH-Wert von 2,0 und Feuchtigkeitsverhältnisse von 0,35 bis 0,45 für Ausführungsformen 4-6.

[0021] Kano et al. offenbaren jedoch kein Verfahren, das sequentielles Trockenmahlen und Nassmahlen eines Pulvers beinhaltet. Es ist jedoch klar, dass Kano et al. im Gegensatz zu der vorliegenden beanspruchten Erfindung, die die Bildung von Agglomeraten mit hinreichend niedriger Teilchenfestigkeit anstrebt, ausgedrückt durch den AQI, so dass sie während der Polymerisation auseinanderbrechen, die Bildung von Agglomeraten mit hoher Teilchenfestigkeit anstrebt. Kano et al. offenbaren auch nichts über die Oberflächenstruktur und den Hohlraum des Agglomerats. Ohne sich auf irgendeine spezielle Theorie festzulegen, wird angenommen, dass solche Faktoren den Abscheidungsgrad der katalytischen Komponenten innerhalb des Agglomerats signifikant beeinflussen, wie nachfolgend detaillierter beschrieben wird.

[0022] Sano et al., US-A-5 604 170, offenbaren die Verwendung eines Oxidträgers von Silicium oder Aluminium mit 5 unterschiedlichen Eigenschaftstypen der durchschnittlichen Teilchengröße (20-150 µm), spezifischen Oberfläche (150-600 m²/g), Porenvolumenverteilung (0,3 bis 2,0 cm³/g für einen Porenradius von 18 bis 1000 Å), des spezifischen Gewichts (≥ 0,32) und Beständigkeitsgrads gegen Zerfall durch Ultraschall auf 50 µm oder kleinere Teilchengröße von nicht mehr als 30% für Proben, die zwischen 53 und 75 µm klassiert sind. Es wird nur Nassmahlen von grob pulverisierten Teilchen (mit einer Hammermühle) offenbart.

[0023] Belligoi et al., PCT-Veröffentlichung Nr. WO-A-96/34062, offenbart aggregiertes Kieselgel, das durch Sprühtrocknen einer Mischung aus mikronisiertem Kieselgel und Bindemittel ausgewählt aus Phyllosilikat, pyrogener Kieselsäure und wasserlöslichen organischen Polymeren hergestellt wird. Das resultierende Produkt wird als Mattierungsmittel oder Blockierungsmittel und nicht als Katalysatorträger verwendet.

[0024] Im Unterschied dazu basieren die bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung auf geringen Mengen kolloidaler Komponenten von sequentiell gemahlenem Kieselgel als Bindemittel für nicht-kolloidale Bestandteile des Agglomerats. Jegliches organische Polymer würde nach Calcinierung des Trägers zur Verwendung als Polymerisationskatalysator zerstört sein. Belligoi et al. verwenden keine Calcinierung. Wichtiger noch streben Belligoi et al. die Bildung eines stabilen Aggregats an, das Scherkräften während der Dispersion des Mattierungsmittels in Farbe (Seite 4, Zeile 26 pp.) widerstehen kann. Diese Stabilität wird mit dem Bindemittel bewirkt, das eine viel größere Bindewirkung als die kolloidalen Bestandteile, falls vorhanden, der gemahlenen Teilchen der vorliegenden Erfindung ausüben sollen, wo die Bindewirkung die Agglomerate lediglich zur Handhabung zusammenhalten soll. In der vorliegenden Erfindung muss das Bindemittel bei Verwendung als Polymerisationskatalysator die konstituierenden Teilchen freigeben und das Agglomerat auseinanderbrechen lassen. Belligoi et al. offenbaren auch keine sequentiellen Trockenmahl- und Nassmahlstufen. Sie verwenden jedoch SYLOID® 244, das ein gemahlenes Pulver ist, wenn dies auch nicht bekannt ist.

[0025] Marsden, PCT-Veröffentlichung Nr. WO-A-93/23438, offenbart poröse mikrokugelige Cogelteilchen, die Siliciumdioxid und mindestens ein anderes Metalloxid umfassen, die durch Sprühtrocknen aus einem flüssigen Medium abgeleitet sind, das mindestens 90 Gew.-% organische Flüssigkeit umfasst. Während das Cogel bis auf eine durchschnittliche Teilchengröße auf 1 bis 60 µm nassgemahlen wird, wird das Nassmahlen in einem organischen Medium durchgeführt. Es wird kein Trockenmahlen von Pulver offenbart.

[0026] US-A-5 552 361 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Aluminiumphosphatmikrokugelteilchen mit einer bimodalen Porengrößenverteilung. Ein Aluminiumphosphathydrogel wird auf eine Teilchengröße von weniger als 10 µm nassgemahlen, und die Aufschlammung wird bei einem pH-Wert von 3 bis 7 und einem Feststoffgehalt von 10-13 Gew.-% sprühgetrocknet, um Agglomerate mit einer Teilchengröße von 10 bis 250 µm zu produzieren.

[0027] DE 41 322 30.4 offenbart ein kugeliges Kieselgel, das nach einem Sol-Gel-Verfahren hergestellt wird, zur Verwendung als Mattierungsmittel in Farben. Das Sol-Gel wird ohne Wasserverlust auf einen Medianwert der Teilchengröße von etwa 10 µm gebrochen, und das gebrochene Siliciumdioxid wird zum Sprühtrocknen in Wasser erneut suspendiert. Das offenbarte Verfahren verwendet daher keine Stufe des Trockenmahlens von Pulver. Das resultierende Material hat erhöhte Abriebbeständigkeit. Es werden weder AQI noch der pH-Wert des Sprühtrocknens offenbart.

[0028] Das in der verwandten US-Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen Nr. 878 476, eingereicht am 19. Juni 1997, beschriebene Verfahren beinhaltet das Mischen von trockengemahlenem Pulver mit nassgemahlenem Pulver. Im Unterschied dazu beinhaltet die vorliegende beanspruchte Erfindung sequentielles Trockenmahlen und anschließendes Nassmahlen derselben Probe. Dieses Verfahren ist leichter durchzuführen und erreicht dennoch die gewünschten morphologischen Eigenschaften und den niedrigen AQI.

[0029] EP-A-0 468 070 beschreibt das Erhalten kugelförmiger Kieselgelteilchen, die als Träger für die Olefinpolymerisation geeignet sind, durch die Sequenz der Behandlungsschritte: Aufschlännen mit pH-Steuerung, Nassmahlen und Sprühtrocknen.

[0030] Es gab damit eine fortlaufende Suche nach Verfahren zur Herstellung von Katalysatorträgern, die sich leicht handhaben lassen und die Katalysatorleistung beim Polymerisieren von Olefinen verbessern. Die vorliegende Erfindung wurde in Reaktion auf diese Suche entwickelt.

Zusammenfassung der Erfindung

[0031] Wie aus dem Obigen hervorgeht, ist ein Ziel in praktisch allen Fällen, die agglomerierte Träger beinhalten, die Erhöhung oder Maximierung einer Eigenschaft des Agglomerats, die verschiedentlich als Bruchfestigkeit, Abriebfestigkeit, mechanische Festigkeit oder dergleichen bezeichnet wird.

[0032] Im Unterschied dazu basiert die vorliegende Erfindung teilweise auf der Feststellung, dass Vorteile durch Steuerung der Morphologie des Agglomerats erreichbar sind, so dass diesen eine innewohnende Zerbrechlichkeit verliehen wird, wodurch das Auseinanderbrechen des Agglomerats in kontrollierter Weise während der Verwendung als Olefinpolymerisationskatalysatorträger herbeigeführt wird.

[0033] Ein Vorteil, der durch Steuerung der Agglomeratmorphologie realisiert wird, ist eine signifikante Veränderung der Aktivität und/oder des kinetischen Profils der Polymerisation (gemessen durch die Ethylenaufnahme, z. B. ist die Katalysatoraktivität sehr hoch, sogar zu Beginn der Polymerisationsreaktion) eines auf solchen Strukturen geträgerten Katalysators. Zu anderen Vorteilen gehören der Besitz von Zwischenhohlräumen oder Kanälen, die sich von der Agglomeratoberfläche bis in das Agglomeratinnere erstrecken. Ohne sich auf irgendeine spezielle Theorie festzulegen, wird angenommen, dass solche Hohlräume oder Kanäle das Agglomerat in die Lage versetzen, die Abscheidung von Katalysator in solchen Kanälen in gleichförmiger Weise leichter anzunehmen. Zu weiteren Vorteilen gehören eine leichtere Handhabung der agglomerierten Teilchen und die Produktion kleinerer, zahlreicherer Teilchen mit einer engen Teilchengrößenverteilung, wenn das Agglomerat auseinanderbricht. Das Fehlen großer konstituierender Teilchen in dem Agglomerat kann insbesondere das Aussehen der Harzfolie verbessern. Die Anwesenheit großer, nicht zerbrochener Trägerteilchen in dünnen Polymerfolien führen bekanntermaßen zu unerwünschten Defekten, die üblicherweise als "Fischaugen" bezeichnet werden.

[0034] Die Zerbrechlichkeit oder Abreibbarkeit der Agglomeratteilchen ist durch eine Eigenschaft gekennzeichnet, die hier als Abrieb-Qualitäts-Index (AQI) bezeichnet wird. Diese Eigenschaft ist eine Zahl, die den Unterschied zwischen dem Prozentsatz der Teilchen einer Probe mit einer Teilchengröße unter einer festgelegten Größe, z. B. 16 µm, nachdem sie einer Aufprallbelastung ausgesetzt gewesen ist, und dem Prozentsatz der Teilchen derselben Probe mit derselben festgelegten Teilchengröße, z. B. unter 16 µm, vor der Aufprallbelastung wiedergibt.

[0035] Es ist gefunden worden, dass eine direkte proportionale Beziehung zwischen Katalysatoraktivität und dem AQI von Agglomerat besteht, das zum Trägern bestimmter Katalysatoren verwendet wird, d. h. je höher der AQI ist, um so höher ist innerhalb bestimmter Grenzen die Katalysatoraktivität. Die Beziehung gilt insbesondere für Ziegler-Natta-Katalysatoren.

[0036] Ziegler-Natta-Katalysatoren sind wasserempfindlich und werden deaktiviert, wenn sie demselben ausgesetzt sind. Demnach können diese Materialien in der Regel nicht vor dem Sprühtrocknen mit Kieselhydrogel

enthaltener Aufschlämmung gemischt werden. Die Ziegler-Natta-Katalysatoren müssen daher nach dem Sprühtrocknen auf den Träger aufgebracht werden. Obwohl die Aufschlämmung mit organischer Flüssigkeit hergestellt werden könnte, um den Ziegler-Natta-Katalysator zu tragen, kompliziert dies das Verfahren, weil die organische Flüssigkeit in der Regel teuer, entflammbar, gefährlich und anderweitig für Sprühtrocknen ungeeignet ist.

[0037] Es wird davon ausgegangen, dass die erfindungsgemäßen Träger besonders zur Imprägnierung mit den Ziegler-Natta-Katalysatorkomponenten angepasst sind.

[0038] Es ist insbesondere allgemein anerkannt, dass ein Katalysatorteilchen zu einem Harzteilchen führt. Ohne sich jedoch auf irgendeine spezielle Theorie festlegen zu wollen, wird angenommen, dass erfindungsgemäß das Monomer in das Innere des Agglomeratteilchens eindringt, wo es zu polymerisieren beginnt. Da die wachsende Polymerkette Druck auf das Agglomerat ausübt, bricht letzteres in kontrollierter Weise und expandiert, um sich dem Polymer anzupassen. Daher wird jedes der konstituierenden Teilchen schließlich durch die Polymerexpansion umhüllt. Die zerbrechlicheren erfindungsgemäßen Träger erfordern zum Brechen weniger innere Belastung und ermöglichen daher die raschere Akkumulierung des Polymers. Die Anfangsform des Katalysatorträgers als Mikrokugelagglomerate ist für Handhabungszwecke während Transport und/oder Katalysatorimprägnierung ein wesentlicher Vorteil.

[0039] In einem Aspekt der vorliegende Erfindung wird ein Verfahren zur Herstellung von zerbrechlichen Katalysatorträgeragglomeratteilchen bereitgestellt, bei dem sequentiell

- (A) anorganisches Oxid ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , AlPO_4 , TiO_2 , ZrO_2 , Cr_2O_3 und Mischungen davon in einer Weise und unter Bedingungen trockengemahlen wird, die ausreichen, ein Pulver mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 3 bis 12 μm und einem Feuchtigkeitsgehalt von weniger als etwa 50 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Pulvers, auszubilden;
- (B) eine wässrige Aufschlämmung des trockengemahlenen anorganischen Oxids aus Stufe (A) in einer Weise und unter Bedingungen nassgemahlen wird, die ausreichen, um die in Stufe (A) verliehene durchschnittliche Teilchengröße weiter zu verringern und eine durchschnittliche Teilchengröße von 2 bis 10 μm zu verleihen;
- (C) eine Aufschlämmung des gemäß Stufe (B) nassgemahlenen anorganischen Oxids bereitgestellt und der Gesamtgewichtsprozentsatz an Feststoffen und der pH-Wert der Aufschlämmung in einer Weise eingestellt werden, die ausreicht, um Katalysatorträgeragglomeratteilchen herzustellen, die die unten angegebenen Eigenschaften aufweisen, wenn die Aufschlämmung sprühtrocknet wird, und
- (D) eine gemäß Stufe (C) bereitgestellte Aufschlämmung mit eingestelltem Gewichtsprozentsatz an Feststoffen und pH-Wert in einer Weise und unter Bedingungen sprühtrocknet wird, die ausreichen, um Katalysatorträgeragglomeratteilchen mit den folgenden Eigenschaften herzustellen:
 - (i) mindestens 80% des Volumens der agglomerierten Teilchen, die kleiner als das D_{90} der gesamten Größenverteilung der agglomerierten Teilchen sind, besitzen eine Mikrokugelmorphologie;
 - (ii) die mikrokugeligen Trägeragglomeratteilchen besitzen Zwischenhöhlräume, die die Agglomeratoberfläche penetrieren und dadurch mindestens 2 Kanäle von der Agglomeratoberfläche zum Inneren des Agglomeratteilchens liefern, und (iii) die Trägeragglomeratteilchen besitzen
 - (a) eine durchschnittliche Teilchengröße im Bereich von 4 bis 250 μm ,
 - (b) eine Oberfläche von 1 bis 1000 m^2/g und
 - (c) einen AQI von mehr als 10.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

[0040] [Fig. 1](#) ist ein Schemadiagramm der zur Bestimmung des AQI verwendeten Vorrichtung.

Beschreibung der bevorzugten Ausführungsformen

[0041] Die erfindungsgemäßen Katalysatorträgeragglomeratteilchen sind von porösen anorganischen Oxiden einschließlich SiO_2 , Al_2O_3 , AlPO_4 , MgO , TiO_2 , ZrO_2 ; gemischten anorganischen Oxiden einschließlich $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ und $\text{SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ abgeleitet, bezogen auf das Gewicht des Katalysatorträgers. Wenn das anorganische Oxid (einschließlich gemischter anorganischer Oxide) nach bekannten kommerziellen Verfahren ein Gel bilden kann, ist es bevorzugt, dasselbe für die hier beschriebenen Mahlverfahren in Gelform zu verwenden. Wenn das anorganische Oxid der Gelbildung nicht zugänglich ist, können das freie Oxid oder die gemischten Oxide, die von anderen konventionellen Techniken abgeleitet sind, wie Ausfällung, Mitfällung oder bloßem Vermischen, direkt nach dem Waschen für die Mahlverfahren verwendet werden.

[0042] Die am meisten bevorzugten Träger enthalten in der Regel mindestens 80, vorzugsweise mindestens 90 und am meisten bevorzugt mindestens 95 Gew.-% Kieselgel (z. B. Hydrogel, Aerogel oder Xerogel), bezogen auf das Gewicht des Katalysatorträgers.

[0043] Kieselhydrogel, auch als Kieselaquagel bekannt, ist in Wasser gebildetes Kieselgel, dessen Poren mit Wasser gefüllt sind. Ein Xerogel ist ein Hydrogel, bei dem das Wasser entfernt worden ist. Ein Aerogel ist ein Xerogeltyp, bei dem die Flüssigkeit in einer solchen Weise entfernt worden ist, dass jegliches Zusammenfallen oder jegliche Strukturänderung bei der Wasserentfernung minimiert wird.

[0044] Kieselgel wird nach konventionellen Mitteln hergestellt, wie durch Mischen von wässriger Lösung von Alkalimetallsilikat (z. B. Natriumsilikat) mit starker Säure wie Salpeter- oder Schwefelsäure, wobei das Mischen unter geeigneten Bewegungsbedingungen erfolgt, um ein klares Kieselsol zu bilden, das in weniger als etwa einer halben Stunde zu Hydrogel abbindet. Das resultierende Gel wird dann gewaschen. Die Konzentration des SiO_2 in dem gebildeten Hydrogel ist üblicherweise im Bereich von allgemein zwischen etwa 15 und etwa 40, vorzugsweise zwischen etwa 20 und etwa 35 und am meisten bevorzugt zwischen etwa 30 und etwa 35 Gew.-%, wobei der pH-Wert dieses Gels etwa 1 bis etwa 9 beträgt, vorzugsweise 1 bis etwa 4. Es kann ein weiterer Bereich von Mischtemperaturen verwendet werden, dieser Bereich ist in der Regel etwa 20 bis etwa 50°C.

[0045] Das Waschen wird einfach durch Eintauchen des neu gebildeten Hydrogels in einen sich kontinuierlich bewegenden Wasserstrom bewirkt, der die unerwünschten Salze auslaugt, wodurch etwa 99,5 Gew.-% reines Siliciumdioxid (SiO_2) zurückbleibt.

[0046] Der pH-Wert, die Temperatur und Dauer des Waschwassers beeinflussen die physikalischen Eigenschaften des Siliciumdioxids, wie Oberfläche (SA) und Porenvolumen (PV). Bei 65-90°C bei pH-Werten von 8-9 für 28-36 Stunden gewaschene Kieselgele haben üblicherweise SA-Werte von 290-350 und bilden Aerogele mit PVs von 1,4 bis 1,7 cm^3/g . Bei 50-65°C mit pH-Werten von 3-5 für 15-25 Stunden gewaschene Kieselgele haben SA-Werte von 700-850 und bilden Aerogele mit PVs von 0,6-1,3.

[0047] Wenn Träger verwendet werden, die mindestens 80 Gew.-% Kieselgel enthalten, kann der verbleibende Rest des Katalysatorträgers verschiedene zusätzliche Komponenten umfassen. Diese zusätzlichen Komponenten können zwei Typen angehören, nämlich (1) jenen, die bei der Bildung innig in die Gelstruktur eingebaut werden, z. B. durch Cogelieren von Kieselgel mit einem oder mehreren anderen gelbildenden anorganischen Oxidmaterialien und (2) jenen Materialien, die mit Kieselgelteilchen vor dem Mahlen oder nach dem Mahlen in Aufschlämmsform unmittelbar vor dem Sprühtrocknen gemischt werden. In die erstere Kategorie einschließbare Materialien sind somit Siliciumdioxid-Aluminiumoxid-, Siliciumdioxid-Titandioxid-, Siliciumdioxid-Titandioxid-Aluminiumoxid- und Siliciumdioxid-Aluminiumphosphat-Cogele.

[0048] In der letzteren Kategorie schließen Komponenten, die in geringen Anteilen mit den Kieselhydrogelteilchen vor dem Mahlen und/oder unmittelbar vor dem Sprühtrocknen vermischt werden können, jene ein, die getrennt aus anorganischen Oxiden hergestellt sind, wie Magnesiumoxide, Titanoxid, Thoriumoxid und Oxide der Gruppen IIA und VIA, sowie andere teilchenförmige Bestandteile einschließlich Tonen.

[0049] Andere teilchenförmige Bestandteile, die vorhanden sein können, schließen jene Bestandteile mit katalytischen Eigenschaften ein, die durch Wasser, Sprühtrocknen oder Calcinierung nicht nachteilig beeinflusst werden, wie geteilte Oxide (divided oxides) oder chemische Verbindungen, wobei jedoch zu beachten ist, dass diese Bestandteile in dem Agglomerierungsverfahren keine Rolle spielen. Es ist in ähnlicher Weise möglich, Pulver oder Teilchen anderer Bestandteile zu den Kieselhydrogelteilchen zu geben, um dem erhaltenen Träger zusätzliche Eigenschaften zu verleihen. Zusätzlich zu diesen Pulvern oder Teilchenmaterialien mit katalytischen Eigenschaften können Materialien zugegeben werden, die Absorbenseigenschaften besitzen, wie synthetische Zeolithe.

[0050] Es können somit komplexe Katalysatorträger erhalten werden, bei denen amorphes Kieselgel kristallisierbare Elemente und dergleichen enthält. Der versierte Fachmann wird erkennen, dass die Mengen dieser zusätzlichen Komponenten begrenzt werden müssen, um eine Gefährdung der hier beschriebenen erwünschten Agglomerateigenschaften zu verhindern.

[0051] Es können auch Bestandteile zu dem anorganischen Oxid gegeben werden, die nach Sprühtrocknen eliminiert werden können, um die Porosität auf einen gewünschten Bereich einzustellen, solche Mittel wie Schwefel, Graphit, Holzkohle und dergleichen sind für diesen Zweck besonders brauchbar.

[0052] Wenn Nicht-Kieselgelkomponenten mit Kieselgel verwendet werden können, können sie zu der sprühzutrocknenden Aufschlämmung gegeben werden. Es ist jedoch bevorzugt, dass sie in dem Kieselgel während oder vor dem Mahlen vorliegen, wie nachfolgend beschrieben ist, da sie die gewünschte Agglomeratmorphologie nach dem Sprühtrocknen mit geringerer Wahrscheinlichkeit stören, wenn sie auch dem Mahlen unterworfen werden.

[0053] In Anbetracht des Obigen soll der Begriff "Kieselgel" bei der Beschreibung der Verfahrensstufen bis zu und einschließlich Sprühtrocknen das optionale Zufügen der genannten Nicht-Kieselgelbestandteile einschließen, die in dem Katalysatorträger vorhanden sein dürfen.

[0054] Das anorganische Oxid/die anorganischen Oxide, z. B. Kieselgel, das bzw. die nach der Wasserwäsche resultieren, liegen in der Regel als Klümpchen mit einem durchschnittlichen Durchmesser von etwa 1/4 Zoll (0,65 cm) vor.

[0055] Damit das anorganische Oxid/die anorganischen Oxide zum Sprühtrocknen geeignet wird bzw. werden, werden zwei sequentielle Mahlverfahren verwendet. Das Ziel der sequentiellen Mahlverfahren liegt darin, dass das sprühzutrocknende anorganische Oxid/die sprühzutrocknenden anorganischen Oxide mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von allgemein etwa 2 bis etwa 10 (z. B. 3 bis etwa 7), vorzugsweise etwa 4 bis etwa 9 und am meisten bevorzugt etwa 4 bis etwa 7 µm geliefert werden. Das Mahlverfahren verleiht den Teilchen in der sprühzutrocknenden Aufschlämmung wünschenswerterweise eine Teilchengrößenverteilungsspanne von typischerweise 0,5 bis 3,0 und vorzugsweise 0,5 bis 2,0. Die Teilchengrößenverteilungsspanne wird gemäß der folgenden Gleichung ermittelt.

$$\text{Verteilungsspanne} = \frac{D_{90} - D_{10}}{D_{50}} \quad \text{Gleichung 1}$$

wobei D_{10} , D_{50} und D_{90} für das 10., 50. beziehungsweise 90. Perzentil der Teilchengrößen- (Durchmesser)-Verteilung stehen, d. h. ein D_{90} von 100 µm bedeutet, dass 90 Vol.% der Teilchen Durchmesser kleiner als oder gleich 100 µm haben. Das Mahlen wird besonders bevorzugt durchgeführt, um den sprühzutrocknenden anorganischen Oxiden in der Aufschlämmung eine Teilchengrößenverteilung zu verleihen, so dass ihr Kolloidgehalt typischerweise etwa 2 bis etwa 15 (z. B. 4 bis etwa 10), vorzugsweise etwa 3 bis etwa 15 und am meisten bevorzugt etwa 4 bis etwa 15 Gew.-% des anorganischen Oxids beträgt.

[0056] Es ist beobachtet worden, dass Trocknen von anorganischem Oxid Ausgangsmaterial während des Trockenmahlens und anschließendes Verwenden des trockengemahlten Produkts zum Nassmahlen dazu neigt, einen niedrigeren Kolloidgehalt zu produzieren, verglichen mit dem Mischen eines getrennt hergestellten trockengemahlten Produkts und eines getrennt hergestellten nassgemahlten Produkts. Der Grund für dieses Phänomen ist nicht vollständig bekannt. Es hat sich jedoch herausgestellt, dass ausreichend Kolloidgehalt produziert wird, um das Agglomerat in gewünschter Weise zusammenzubinden.

[0057] Der Kolloidgehalt der sprühzutrocknenden Aufschlämmung wird bestimmt, indem die Probe 20 Minuten mit 3600 UpM zentrifugiert wird. Die oben auf dem Teströhrchen verbleibende Flüssigkeit wird dekantiert, gewogen und auf % Feststoffe analysiert. Diese Materialmenge, geteilt durch die gesamten vorhandenen Feststoffe (sowohl teilchenförmig als auch kolloidal), steht für den Kolloidgehalt der Aufschlämmung. Der Kolloidgehalt besitzt einen Teilchendurchmesser im Kolloidbereich von typischerweise weniger als etwa 1, vorzugsweise weniger als etwa 0,5 und in der Regel etwa 0,4 bis etwa 1 µm.

[0058] Alle hier beschriebenen Teilchengrößen- und Teilchengrößenverteilungsmessungen werden mit einer Mastersizer-Vorrichtung von Malvern bestimmt, die mit dem Prinzip der Laserlichtbeugung arbeitet und allen bekannt ist, die mit der Technik der Analyse kleiner Teilchen vertraut sind.

[0059] Es ist erwünscht, dass der Kolloidgehalt des Trockenfeststoffgehalts der Aufschlämmung etwa 40 Gew.-% nicht übersteigt, sonst sind die konstituierenden Teilchen des Agglomerats möglicherweise zu eng miteinander verbunden und besitzen nicht den gewünschten Zwischenhohlraum.

[0060] Obwohl die Anwesenheit von mindestens etwas Kolloidgehalt der Aufschlämmung erwünscht ist, ist umgekehrt gefunden worden, dass eine Aufschlämmung, die einen Kolloidgehalt von praktisch Null hat, sprühgetrocknet werden kann und die resultierenden Agglomerate noch ausreichend physikalische Integrität besitzen, so dass sie als Träger für einen Polymerisationskatalysator verwendet werden können. Unter solchen Bedingungen und vom praktischen Standpunkt ist es jedoch erwünscht, dass sich die durchschnittliche Teilchen-

größe des nassgemahlenden Oxids in Richtung des unteren Endes des Bereichs von 2 bis 10 µm befindet, z. B. zwischen etwa 2 und etwa 5 µm. Indem die durchschnittliche Teilchengröße des gemahlenden Oxids auf diese Weise eingestellt wird, erhöht man die Wahrscheinlichkeit, dass die während des Sprühtrocknens auf die konstituierenden Teilchen ausgeübten Druckkräfte ausreichend hoch sind, damit sie (wenn auch lose) sogar in Abwesenheit von Kolloidteilchen aneinander haften.

[0061] Das Mahlverfahren, von dem gefunden wurde, dass es die beschriebenen Eigenschaften sowie die gewünschte Morphologie verleiht, beinhaltet ein Trockenmahlverfahren, gefolgt von einem Nassmahlverfahren.

[0062] Ein Trockenmahlverfahren ist durch das wesentliche Fehlen der Anwesenheit von frei fließender Flüssigkeit gekennzeichnet, z. B. Wasser oder Lösungsmittel. Obwohl das am Ende vorhandene, trockengemahlene Material somit etwas adsorbierte Feuchtigkeit enthalten kann, ist es im Wesentlichen in Pulverform, nicht eine Suspension oder Lösung von Teilchen in Flüssigkeit.

[0063] Das genannte Trockenmahlen nimmt in der Regel teilchenförmiges anorganisches Oxid und vermindert seine Größe entweder durch mechanische Einwirkung, Aufprall auf eine Metalloberfläche oder Kollision mit anderen Teilchen nach Mitreißen in einen Hochgeschwindigkeitsluftstrom.

[0064] Ein Nassmahlverfahren ist durch die Anwesenheit von Flüssigkeit, z. B. Wasser, während des Mahlverfahrens gekennzeichnet. Nassmahlen wird somit in der Regel mit einer Aufschlämmung der anorganischen Oxidteilchen mit einem Feststoffgehalt von typischerweise etwa 15 bis etwa 25 Gew.-% durchgeführt, bezogen auf das Aufschlämmungsgewicht.

[0065] Beim Nassmahlen wird spezieller das anorganische Oxid in einem Medium (üblicherweise Wasser) aufgeschlämmt und die Mischung dann intensiver mechanischer Einwirkung unterworfen, wie durch die Hochgeschwindigkeitsmetallklingen einer Hammermühle oder rasch durchwirbelnden Medien einer Sandmühle. Nassmahlen verringert die Teilchengröße und produziert auch kolloidales Siliciumdioxid.

[0066] Das anorganische Oxid (in der Regel noch feucht vom Waschen) wird demnach dann einem sequentiellen Mahlvorgang wie nachfolgend beschrieben unterzogen, um es zum Sprühtrocknen vorzubereiten.

[0067] Bei dem Trockenmahlverfahren wird das anorganische Oxid in ausreichender Weise gemahlen, um seine durchschnittliche Teilchengröße auf typischerweise etwa 3 bis etwa 12, vorzugsweise etwa 3 bis etwa 10 und am meisten bevorzugt etwa 3 bis etwa 7 µm zu vermindern und seinen Feuchtigkeitsgehalt auf typischerweise weniger als etwa 50, vorzugsweise weniger als etwa 25 und am meisten bevorzugt weniger als etwa 15 Gewichtsprozent zu vermindern. Um die Zielwerte der Teilchengröße beim Trockenmahlen bei den höheren Feuchtigkeitsgehalten zu erreichen, ist es eventuell erforderlich, Trockenmahlen durchzuführen, während die Teilchen gefroren sind.

[0068] Das Trockenmahlen wird auch durchgeführt, um vorzugsweise eine Teilchengrößenverteilung zu verleihen, so dass die Verteilungsspanne typischerweise etwa 0,5 bis etwa 3,0, vorzugsweise etwa 0,5 bis etwa 2,0 und am meisten bevorzugt etwa 0,7 bis etwa 1,3 ist.

[0069] Das resultierende trockengemahlene Material liegt somit in Form von Pulver vor, bevor es zum Nassmahlen aufgeschlämmt wird.

[0070] Das Trockenmahlen wird vorzugsweise in einer Mühle durchgeführt, die das anorganische Oxid während des Mahlens schnelltrocknen kann. Schnelltrocknen ist ein industrielles Standardverfahren, bei dem das zu trocknende Material rasch in eine Heißluftkammer dispergiert und einem Luftstrom von 370-375°C ausgesetzt wird. Die Rate der Luft- und Materialeingabe sind so ausgewogen, dass die Temperatur der herauskommenden Luft und des darin mitgerissenen Materials allgemein 121-176°C beträgt. Das gesamte Trocknungsverfahren findet üblicherweise in weniger als 10 Sekunden statt, wodurch der Feuchtigkeitsgehalt auf weniger als etwa 10% herabgesetzt wird. Alternativ kann das anorganische Oxid getrennt in einem Schnelltrockner auf den beschriebenen Feuchtigkeitsgehalt schnellgetrocknet und danach in eine Trockenmühle gegeben und gemahlen werden. Zu geeigneten Trockenmühlen gehören eine ABB Raymond™ Feinprallmühle oder eine AL-JET™ Fluidenergiemühle. Es können auch Kugelmühlen verwendet werden. Zu geeigneten Schnelltrocknern gehört ein Bowen™ Schnelltrockner. Andere ähnliche Geräte sind in der chemischen Verarbeitungsindustrie wohl bekannt.

[0071] Schnelltrocknen wird in der Regel bewirkt, indem das anorganische Oxid Temperatur- und Druckbedingungen ausgesetzt wird, die ausreichen, um seinen Feuchtigkeitsgehalt über einen Zeitraum von typischerweise weniger als etwa 60, vorzugsweise weniger als etwa 30 und am meisten bevorzugt weniger als etwa 5 Sekunden auf Niveaus wie oben beschrieben zu reduzieren.

[0072] Trockenmahlen produziert in der Regel kein kolloidales Siliciumdioxid.

[0073] Bei dem Nassmahlverfahren wird das zuvor trockengemahlene anorganische Oxid einem in der Technik wohl bekannten Mahlverfahren ausgesetzt, das ausreicht, um Aufschlammungen mit den oben angegebenen Teilchengrößen zu produzieren. Dies führt zu einer weiteren Herabsetzung der durchschnittlichen Teilchengröße, die anfangs durch das Trockenmahlverfahren verliehen wurde. Zu geeigneten Mühlen gehören Hammermühlen, Feinprallmühlen (wobei die Teilchengrößenreduktion/-einstellung durch Aufprall von Metallklingen auf das Oxid und Zurückhalten auf einem geeignet bemessenen Sieb erreicht wird) und Sandmühlen (wo die Teilchengrößeneinstellung/-reduktion durch Kontakt des Oxids mit harten Medien wie Sand oder Zirkoniumdioxidperlen erreicht wird).

[0074] Die kolloidalen Teilchen in dem nassgemahlenden Material sind die Hauptquelle des Kolloidgehalts der wie oben beschrieben sprühzutrocknenden Aufschlammung und wirken vermutlich beim Sprühtrocknen als Bindemittel.

[0075] Nach Beendigung des sequentiellen Trocken- und Nassmahls, um die angestrebte durchschnittliche Teilchengröße und vorzugsweise die Teilchengrößenverteilungsspanne zu verleihen, liegt das anorganische Oxid bereits in Form einer Aufschlammung vor. Die resultierende nassgemahlene Aufschlammung kann somit filtriert und der Feststoffanteil gewaschen und danach erneut aufgeschlämmt werden, oder der Feststoffanteil und/oder der pH-Wert der Aufschlammung vom Nassmahlen kann bzw. können einfach eingestellt werden, um deren Zielwerte zum Sprühtrocknen zu erreichen. Das bevorzugte flüssige Aufschlammungsmedium zum Sprühtrocknen ist wässrig, in der Regel mehr als 75, vorzugsweise mehr als 80 und am meisten bevorzugt mehr als 95 Gew.-% Wasser (z. B. vollständig Wasser).

[0076] Das Sprühtrocknen wird insgesamt unter ausreichenden Bedingungen durchgeführt, um agglomerierte Katalysatorträgerteilchen mit einer speziellen Morphologie, durchschnittlichen Teilchengröße, Oberfläche und einem speziellen AQI herzustellen.

[0077] Bei der Bereitstellung der sprühzutrocknenden Aufschlammung sind der pH-Wert und der Feststoffgehalt der Aufschlammung die Eigenschaften, die den größten Einfluss auf die angestrebten Eigenschaften des sprühgetrockneten Produkts haben. Der spezielle ausgewählte pH-Wert und der spezielle ausgewählte Feststoffgehalt hängen von dem Mahlverlauf ab, dem das anorganische Oxid unterworfen worden ist.

[0078] Die hier zuvor beschriebenen doppelten sequentiellen Mahlverfahren ermöglichen einem die Einstellung der Morphologie des sprühgetrockneten Produkts, um eine spezielle Agglomeratform, Oberflächenstruktur und einen speziellen Zwischenhohlraum zu verleihen.

[0079] Das sprühgetrocknete Produkt ist spezieller dadurch gekennzeichnet, dass typischerweise mindestens 80, vorzugsweise mindestens 90 und am meisten bevorzugt mindestens 95 Vol.% der Fraktion der Trägeragglomeratteilchen, die kleiner als das D_{90} der gesamten Agglomeratteilchengrößenverteilung sind, mikrokugelige Form (d. h. Morphologie) besitzen. Die Bewertung der mikrokugeligen Morphologie wird mit jener Fraktion der Teilchengrößenverteilung der Trägeragglomerate durchgeführt, die kleiner als D_{90} ist, um Störung der Ergebnisse durch wenige große Teilchenklumpen zu vermeiden, die wegen ihres großen Volumens eine nicht-repräsentative Probe des Agglomeratvolumens darstellen würden. Der Begriff "Agglomerat" bezieht sich auf ein Produkt, das Teilchen kombiniert, die durch eine Vielfalt physikalisch-chemischer Kräfte zusammengehalten werden. Der Begriff "kugelig" bedeutet hier kleine Teilchen mit allgemein gerundeter, aber nicht notwendigerweise Kugelform. Dieser Begriff dient zur Unterscheidung von unregelmäßig gezackten Klumpen und blatt- oder stabartigen Anordnungen. "Kugelig" soll auch mehrblättrige Anordnungen einschließen, bei denen die Blätter auch allgemein gerundet sind, obwohl mehrblättrige Strukturen ungewöhnlich sind, wenn das Agglomerat wie hier beschrieben hergestellt wird.

[0080] Jede Mikrokugel ist somit aus mehreren angrenzenden, nicht-kolloidalen, konstituierenden Primärteilchen zusammengesetzt, die wie oben im Zusammenhang mit der Beschreibung der Aufschlammungsherstellung beschrieben bemessen sind, vorzugsweise zusammengefügt und an ihren Kontaktpunkten durch vermutlich Abfallmaterial verbunden sind, welches von dem Kolloidsegment des nassgemahlenden Materials stammt,

das in den Aufschlammungsfeststoffen vorhanden ist, die sprühgetrocknet werden.

[0081] Das Sprühtrocknen wird zudem so gesteuert, um den Agglomeratteilchen ein raues, schuppiges Erscheinungsbild zu verleihen. Das raue schuppige Erscheinungsbild ist vermutlich mindestens teilweise auf Zwischenhohlräume innerhalb des Agglomerats zurückzuführen, die an der Oberfläche des Teilchens beginnen und die Haut des Agglomerats als Kanäle penetrieren, die in das Innere des Agglomerats hineinreichen. Die Zwischenhohlräume sind die Kanäle, die durch lose gepackte, konstituierende Primärteilchen und, wenn vorhanden, Sekundärkolloidteilchenbestandteile gebildet sind, die das Agglomerat vor der Verwendung als Polymerisationskatalysator zusammenhalten, aber nicht zahlreich genug sind, um die Hohlräume zu füllen.

[0082] Der Zwischenhohlraum zwischen den konstituierenden Teilchen kann durch den Prozentsatz des Zwischenhohlraums (IVS) quantifiziert werden. Der erfindungsgemäß verwendete prozentuale IVS wird aus Elektronenmikroskopaufnahmen von Querschnitten von Trägerteilchen gemäß der folgenden Gleichung bestimmt

$$\%IVS = \left[1 - \left(\frac{\text{Fläche des festen Trägers}}{\text{Gesamtfläche des festen Trägers}} \right) \right] \times 100$$

Gleichung 2

wobei die "Fläche des festen Trägers" die Fläche der Teilchen wiedergibt, die in dessen Querschnittansicht durch festen Träger in Anspruch genommen werden, und "Gesamtfläche des festen Trägers" die Fläche ist, die durch feste Trägerteilchen einschließlich Zwischenhohlraum beansprucht wird.

[0083] Die zur IVS-Bestimmung verwendeten Bilder werden unter Verwendung rückgestreuter Elektronen erfasst.

[0084] Spezieller werden Proben hergestellt, indem mehrere Teilchen aus jeder Präparation in Epoxyharz eingefasst werden. Nachdem das Epoxyharz gehärtet ist, werden die eingefassten Probenblöcke gemahlen und poliert, bis die innere Matrix mehrerer Teilchen in beiden Proben freiliegt und eine 1,0 µm glatte Oberfläche besitzt. Die Oberfläche der polierten Probe wird dann mit einer dünnen Beschichtung (~ 50 Å dick) aus Kohlenstoff beschichtet, um eine leitfähige Oberfläche für den Elektronenstrahl zu liefern. Von mehreren Teilchen in jeder Probe werden dann mit einem Cameca SX50 Elektronensondenmikroanalysegerät (EPMA) unter Verwendung eines Strahlstroms von 20 nm mit einer 25 kV Beschleunigungsspannung rückgestreute Elektronenbilder (BSE) erhalten. Die BSE-Bilder werden direkt unter Verwendung von Princeton Gamma Tech (PGT) Bildspeicherungssoftware auf der Platte gespeichert und mit einem PGT Bildanalysator in Binärbilder umgewandelt, wobei die Fläche des festen Trägers und die Gesamtfläche des festen Trägers für mehrere unterschiedliche Teilchen in der Probe bestimmt und die Ergebnisse gemittelt werden.

[0085] Die durchschnittliche IVS der erfindungsgemäßen Agglomeratteilchen kann typischerweise von etwa 15 bis etwa 40, vorzugsweise etwa 20 bis etwa 35 und am meisten bevorzugt etwa 20 bis etwa 30% (z. B. 25%) variieren.

[0086] Ohne sich auf irgendeine spezielle Theorie festlegen zu wollen, wird angenommen, dass nicht nur Innenhohlraum erwünscht ist, sondern dieser auch, vorzugsweise oft, in die Oberfläche der Mikrokugel penetrieren soll, um das Eindringen der Katalysatorspezies in das Innere des Agglomerats während der Imprägnierung zu erleichtern. Solche Oberflächenpenetrationen oder Kanäle betragen durchschnittlich typischerweise mindestens 10, vorzugsweise mindestens etwa 25 und am meisten bevorzugt mindestens etwa 30 auf jenem Teil der Oberfläche des Agglomeratteilchens, die in einer Elektronenmikroskopaufnahme in 1500 x Vergrößerung sichtbar sind, und können im Bereich von typischerweise etwa 10 bis etwa 50, vorzugsweise etwa 20 bis etwa 50 und am meisten bevorzugt etwa 25 bis etwa 50 liegen.

[0087] Ein weiterer Weg zur Charakterisierung des Innenhohlraums der erfindungsgemäßen Agglomerate ist, dass er vorzugsweise von im Wesentlichen einheitlicher Größe und Verteilung innerhalb des Agglomerats ist. Insbesondere Mikrokugeln mit einer leeren Mitte ebenso wie relativ große asymmetrische Bereiche des Hohlraums innerhalb der Mikrokugel sind unerwünscht. Dies kommt durch die Tatsache, dass der erwünschte Hohlraum vermutlich auf untereinander verbundene Zwischenräume zwischen den primär konstituierenden Teilchen der Mikrokugel zurückzuführen ist. Da das erfindungsgemäße Verfahren konstituierende Teilchen mit einer engen Teilchengrößenverteilung produziert (was zu gleichförmigerer Verteilung solcher Teilchen innerhalb des Agglomerats führt) und die kolloidalen Bindemittelteilchen, falls vorhanden, in begrenzten Mengen vorhanden sind, um Verstopfen dieser Zwischenräume zu vermeiden, sind die durch solche Subteilchen produzierten

Hohlräume wünschenswerterweise auch gleichförmig über die gleichförmig verteilten konstituierenden Teilchen verteilt. Kurz gesagt, je gleichförmiger die Verteilung der konstituierenden Teilchen innerhalb des Agglomerats ist, um so gleichförmiger ist die Verteilung der Hohlräume über solche Teilchen, die eine im Wesentlichen ähnliche Größe haben. Ohne sich auf irgendeine spezielle Theorie festlegen zu wollen, wird angenommen, dass die Gleichförmigkeit der Hohlraumgröße und -verteilung die Gleichförmigkeit des Abscheidens der Katalysatorspezies innerhalb des Agglomerats bei der Imprägnierung beeinflussen.

[0088] Die Charakterisierung der beschriebenen Aspekte des Hohlraums, nämlich (1) Penetrationsgrad in die Oberfläche und (2) Gleichförmigkeitsgrad von Größe und Verteilung des Hohlraums innerhalb des Agglomeratteilchens, lässt sich schwer auf quantitativer objektiver Basis ausdrücken.

[0089] Wenn man jedoch eine Querschnittansicht der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren produzierten Teilchen betrachtet, ist jede diskrete zweidimensionale Abbildung des Hohlraums wünschenswerterweise von ähnlichem Durchmesser wie die Subteilchen, die daran angrenzen, und diese Räume sind wünschenswerterweise relativ gleichmäßig verteilt und von relativ gleichförmiger Größe. In ähnlicher Weise sind auf der Oberfläche des Agglomeratteilchens wünschenswerterweise mehrere Löcher oder Kanäle vorhanden. Die Anwesenheit dieser Oberflächenlöcher oder Kanäle führt zu dem schuppigen Erscheinungsbild der Agglomeratteilchen.

[0090] Mit im Wesentlichen gleichförmiger Größe des Zwischenhohlraums ist daher gemeint, dass der Durchmesser der Hohlräume, beobachtet in Querschnittansicht der Agglomerate unter einem Rasterelektronenmikroskop mit 1500-facher Vergrößerung, innerhalb von $\pm 25\%$, vorzugsweise innerhalb von $\pm 20\%$, am meisten bevorzugt $\pm 15\%$ des Durchmessers der konstituierenden Teilchenquerschnitte liegen, die an die Hohlräume angrenzen, und mit im Wesentlichen gleichförmiger Verteilung der Hohlräume ist gemeint, dass sich die Frequenz der zweidimensionalen Räume in derselben Elektronenmikroskopaufnahme der Frequenz der konstituierenden Teilchen innerhalb von $\pm 25\%$, vorzugsweise innerhalb von $\pm 20\%$, am meisten bevorzugt $\pm 15\%$ annähert.

[0091] Die Teilchengröße und Teilchengrößenverteilung, die den Agglomeratteilchen verliehen werden sollen, werden durch den Typ der Polymerisationsreaktion diktiert und kontrolliert, in der der am Ende vorhandene Trägerkatalysator verwendet wird. Ein Lösungspolymerisationsverfahren kann beispielsweise in der Regel durchschnittlich eine durchschnittliche Teilchengröße von etwa 4 bis etwa 10 μm verwenden; ein Aufschlammungspolymerisationsverfahren in einem kontinuierlichen gerührten Tankreaktor (CSTR) etwa 8 bis etwa 25 μm , ein Schleifen-Aufschlammungspolymerisationsverfahren etwa 10 bis etwa 150 μm und ein Gasphasenpolymerisationsverfahren etwa 20 bis etwa 120 μm . Jeder Polymerhersteller hat zudem seine eigenen Präferenzen auf Grundlage der speziellen Reaktorkonfiguration.

[0092] Nachdem die gewünschte durchschnittliche Teilchengröße für die Agglomerate bezogen auf das angestrebte Polymerisationsverfahren bestimmt worden ist, ist die Teilchengrößenverteilung erwünschterweise so, dass die Verteilungsspanne typischerweise etwa 0,5 bis etwa 4, vorzugsweise etwa 0,5 bis etwa 3 und am meisten bevorzugt etwa 0,5 bis etwa 2 ist.

[0093] Verallgemeinert liegt daher die durchschnittliche Teilchengröße der Agglomerate im Bereich von in der Regel etwa 4 bis etwa 250 (z. B. etwa 8 bis etwa 25) und vorzugsweise etwa 10 bis etwa 150 (z. B. etwa 20 bis etwa 120) μm .

[0094] Die Schüttdichte der Agglomerate liegt im Bereich von typischerweise etwa 0,1 bis etwa 0,35 g/cm^3 (z. B. etwa 0,16 bis etwa 0,27 g/cm^3).

[0095] Die Oberfläche der Agglomerate wird auf einen Bereich von typischerweise etwa 1 bis etwa 1000, vorzugsweise etwa 150 bis etwa 800 m^2/g eingestellt.

[0096] Die konstituierenden Primärteilchen der Trägeragglomerate werden so eingestellt, dass sie eine durchschnittliche Teilchengröße und Teilchengrößenverteilung innerhalb der Bereiche besitzen, die für die anorganischen Oxidteilchen in der zum Sprühtrocknen verwendeten Aufschlammung spezifiziert sind, von der sie abgeleitet sind.

[0097] Die Begriffe "Oberfläche" und "Porenvolumen" beziehen sich hier auf die spezifische Oberfläche und das Porenvolumen, die durch Stickstoffadsorption unter Verwendung der BET-Technik bestimmt sind, wie sie von S. Brunauer, P. Emmett und E. Teller im Journal of the American Chemical Society, 60, Seiten 209-319

(1939) beschrieben wurde.

[0098] Die Schüttdichte wird gemessen, indem rasch (in 10 Sekunden) das Probenpulver in einen skalierten Zylinder überführt wird, der überfließt, wenn genau 100 cm³ erreicht sind. An diesem Punkt wird kein weiteres Pulver zugefügt. Die Geschwindigkeit der Pulverzugabe verhindert Absetzen innerhalb des Zylinders. Das Gewicht des Pulvers wird durch 100 cm³ geteilt, um die Dichte zu ergeben.

[0099] Die Zerbrechlichkeit der Trägeragglomerate wird durch den Abriebqualitätsindex (AQI) bestimmt, wie er in der folgenden Gleichung definiert ist:

$$AQI = Z - Y$$

Gleichung 3

worin: (a) bei einer Agglomeratprobe, die (vor Klassieren oder Bewegen) mindestens 20 Gew.-% Agglomeratteilchen mit einer Teilchengröße zwischen 30 und 100 µm enthält, Y der Prozentsatz der Teilchen mit einer Teilchengröße kleiner als 16 µm in einer Ausgangsprobe (d. h. vor dem Bewegen) ist, die durch Sieben klassiert ist, so dass sie Agglomeratteilchen mit einer durchschnittlichen Teilchengröße zwischen 30 und 100 µm enthält, und Z der Prozentsatz der Teilchen in derselben klassierten Ausgangsprobe mit einer Teilchengröße kleiner als 16 µm nach dem Bewegen ist, und (b) bei Agglomeratproben, die nicht unter (a) fallen, Y der Prozentsatz der Teilchen mit einer Teilchengröße kleiner als X vor dem Bewegen ist, und Z der Prozentsatz der Teilchen kleiner als X nach dem Bewegen ist, wobei X die Teilchengröße des 10. Perzentils der Teilchengrößenverteilungskurve der Probe vor dem Bewegen ist. Das Bewegen wird durch Zufuhr eines tangentialen Luftstroms mit einer Rate von 9 Litern pro Minute durch eine Öffnung mit einem Durchmesser von 0,06 ± 0,005 Zoll (0,152 ± 0,013 cm) für dreißig Minuten erzeugt. Das Bewegen wird unter Bedingungen von 60% relativer Feuchtigkeit und einer Temperatur von 25°C durchgeführt.

[0100] Der AQI misst die Beständigkeit des Teilchens gegen Abrieb, indem die Menge der Feinteilchen (z. B. < 16 µm) gemessen wird, die durch Zirkulieren des Materials in einer Strahlschale erzeugt wird. Der Feinteilchengehalt in dem ursprünglichen Pulver wird mittels Malvern wie oben beschrieben gemessen.

[0101] In [Fig. 1](#) hält der Durchfluss-Temperatur-Feuchtigkeitsregler **1**, nachdem eine 5 g Probe (zuvor auf Teilchengrößenverteilung analysiert) in Kammer **6** gegeben worden ist, die Luft in Zufuhrleitung **2** auf einer Temperatur von 25°C und einer relativen Feuchtigkeit von 60%. Die Luft in Zufuhrleitung **2** wird durch Massendurchflussregler **3** geleitet, der die Einbringungsrate der Luft in den Boden der Wolframcarbidstrahlschale **5** durch Leitung **4**, die mit einer 0,0625 Zoll (0,159 cm) Öffnung endet, auf einer Durchflussrate von 9 Litern pro Minute hält. Die Luft tritt tangential zu der Schwerkraftzufuhr der Teilchen in Kammer **6** (im Bereich von 1 bis 12 Zoll (2,54 bis 30,48 cm) im Innendurchmesser, 9 Zoll (22,86 cm) in der Höhe) in Schale **5** ein und führt dazu, dass die Teilchen in Kammer **6** rotieren. Die injizierte Luft gelangt durch Kammer **6** aufwärts und durch Abgasentlüftung **7** heraus, die mit einem Whatman Nr. 2810432 Fingerhutrohr bedeckt ist, um Teilchen zurückzuhalten, die ansonsten ausgestoßen werden könnten. Die Luftinjektion wird 30 Minuten kontinuierlich durchgeführt, nach dieser Zeit wird die Probe zur Analyse der Teilchengrößenverteilung wie zuvor beschrieben aufgefangen. Die Probe wird gewogen, um sicherzustellen, dass alles, einschließlich jeglicher in dem Fingerhutrohr gefangenen Teilchen, aufgefangen worden ist. Besondere Aufmerksamkeit sollte darauf gerichtet werden, dass gewährleistet ist, dass keine Teilchen an den Seiten der Kammerwände festhängen, z. B. durch statische Elektrizität. Der AQI wird dann wie in der obigen Gleichung beschrieben bestimmt.

[0102] Je niedriger der AQI ist, um so weniger zerbrechlich ist der Träger, und anders herum.

[0103] Es ist demnach gefunden worden, dass das Sprühtrocknen gesteuert werden muss, um dem Katalysatorträger beim Sprühtrocknen einen AQI von typischerweise 10 bis 65 (z. B. 20 bis 65), vorzugsweise mindestens 30 (z. B. mindestens 40), am meisten bevorzugt mindestens 50 (z. B. mindestens 60), vorzugsweise 30 bis 65 und am meisten bevorzugt 40 bis 65 (z. B. 50 bis 65) zu verleihen.

[0104] Wenn der AQI zu niedrig ist, fragmentieren die Agglomeratteilchen nicht leicht und behindern die Polymerisation, was zu Katalysatoren mit niedrigerer Aktivität führt. Vom praktischen Aspekt her ist die Beurteilung schwierig, was der maximal zulässige AQI sein sollte, da die obere Grenze dadurch festgelegt wird, mit welcher Behutsamkeit die Agglomerate gehandhabt werden sollen. Solange in erster Linie ein Agglomerat gebildet wird, gibt es daher keine echte funktionale Obergrenze des AQIs.

[0105] Um dem Agglomerat die oben beschriebenen erwünschten Zieleigenschaften zu verleihen, ist es wichtig, die Sprühtrocknungsbedingungen und insbesondere den pH-Wert der sprühzutrocknenden wässrigen Auf-

schlammung sowie ihren Trockenfeststoffgehalt zu steuern. Mit "Trockenfeststoffgehalt" ist hier das Gewicht der Feststoffe in der Aufschlammung gemeint, nachdem diese Feststoffe 3 Stunden bei 175°C und danach 1 Stunde bei 955°C getrocknet worden sind. Der Trockenfeststoffgehalt wird also zur Quantifizierung des Gewichts der festen Bestandteile verwendet, die in der Aufschlammung vorliegen, und vermeidet das Einschließen von adsorbiertem Wasser in dieses Gewicht.

[0106] Es hat sich zum Erhalt des gewünschten AQI herausgestellt, dass der pH-Wert der Aufschlammung umgekehrt proportional zu dem AQI ist, d. h. das Erhöhen des pH-Werts führt allgemein zu Abnahmen des AQI und umgekehrt, und dass der Trockenfeststoffgehalt der Aufschlammung umgekehrt proportional zu dem AQI ist, d. h. Erhöhungen des Trockenfeststoffgehalts führen allgemein zu Abnahmen des AQI und anders herum.

[0107] Der pH-Wert der Aufschlammung wird typischerweise auf etwa 5 bis etwa 9 (z. B. 6 bis 9), vorzugsweise etwa 7,5 bis etwa 8,5 gesteuert oder eingestellt, und der Trockenfeststoffgehalt wird auf typischerweise etwa 10 bis etwa 25, vorzugsweise etwa 14 bis etwa 20 und am meisten bevorzugt etwa 15 bis etwa 18 (z. B. 15) Gew.-% gesteuert oder eingestellt, bezogen auf das Gewicht der Aufschlammung und das Trockengewicht des Gels.

[0108] Die Einstellung der restlichen Variablen bei dem Sprühtrocknungsverfahren, wie Viskosität und Temperatur des Einsatzmaterials, Oberflächenspannung des Einsatzmaterials, Zufuhrate, Auswahl und Betrieb des Zerstäubers (vorzugsweise wird ein Luftzerstäuber verwendet, und vorzugsweise ohne Verwendung einer Druckdüse), zugeführte Zerstäubungsenergie, die Weise des Kontaktierens von Luft und Spray und die Trocknungsrate liegen innerhalb des Wissens des Fachmanns in Hinsicht auf die Zieleigenschaften, die dem durch das Sprühtrocknen produzierten Produkt verliehen werden sollen. (Siehe beispielsweise US-A-4 131 452).

[0109] Die Produktabtrennung von der Trocknungsluft erfolgt nach Beendigung der Sprühtrocknungsstufe, wenn das getrocknete Produkt in der Luft suspendiert bleibt. Es kann jedes zweckmäßige Auffangverfahren verwendet werden, wie Entfernung von der Basis des Sprühtrockners durch Verwendung von Trenngeräten.

[0110] Der Katalysatorträger wird in Abhängigkeit von dem auf den Träger aufzubringenden Katalysatortyp calciniert. Bestimmte Katalysatortypen, die durch Wasser beeinflusst werden, wie Ziegler-Natta-Katalysatoren, Metallocenkatalysatoren, Chromocen- und Silylchromatkatalsatoren, oder andere organometallische Katalysatoren, die bekanntermaßen Wasserempfindlich sind, erfordern Calcinierung zur Entfernung von jeglicher in dem Träger vorhandener Restfeuchtigkeit.

[0111] Wenn Calcinierung verwendet wird, wird sie in der Regel bei einer ausreichenden Temperatur und für eine ausreichende Zeit durchgeführt, um die gesamten flüchtigen Materialien auf zwischen etwa 0,1 und 8 Gew.-% zu reduzieren, wobei die gesamten flüchtigen Materialien durch Messen des Gewichtsverlusts nach zerstörender Calcinierung der Probe bei 1000°C gemessen werden. Die Calcinierung wird demnach in der Regel durch Erhitzen des Trägers auf Temperaturen von typischerweise 150 bis 850 und vorzugsweise etwa 200 bis etwa 700°C für Zeiträume von typischerweise 1 bis 600 (z. B. 50 bis 600) und vorzugsweise etwa 50 bis etwa 300 Minuten durchgeführt. Die Calcinierungsatmosphäre kann Luft oder Inertgas sein. Die Calcinierung sollte so durchgeführt werden, dass Sintern vermieden wird.

[0112] Weil die erfindungsgemäßen Katalysatorträger zerbrechlich sind, sollte Calcinierung mit Geräten durchgeführt werden, die die Agglomerate wenig beanspruchen, wie Rotationscalcinierer, Festbettöfen oder Öfen mit Mehrfachfeuerung. Es können auch Fließbettdehydratisierer verwendet werden.

[0113] Es ist beobachtet worden, dass der AQI des Trägers sich nach der Calcinierung verringern kann. Solche AQI-Reduktionen können typischerweise von etwa 0 bis etwa 65% des AQI vor der Calcinierung variieren. Wenn der Träger calciniert werden soll, sollten daher die Trocknungsbedingungen so eingestellt werden, dass ein AQI vor der Calcinierung verliehen wird, der ausreichend hoch ist, damit der resultierende AQI nach der Calcinierung auf oder über den zuvor beschriebenen angestrebten AQIs liegt.

[0114] Nach dem Sprühtrocknen werden Trägeragglomerate vorzugsweise vor der Calcinierung klassiert, da die Agglomerate Feuchtigkeit aufnehmen, wenn sie nach der Calcinierung klassiert werden. Dies kann zweckmäßig durch Sieben oder Luftklassieren bewirkt werden, wie in der Technik wohl bekannt ist.

[0115] Die gewählte Teilchengröße und gewählte Teilchengrößenverteilung hängen von dem Katalysatortyp und zu verwendenden Polymerisationsverfahren ab, wie in der Technik wohl bekannt ist.

[0116] Die resultierenden sprühgetrockneten Agglomerate können als Träger für eine weite Vielfalt von Katalysatoren oder Katalysatorkomponenten verwendet werden, einschließlich Ziegler-Natta, Metallocen, Komplexen auf Cr-, Ni- oder Pd-Basis, Katalysatoren, Cokatalysatoren und Aktivatorkomponenten.

[0117] Konventionell wird es so verstanden, dass "Ziegler-Natta"-("ZN")-Katalysatoren Übergangsmetall-(Gruppe IIIB bis VIIB)halogenid-, -alkyl-, -aryl- oder -alkoxyverbindungen und Mischungen davon in Kombination mit Gruppe I bis III-Elementen des Periodensystems umfassen. Ein typisches Beispiel ist TiCl_4 und AlEt_3 . Bevorzugte Ziegler-Natta-Systeme sind jene, die einen Komplex aus Magnesiumchlorid/Titanhalogenid oder Alkoxyverbindungen und Aluminiumalkyl abgeschieden auf den neuen erfindungsgemäßen Trägern verwenden. Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren sind in der Technik bekannt. In erfindungsgemäßen Ziegler-Natta-Katalysatorsystemen können auch Elektronendonoren verwendet werden, und schließen Ester, Ether, Amine, Silane und Alkohole und Mischungen davon ein.

[0118] Wenn die sprühgetrockneten Agglomerate zum Trägern von Ziegler-Natta-Katalysatoren verwendet werden sollen, können, Metalloxid-Kieselgele als zu sprühtrocknendes Material verwendet werden, damit das resultierende Produkt als Quelle für die aktive Katalysatormetallquelle wirken kann, wie Titandioxid enthaltende Kieselcoge.

[0119] "Metallocen"-Katalysatoren bedeuten, wie allgemein bekannt, organometallische Verbindungen mit Übergangsmetall, einschließlich Seltenerdmetallen, in Koordination mit Gliedern von mindestens einem fünfgliedrigen Kohlenstoffring, heterosubstituierten fünfgliedrigen Kohlenstoffring oder einem verbrückten (Ansa)-Liganden, der als zwei cyclische Einheiten definiert ist, die mit den Übergangsmetallen oder Seltenerdmetallen koordinieren können, wobei die ansa-Brücke B Kohlenstoff-, Silicium-, Phosphor-, Schwefel-, Sauerstoff-, Stickstoff-, Germaniumspezies sein kann, wie CH_2CH_2 (Ethylen), Me_2Si (Dimethylsilyl), Ph_2Si (Diphenylsilyl), Me_2C (Isopropyliden), Ph_2P (Diphenylphosphoryl), $\text{Me}_2\text{SiSiMe}_2$ (Tetramethyldisilan) und dergleichen. Bevorzugte Metallocene sind insbesondere Derivate von Cyclopentadien (Cp) einschließlich Cyclopentadienyl, substituierten Cyclopentadienylen, Indenyl, Fluorenyl, Tetrahydroindenyl, Phosphocyclopentadienen, 1-Metallocyclopenta-2,4-dienen, Bis(indenyl)ethan und Mischungen davon. Metallocenkatalysator wird typischerweise durch Kombinieren der aktiven Metallspezies mit Boranen, Boraten oder Aluminoxanverbindungen aktiviert, wie in der Technik wohl bekannt ist.

[0120] Die Übergangsmetallkomponente des Metallocens ist ausgewählt aus den Gruppen IIIB bis Gruppe VIII des Periodensystems und Mischungen davon, vorzugsweise Gruppe IIIB, IVB, VB, VIB und Seltenerdmetallen (d. h. Lanthaniden und Actiniden) und am meisten bevorzugt Titan, Zirkonium, Hafnium, Chrom, Vanadium, Samarium und Neodym. Am meisten bevorzugt hiervon sind Ti, Zr und Hf.

[0121] Es wird auch angenommen, dass die hier beschriebenen Zusammensetzungen und Verfahren zur Verwendung mit Katalysatoren geeignet sind, die Komplexe auf Palladium- und Nickelbasis sind (z. B. Ni, Pd, koordiniert an Diimin (Nicht-Cyclopentadienyl-, stickstoffhaltige Liganden), wie in Brookhart, Johnson und Killian, J. Am. Chem. Soc., 117, 6414 (1995) und der PCT Veröffentlichung Nr. WO-A-96/23010 beschrieben ist, auf deren Offenbarungen hier Bezug genommen wird. Typische Varianten dieser Katalysatoren sind kationisch und können ähnlich wie Metallocene unter Verwendung von Aluminoxan- und Boratcokatalysatoren aktiviert werden.

[0122] Katalysator-, Cokatalysator- und Aktivatorkomponenten auf Basis von Ziegler-Natta, Metallocen und auf Basis von Ni, Pd-Komplex können unter Verwendung einer beliebigen Anzahl bekannter Techniken in und auf die erfindungsgemäßen Träger imprägniert werden. Die in die erfindungsgemäßen Agglomeratträger zu imprägnierenden Katalysatorkomponenten werden typischerweise in organischem Lösungsmittel gelöst oder suspendiert, der Agglomeratträger wird zugefügt und aufgeschlämmt, und gegebenenfalls wird Lösungsmittel eingedampft. Das Eindampfen erfolgt wünschenswerterweise in einem konischen Trockner, der keine hohe Beanspruchung auf die zerbrechlichen Agglomerate ausübt. Es sind viele Varianten dieses Themas möglich, und die spezielle Imprägnierungstechnik hängt von dem speziellen zu verwendenden Katalysatorsystem ab, wie in der Technik wohl bekannt ist.

[0123] Geeignete Kohlenwasserstoffmedien, die zur Imprägnierung verwendet werden können und als Verdünnungsmittel oder Lösungsmittel für Katalysatorkomponenten dienen können, schließen aliphatische Kohlenwasserstoffe, aromatische Kohlenwasserstoffe, naphthenische Kohlenwasserstoffe und Kombinationen davon ein. Zu besonders geeigneten Kohlenwasserstoffen gehören beispielsweise Pentan, Isopentan, Hexan, Heptan, Octan, Isooctan, Nonan, Isononan, Decan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Toluol und Kombinationen von zwei oder mehr solchen Verdünnungsmitteln. Es können auch Ether wie Diethylether und Tetrahydrofuran

verwendet werden.

[0124] Die für die Imprägnierung verwendete Temperatur ist allgemein -20°C bis 120°C , vorzugsweise 0°C bis 100°C und am meisten bevorzugt 20°C bis 70°C .

[0125] Bei sauerstoff- oder feuchtigkeitsempfindlichen Katalysatorkomponenten sollten die oben beschriebenen Verfahrensstufen, unter einer inerten Atmosphäre durchgeführt werden, um Luft (Sauerstoff) und Feuchtigkeit weitgehend auszuschließen. Zu geeigneten Inertgasen gehören Stickstoff, Argon, Helium und dergleichen.

[0126] Der so hergestellte trägergestützte Katalysator kann ohne Trennung oder Reinigung in der Polymerisation von Olefinen wie nachfolgend beschrieben verwendet werden. Der trägergestützte Katalysator kann alternativ in dem Kohlenwasserstoffmedium aufbewahrt oder von dem Kohlenwasserstoffmedium isoliert und unter inerten Bedingungen getrocknet und längere Zeit aufbewahrt werden, beispielsweise für einen bis zu mehreren Monaten.

[0127] Auf dem hier beschriebenen Agglomerat getragene Katalysatorsystemkomponenten sind zur Produktion von Polymeren unter Verwendung von Lösungspolymerisations-, Aufschlammungspolymerisations- oder Gasphasenpolymerisationstechniken brauchbar. Der Begriff Polymerisation schließt hier Copolymerisation und Terpolymerisation ein, und die Begriffe Olefine und olefinische Monomere schließen Olefine, α -Olefine, Diolefine, Styrolmonomere, acetylenisch ungesättigte Monomere, cyclische Olefine und Mischungen davon ein.

[0128] Vorrichtungen und Verfahren zum Bewirken solcher Polymerisationsreaktionen sind wohl bekannt. Der erfindungsgemäße trägergestützte Katalysator kann in ähnlichen Mengen und unter ähnlichen Bedingungen verwendet werden, die für Olefinpolymerisationskatalysatoren bekannt sind. Die Temperatur ist bei dem Aufschlammungsverfahren typischerweise 0°C bis unmittelbar unterhalb der Temperatur, bei der das Polymer in dem Polymerisationsmedium löslich wird. Bei dem Gasphasenverfahren ist die Temperatur ungefähr 0°C bis unmittelbar unter dem Schmelzpunkt des Polymers. Bei dem Lösungsverfahren ist die Temperatur typischerweise die Temperatur, bei der das Polymer in dem Reaktionsmedium löslich ist, bis zu ungefähr 275°C .

[0129] Der verwendete Druck kann aus einem relativ weiten Bereich geeigneter Drücke ausgewählt sein, z. B. von subatmosphärischem Druck bis etwa $1,38 \times 10^2 \text{ kPa}$ (20.000 psi). Geeigneter Druck ist atmosphärischer bis etwa 6,9 kPa (1000 psi) und am meisten bevorzugt 345 bis 3795 Pa (50 bis 550 psi). In dem Verfahren in Aufschlammungs- oder Teilchenform wird das Verfahren geeigneterweise mit flüssigem inertem Verdünnungsmittel durchgeführt, wie gesättigtem aliphatischem Kohlenwasserstoff. Der Kohlenwasserstoff ist typischerweise C_4 - bis C_{10} -Kohlenwasserstoff, z. B. Isobutan oder aromatische Kohlenwasserstoffflüssigkeit wie Benzol, Toluol oder Xylol. Das Polymer wird direkt aus dem Gasphasenverfahren oder durch Filtration oder Eindampfen aus dem Aufschlammungsverfahren oder durch Eindampfen von Lösungsmittel aus dem Lösungsverfahren gewonnen.

[0130] Der erfindungsgemäße Träger und das erfindungsgemäße Katalysatorsystem sind besonders für die Gasphasen- und Aufschlammungsphasenpolymerisationsverfahren geeignet, und besonders brauchbar für die Produktion von Polyethylen und Polypropylen unter Verwendung von Ziegler-Natta-Katalysator.

[0131] Alle Bezugnahmen auf Elemente oder Metalle, die zu einer speziellen Gruppe gehören, beziehen sich hier auf das Periodensystem der Elemente und Hawley's Condensed Chemical Dictionary, 12. Auflage. Jegliche Bezugnahmen auf eine Gruppe oder Gruppen bezieht sich auf die Gruppe oder Gruppen, wie sie in diesem Periodensystem der Elemente unter Verwendung des CAS-Systems zur Gruppennummerierung wiedergegeben sind.

[0132] Die folgenden Beispiele werden als spezifische Veranschaulichungen der beanspruchten Erfindung gegeben. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass die Erfindung nicht auf die spezifischen in den Beispielen beschriebenen Details begrenzt ist. Alle Teile und Prozentsätze in den Beispielen sowie dem Rest der Beschreibung beziehen sich auf das Gewicht, wenn nicht anders angegeben.

[0133] Jeglicher Bereich von Zahlen, der in der Beschreibung oder den Ansprüchen genannt ist, wie jene, die für einen speziellen Satz von Eigenschaften, Maßeinheiten, Bedingungen, physikalischen Zuständen oder Prozentsätzen stehen, soll ausdrücklich hier im literarischen Sinne jegliche Zahl einschließen, die in diesen Bereich fällt, einschließlich jeglicher Untergruppe von Zahlen innerhalb jeglichen derart genannten Bereichs.

Beispiele

Beispiel 1

[0134] Vier Kieselgelproben wurden hergestellt, indem eine wässrige Lösung von Natriumsilikat und Schwefelsäure unter geeigneter Bewegung und Temperatur gemischt wurden, um ein Hydrogel herzustellen, das 35 Gew.-% SiO_2 enthielt. Das resultierende Gel wurde mit verdünnter Schwefelsäurelösung säuregewaschen.

[0135] Der Säurewäsche folgte eine Frischwasserwäsche, wobei das Gel in einem Umlaufbad von 82°C angeordnet wurde. Das Wasser wurde abgelassen und frisches Wasser zugefügt. Dieses Verfahren wurde mindestens vier Mal wiederholt, um den Prozentsatz von Na_2O auf unter 0,05 Gew.-% zu drücken. Das resultierende, mit Wasser gewaschene Gel wurde unter Verwendung von weiterer Wäsche mit verdünntem Ammoniakwasser für ~ 36 Stunden bei 65 bis 82°C, pH 8 gewaschen, um eine am Ende vorhandene Oberfläche von etwa 300-380 m^2/g und ein Porenvolumen von etwa 1,6 zu erhalten.

Beispiel 2 (Trockenmahlen)

[0136] Die Ausgangskieselgelproben 1-4, die gemäß Beispiel 1 hergestellt waren, wurde einem Trockenmahlverfahren wie folgt unterzogen:

Jede Probe wurde auf einen Feuchtigkeitsgehalt unter 10 Gew.-% schnellgetrocknet. Jede schnellgetrocknete Pulverprobe wurde dann in einer ALJET-Mühle fluidenergiegemahlen. Das schnellgetrocknete und gemahlene Pulver wurde aufgefangen und seine Eigenschaften analysiert und in Tabelle 1 wiedergegeben. Versuche Nr. 1-4 von Tabelle 1 leiten sich von den entsprechenden Proben 1 bis 4 von Beispiel 1 ab.

Beispiel 3 (Nassmahlen)

[0137] Die trockengemahlenen Proben der Versuche 1-4, die gemäß Beispiel 2 hergestellt waren, wurden Nassmahlen in einer Sandmühle unterzogen. Jede Probe von trockengemahlenem Pulver wurde somit unter Verwendung von 8 lb trockengemahlenem Pulver und 32 lb Wasser in Wasser aufgeschlämmt. Jede Aufschlämmlung wurde mit 1 Liter pro Minute durch eine Premier-Sandmühle (Modell HLM-5 mit einem Zylinder mit 5 Liter Kapazität) gepumpt, während die Mühle 80% Last (4 Liter) Zirkoniumdioxidsilikatmedien aufwies. Die resultierenden gemahlenen Proben werden als Versuche 5 bis 8 bezeichnet, und die Eigenschaften sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Alle Proben der Versuche 5-8 hatten einen Kolloidgehalt zwischen 2 und 10 Gew.-%.

[0138] Der Trockenfeststoffgehalt jeder nassgemahlenen Aufschlämmlung ist in Tabelle 2 angegeben. Der pH-Wert der Aufschlämmlung wurde mit Schwefelsäure oder Ammoniakbase eingestellt, um den in Tabelle 2 angegebenen Ziel-pH-Wert zu erreichen. Proben der Aufschlämmlung wurden entnommen, um die durchschnittliche Teilchengröße zu bestimmen, wie in Tabelle 2 angegeben. Die resultierende Aufschlämmlung wurde dann sprühtrocknet, und die Eigenschaften der resultierenden Agglomerate sind in Tabelle 3 wiedergegeben. Alles Sprühtrocknen erfolgte mit einem Niro-Sprühtrockner mit 3' Durchmesser mit Einlass-Auslass-Temperaturen von 350/150°C und einer Zweifluid-Sprühdüse unter Verwendung von Luft mit 138 Pa (20 psi), um die Aufschlämmlung zu zerstäuben. Der Luftdurchsatz wurde gedämpft, um die Sprühkammer unter Vakuum von 17,8 cm (7") Wasser zu halten, und die Aufschlämmlung wurde mit 300 cm^3/Min eingespeist. Die resultierenden sprühtrockneten Proben wurden als Versuche 9-12 bezeichnet und wurden durch ein 200 mesh-Sieb gesiebt, um Mikrokugeln mit einer APS von 50 μm zu produzieren. Der AQI jeder Frischprobe, durch ein 80 mesh (177 μm) Sieb vorklassiert, ist auch in Tabelle 3 wiedergegeben.

Beispiel 4 (Herstellung von katalysatorimprägniertem Träger)

[0139] Die Proben der gemäß Beispiel 3 hergestellten Träger wurden vier Stunden in einem Ofen bei 600°C calciniert.

[0140] Die resultierenden calcinierten Träger wurden dann wie folgt behandelt, um den Träger mit verschiedenen Katalysatorkomponenten zu imprägnieren. Es wurden die ganze Zeit Schlenk- und Gloveboxtechniken verwendet, um Wasser und Sauerstoff auszuschließen, und alle Lösungsmittel wurden vor Gebrauch gründlich getrocknet und entgast.

Katalysatorimprägnierter Träger 1 (CIS-1)

[0141] Dieses Katalysatorimprägnierungsverfahren orientiert sich allgemein an dem in der PCT-Veröffentlichung Nr. WO-A-96/05236 beschriebenen Verfahren. 10,0 g Träger aus Versuch Nr. 9 wurden in 50 ml Heptan aufgeschlämmt. Butylethylmagnesium (20 mmol) wurde tropfenweise zugegeben, und die Aufschlammung wurde eine Stunde gerührt. Wasserfreier Chlorwasserstoff wurde 10 Minuten (oder bis eine aliquote Menge der Suspension leicht sauer war) durch die Suspension perlen gelassen. Überschüssiges HCl wurde entfernt, indem der Kolben 10 Minuten mit Argon gespült wurde. Die schmutzigweiße Aufschlammung wurde mit 2,5 mmol TiCl_4 behandelt und eine Stunde gerührt. Es wurde tropfenweise Diethylaluminiumchlorid (DEAC, 25 mmol) zugefügt und das Rühren zwei Stunden fortgesetzt. Flüchtige Bestandteile wurden unter Vakuum entfernt, um ein rieselfähiges Pulver zu ergeben.

[0142] CIS-2 Hergestellt unter Verwendung des gleichen Verfahrens wie für CIS-1, außer dass 10,0 g Träger aus Versuch Nr. 11 verwendet wurden.

[0143] CIS-3 Hergestellt unter Verwendung des gleichen Verfahrens wie für CIS-1, außer dass 10,0 g Träger aus Versuch Nr. 12 verwendet wurden.

[0144] CIS-4 Hergestellt unter Verwendung des gleichen allgemeinen Verfahrens wie für CIS-1, außer dass die folgenden Mengen an Reagenzien verwendet wurden: 26,0 mmol Butylethylmagnesium; 5, 2 mmol TiCl_4 ; 37, 5 mmol DEAC.

Beispiel 5 (Polymerisation)

[0145] Bei den Aufschlammungspolymerisationsexperimenten dieses Beispiels wurde, wenn nicht anders angegeben, ein 2 Liter Zipperclave (Autoclave Engineers, Inc.) Reaktor inert gemacht, indem er unter Vakuum 2 Stunden auf 80°C erwärmt wurde. Eine Reaktorbeschickung, die aus 300 ml trockenem entgastem Heptan, 700 Mikromol Triisobutylaluminiumcokatalysator, wenn nicht anders angegeben, und 25-50 Milligramm Katalysator bestand, wurde in den Reaktor gelassen. Es wurde rasch ein Endreaktordruck von 1,24 kPa (180 psig) erreicht, der ein Wasserstoff/Ethylen-Partialdruckverhältnis von 0,5 aufwies. Die Polymerisationstemperatur betrug 75°C, wenn nicht anders angegeben. Ethylen wurde nach Bedarf mit einem Massendurchflussregler zugeführt, um den Reaktordruck auf 1,24 kPa (180 psig) zu halten. Nach 60 Minuten wurde die Ethylenzufuhr gestoppt und der Reaktor abgekühlt und entlüftet. Das Polymer wurde mit Aceton behandelt, um jeglichen Restkatalysator zu deaktivieren, filtriert und unter Vakuum auf konstantes Gewicht getrocknet. Das Polymer wurde nach dem Trocknen gewogen, um die Katalysatoraktivität zu berechnen, und eine Probe getrocknetes Polymer wurde verwendet, um gemäß dem Verfahren von ASTM 1895 (unsettled bulk density; Schüttdichte im nicht-abgesetzten Zustand) die Rohschüttdichte zu bestimmen. Eine weitere Probe dieses Polymers wurde mit einem Standard-Antioxidanspaket behandelt, und der Schmelzindex (MI) wurde gemäß ASTM D1238, Bedingung E; High Load Melt Index (Schmelzindex unter hoher Last; HLMI) gemäß ASTM D1238, Bedingung F, bestimmt. Das Schmelzfließverhältnis (MFR) wurde bestimmt, indem HLMI durch MI geteilt wurde.

Vergleichsbeispiel 1

[0146] Kieselhydrogel wurde hergestellt, indem Natriumsilikat und Schwefelsäure in einer solchen Weise gemischt wurden, dass ein klares Kieselsool mit einem pH-Wert von 0,5 bis 1,0 gebildet wurde, das schließlich zu einem Hydrogel härtete. Die Konzentration der Reaktanden wurde so gewählt, dass am Ende Hydrogel erhalten wurde, das nach dem Waschen etwa 30 bis 35 Gew.-% Feststoffe aufwies. Waschen und Altern wurden gleichzeitig durchgeführt, indem das Hydrogel 36 Stunden einem sich kontinuierlich bewegenden Frischwasserstrom mit 82°C, pH 9, ausgesetzt wurde. Nach dieser Zeitspanne war das Salzniveau des Gels auf < 0,3 reduziert worden, und die Oberfläche betrug 300 m²/g. Bei rascher Trocknung zur Bildung eines Aerogels betrug das Porenvolumen 1,4 bis 1,6 cm³/g.

[0147] Das gewaschene Hydrogel wurde dann mit Wasser gemischt, um eine Aufschlammung von 19-20% Feststoffen zu bilden. Die Aufschlammung wurde danach mechanisch gemahlen, um die Teilchengröße zu reduzieren, so dass die 10., 50. und 90. Perzentilen (d. h. D10, D50 und D90) der Verteilung im Bereich von 5-10, 15-25 beziehungsweise 40-50 µm lagen. Das Verfahren erzeugte eine erhebliche Menge an kolloidalem Siliciumdioxid (15-25 Gew.-% der Gesamtmenge des vorhandenen SiO_2). Die Aufschlammungseigenschaften sind in Versuch 9C zusammengefasst. Zum Mahlen wurde eine Schlagkreuzmühle verwendet, die die Siliciumdioxidteilchen in der Aufschlammung einem Satz Klingen mit hoher UpM aussetzte, die das Gel fein genug zerteilten, damit es eine Siebsperre mit Öffnungen von 150 µm passierte. Die gemahlene Aufschlammung wurde

dann mit einem Radzerstäuber und Einlass-Auslass-Temperaturen von 350-150°C sprühgetrocknet. Das resultierende Aerogel wurde luftklassiert, um eine Teilchengrößenverteilung von etwa 20/55/80 µm zu ergeben, wobei die gezeigten Zahlen die 10/50/90-Perzentilpunkte der Verteilung sind. Das SA/PV war etwa 300/1,55, und der AQI betrug 5. Das Produkt war kugelig mit glatter Oberfläche und hatte einen niedrigen Hohlraum innerhalb des Teilchens. Die Schüttdichte betrug 0,22 cm³/g. Die resultierende Agglomeratprobe wurde als Vergleichsträger 1 (Vergl. S-1) bezeichnet, und die Eigenschaften sind in Versuch 13 zusammengefasst.

Vergleichsbeispiel 2

[0148] Ein katalysatorimprägnierter Vergleichsträger (CCIS-1) wurde gemäß dem allgemeinen Verfahren von CIS-1 hergestellt, außer dass 10,0 g Vergl. S-1 verwendet wurden.

Vergleichsbeispiel 3

[0149] CCIS-2 wurde nach dem allgemeinen Verfahren für CIS-4 hergestellt, außer dass 10,0 g Vergl. S-1 verwendet wurden.

[0150] Die Metallbeladungen der katalysatorimprägnierten Vergleichsträger sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Vergleichsbeispiel 4

[0151] Die resultierenden CCIS-Proben wurden dann gemäß Beispiel 5 getestet, und die Ergebnisse sind in Tabelle 4 wiedergegeben.

Tabelle 1

Trockenmahlen

Versuch Nr.	Beispiel Nr.	APS (µm)
1	2	5
2	2	9
3	2	12
4	2	7

APS = durchschnittliche Teilchengröße

Tabelle 2

Sprühtrocknen Aufschlämmung und Bedingungen

Versuch Nr.	Beispiel Nr.	Trockenfeststoffe der Aufschlämmung, APS (µm)	Trockenfeststoffe der Aufschlämmung (Gew.-%)	pH-Wert der Aufschlämmung
5	3	3,8	17,7	8,1
6	3	6,4	18,6	7,3
7	3	7,3	18,7	7,8
8	3	5,2	20,9	6,9

APS = durchschnittliche Teilchengröße

Tabelle 3
Eigenschaften des sprühgetrockneten Produkts

Spalte Nr.		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Ver- such Nr.	Beispiel Nr.	Aufschläm- mung aus Ta- belle 2 (Ver- such Nr.)	Agglomerateigenschaften									
			Gew.-% Mikroku- gelig	APS (µm)	PSD D10/D50/D90	SA (m ² g)	Schütt- dichte (g/cm ³)	Poren- volumen (cm ³ /g)	Vertei- lungs- spanne	Tempe- ratur (°C)	Zeit (h)	AQI (nicht calcinert)
9	3	5	>90	50	13,8/38,4/64	293	0,223	1,45	1,31	600	4	46
10	3	6	>90	50	16,4/50,3/78,1	274	0,229	1,51	1,23	600	4	50
11	3	7	>90	50	11,4/49,2/83,8	298	0,172	1,41	1,47	600	4	38
12	3	8	>90	50	13,9/48,8/78,1	307	0,170	1,51	1,31	600	4	21
13	Vergleichs- beispiel 1	Vergl. S-1	>90	55,0	20/55/80	300	0,22	1,55		600	4	5

APS = durchschnittliche Teilchengröße

PSD = Teilchengrößenverteilung auf Basis der D10, D50, D90-Perzentile

Tabelle 4
Eigenschaften von trägergestütztem Katalysator und Polymer

Spalte Nr.		1	2	3	4	5	6	7	8	9
Versuch Nr.	Beispiel Nr.	Quelle des trägerge- stützten Katalysa- tors/Trägerquelle (Versuch Nr.)	Metallbelastungen des trä- gergestützten Katalysators			Kataly- satorakti- vität*	Polymereigenschaften			
			Mg (Gew.- %)	Ti (Gew.- %)	Al (Gew.- %)		MI	HLMI	MFR	ABD
14	5	CIS-1/9 -	3,40	0,56	4,14	6140	1,20	43,40	36,2	0,32
15	5	CIS-2/11	3,20	0,59	4,29	5730	0,97	34,36	35,4	0,28
16	5	CIS-3/12	3,33	0,54	4,21	6630	0,99	35,32	35,7	0,29
17	5	CIS-4/9	3,55	1,05	5,26	7300	0,74	26,26	35,4	0,33
18	Vergleichsbei- spiel 4	CCIS-1/13	2,89	0,66	4,00	3230	0,69	27,23	39,4	0,29
19	Vergleichsbei- spiel 4	CCIS-2/13	3,25	1,19	5,50	2860	0,89	33,93	38,1	0,26

ABD = Rohschüttichte

MI = Schmelzindex

HLMI = Schmelzindex unter hoher Last

MFR = Schmelzfließverhältnis

* Aktivität = g Polymer/g Katalysator/h

CIS = katalysatorimprägnierter Träger

CCIS = katalysatorimprägnierter Vergleichsträger

[0152] Die Prinzipien, bevorzugten Ausführungsformen und Vorgehensweisen der vorliegenden Erfindung sind in der vorhergehenden Beschreibung beschrieben worden. Die hier zu schützende Erfindung wird jedoch nicht auf die speziellen offenbarten Formen beschränkt angesehen, da diese als veranschaulichend und nicht als einschränkend angesehen werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von zerbrechlichen Katalysatorträgeragglomeratteilchen, bei dem
 - (A) anorganisches Oxid ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , AlPO_4 , TiO_2 , ZrO_2 , Cr_2O_3 und Mischungen davon in einer Weise und unter Bedingungen trockengemahlen wird, die ausreichen, ein Pulver mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 3 bis 12 μm und einem Feuchtigkeitsgehalt von weniger als 50 Gew.%, bezogen auf das Gewicht des Pulvers, auszubilden;
 - (B) eine wässrige Aufschlämmung des trockengemahlenen anorganischen Oxids aus Stufe (A) in einer Weise und unter Bedingungen nassgemahlen wird, die ausreichen, um die in Stufe (A) verliehene durchschnittliche Teilchengröße weiter zu verringern und eine durchschnittliche Teilchengröße von 2 bis 10 μm zu verleihen;
 - (C) eine Aufschlämmung des gemäß Stufe (B) nassgemahlenen anorganischen Oxids bereitgestellt und der Gesamtgewichtsprozentsatz an Feststoffen und der pH-Wert der Aufschlämmung in einer Weise eingestellt werden, die ausreicht, um Katalysatorträgeragglomeratteilchen herzustellen, die die unten angegebenen Eigenschaften aufweisen, wenn die Aufschlämmung sprühgetrocknet wird, und
 - (D) eine gemäß Stufe (C) bereitgestellte Aufschlämmung mit eingestelltem Gewichtsprozentsatz an Feststoffen und pH-Wert in einer Weise und unter Bedingungen sprühgetrocknet wird, die ausreichen, um Katalysatorträgeragglomeratteilchen mit den folgenden Eigenschaften herzustellen:
 - (i) mindestens 80% des Volumens der agglomerierten Teilchen, die kleiner als das D_{90} der gesamten Größerverteilung der agglomerierten Teilchen sind, besitzen eine Mikrokugelmorphologie;
 - (ii) die mikrokugeligen Trägeragglomeratteilchen besitzen Zwischen Hohlräume, die die Agglomeratoberfläche penetrieren und dadurch mindestens 10 Kanäle von der Agglomeratoberfläche zum Inneren des Agglomeratteilchens liefern, und
 - (iii) die Trägeragglomeratteilchen besitzen:
 - (a) eine durchschnittliche Teilchengröße im Bereich von 4 bis 250 μm ,
 - (b) eine Oberfläche von 1 bis 1000 m^2/g und
 - (c) einen AQI von mehr als 10.
2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem bei der sprühzutrocknenden Aufschlämmung
 - (A) der pH Wert der sprühzutrocknenden Aufschlämmung auf 5 bis 9 eingestellt wird,
 - (B) der Gesamtgehalt an Trockenfeststoffen der sprühzutrocknenden Aufschlämmung auf 10 bis 25 Gew.%, bezogen auf das Gewicht der Aufschlämmung, eingestellt wird und
 - (C) das Nassmahlverfahren so reguliert wird, dass eine Teilchengrößerverteilung erzeugt wird, bei der 2 bis 15 Gew.% der nassgemahlenen Feststoffe eine kolloidale Teilchengröße besitzen.
3. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Mahlstufen so eingestellt werden, dass sie dem Feststoffgehalt der sprühzutrocknenden Aufschlämmung einen Teilchengrößerverteilungsbereich von 0,5 bis 3 μm verleihen.
4. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das anorganische Oxid mindestens 80 Gew.% Kieselgel umfasst.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, bei dem das Sprühtrocknen so reguliert wird, dass dem sprühgetrockneten Produkt ein AQI von 20 bis 65 verliehen wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, bei dem das Sprühtrocknen so reguliert wird, dass dem sprühgetrockneten Produkt ein AQI von 30 bis 65 verliehen wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, bei dem das Sprühtrocknen so reguliert wird, dass dem sprühgetrockneten Produkt ein AQI von 40 bis 65 verliehen wird.
8. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das sprühgetrocknete Produkt über einen Zeitraum von 1 bis 600 Minuten bei einer Temperatur von 150 bis 850°C calciniert wird.
9. Verfahren nach Anspruch 8, bei dem die Calcinierung in einem Calcinierofen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Rotationscalciniern, Festbettöfen und Etagenöfen durchgeführt wird.
10. Verfahren nach Anspruch 9, bei dem der calcinierte Träger mit mindestens einer Katalysatorkomponente eines Katalysatorsystems, das zum Polymerisieren von Olefinen in der Lage ist, imprägniert wird.
11. Verfahren nach Anspruch 10, bei dem die Katalysatorkomponente Teil eines Katalysatorsystems ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ziegler-Natta-, Metallocen- und auf Ni oder Pd basierenden Katalysatoren ist.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 oder 11, bei dem die Imprägnierung unter Verwendung eines organischen Lösungsmittels durchgeführt wird.

13. Verfahren nach Anspruch 12, bei dem das organische Lösungsmittel in einem Kegeltrockner verdampft wird.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

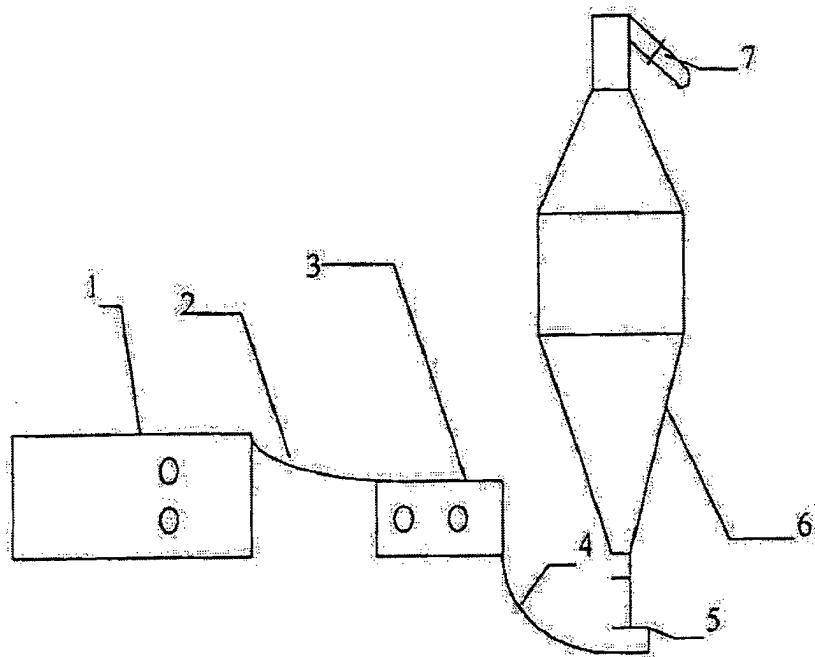


Fig 1