(19) Országkód:

HU

MAGYAR KÖZTÁRSASÁG

ORSZÁGOS TALÁLMÁNYI HIVATAL

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

211 769 B

(21) A bejelentés ügyszáma: P 93 02677
(22) A bejelentés napja: 1993. 09. 22.
(30) Elsőbbségi adatok:
P 42 31 749 1992. 09. 23. DE

(51) Int. Cl.[6]
C 08 F 4/02
C 08 F 4/22
C 08 F 10/00

(40) A közzététel napja: 1994. 08. 29.
(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi Közlönyben: 1995. 12. 28.

(72) Feltalálók:

dr. Saive, Roland, Ludwigshafen/Rhein (DE)
dr. Funk, Guido, Worms (DE)
dr. Follmer, Godofredo, Maxdorf (DE)
dr. Müller, Hans-Joachim, Grünstadt (DE)
dr. Konrad, Rainer, Gönnheim (DE)
dr. Lux, Martin, Dannstadt-Schauernheim (DE)
dr. Görtz, Hans-Helmut, Freinsheim (DE)

(73) Szabadalmas:

BASF AG., Ludwigshafen/Rhein (DE)

(74) Képviselő:

S.B.G. & K. Budapesti Nemzetközi Szabadalmi Iroda, Budapest

(54) Eljárás alfa-olefinek polimerizálására szolgáló hordozós katalizátor előállítására és ezzel végzett polimerizáció

(57) KIVONAT

A találmány szerint úgy járnak el, hogy először előállítanak egy SiO_2-tartalmú hidroszólt, ezt gáztömegbe permetezve hidrogéllé hagyják megdermedni és sómentesre mossák. Az így kapott hidrogélt 60 másodpercen belüli idő alatt formaadó gyorsszárítóban, 80–400 °C belépési hőmérséklet mellett megszárítják, erre a hordozógélre króm-trioxidot vagy króm-trioxiddá alakuló krómvegyületet visznek, és vízmentes, oxigéntartalmú gázáramban tartják 10–1000 percig 400–1100 °C-on.

A leírás terjedelme: 6 oldal

HU 211 769 B

A találmány tárgyát új eljárás képezi α-olefinek polimerizálására szolgáló hordozós katalizátor előállítására, valamint az ezzel végzett polimerizálási eljárás.

A találmány szerinti eljárással

(1) előállítunk egy szilícium-dioxid tartalmú hordozógélt, oly módon, hogy

(1.1) egy vizes ásványi sav impulzusnyomaték alatt álló áramába, az áram hosszában, valamint arra érintőlegesen nátrium- vagy kálium-vízüveg-oldatot viszünk be, az eközben képződő kovasav-hidroszólt cseppformában gázalakú közegbe permetezzük, hidrogéllé hagyjuk megdermedni, és az így kapott hidrogélből előzetes öregítés nélkül a sókat kimossuk,

(1.2) az (1.1) művelet szerint előállított hidrogélt megszárítjuk, ekkor a hordozógél-képződés megtörténik, és

(2) a hordozógélre (1) króm-trioxidot vagy a (3) eljárási művelet körülményei között króm-trioxiddá átalakuló krómvegyületet viszünk, s így krómtartalmú hordozógélt kapunk, és

(3) a krómtartalmú hordozógélt (2) vízmentes, oxigént 10% térfogat%-nál nagyobb koncentrációban tartalmazó gázáramban 10–1000 percig 400–1100 °C-on tartjuk.

A találmány tárgyát képezi még az új eljárás szerint előállítható új hordozós katalizátor alkalmazása α-olefinek polimerizátumainak előállítására.

Az α-olefinek polimerizálására szolgáló hordozós katalizátor fent említett előállítási eljárása a találmány szerinti tökéletesítéstől eltekintve az EP-A 0 429 937 számú európai szabadalmi leírásból ismert. Az ismert eljárásnál lényeges, hogy az (1.1) művelet szerint kapott hidrogéleket maximum 180 °C hőmérsékleten 13,3 mbar vákuumban addig szárítják, amíg tömegcsökkenés már nem következik be. Ehhez több órás szárítási idők szükségesek.

A DE-A 41 32 894 számú német szabadalmi leírásból ugyancsak ismeretes egy eljárás α-olefinek polimerizálására alkalmas hordozós katalizátor előállítására, amely szerint a hordozós katalizátor előállításához szükséges hordozógélek szárítási ideje néhány másodpercre csökkenthető. A szárítást ennél az eljárásnál egy gyorsszárítóban végzik, 200–600 °C belépési hőmérsékletnél. Az ily módon előállított hordozós katalizátorok segítségével olyan olefin-polimerek állíthatók elő, amelyeknek alacsony hőmérsékleten jobb a nyújthatósága és a jobb a feldolgozhatósága.

Az EP-A 0 429 937 és a DE-A 41 32 894 számú szabadalmi leírásokban ismertetett szárítási módok hordozógélek előállítására nem formaadók, aminek az a következménye, hogy az így kapott hordozók mint a szétpattanó hidrogél szilánkos törmelékei képződnek (EP-A 0 429 937) vagy mint nem definiált morfológiájú szemcsék (DE-A 41 32 894), amelyeket még meg kell őrölni. Az ennél az őrlési műveletnél képződő, 30 μm alatti szemcsenagyságú részecskék a polimerizációs eljárásban nem kívánatosak, mivel ezek okozzák a polimer-finompor képződését. Ennek a finom pornak a kiküszöbölése céljából, ami az összes hordozómennyiségnek körülbelül 20 t%-a, ezt az anyagból ki kell szitálni és eldobni, ami eljárástechnikailag jelentős ráfordítással jár.

A találmány feladata új eljárás kidolgozása, amely α-olefinek polimerizálásához alkalmas hordozós katalizátor előállítását kiváltképpen egyszerű és megbízható módon, a fenti hátrányok elkerülésével lehetővé teszi. Emellett az új hordozókatalizátornak egyebek között nagy termelékenységével kell kitűnni, és ezért elsősorban nagymolekulájú és jól feldolgozható igen jó morfológiájú α-olefin-polimerizátumok előállítására alkalmas.

A DE-A 41 32 894 számú szabadalmi leírásból kiindulva a találmány szerinti feladatot előre nem látható, elegáns módon úgy oldottuk meg, hogy a hordozós katalizátor előállításához szükséges hidrogélek szárítását módosítottuk.

A találmány tárgya új eljárás α-olefinek polimerizálására szolgáló hordozós katalizátor előállítására, amely szerint

(1) előállítunk egy szilícium-dioxid tartalmú hordozógélt, oly módon, hogy

(1.1) egy vizes ásványi sav impulzusnyomaték alatt álló áramába, az áram hosszában, valamint arra érintőlegesen nátrium- vagy kálium-vízüveg-oldatot viszünk be, az eközben képződő kovasav-hidroszólt cseppformában gázalakú közegbe permetezzük, hidrogéllé hagyjuk megdermedni, és az így kapott hidrogélből előzetes öregítés nélkül a sókat kimossuk,

(1.2) az (1.1) művelet szerint előállított hidrogélt megszárítjuk, ekkor a hordozógél-képződés megtörténik, és

(2) a hordozógélre (1) króm-trioxidot vagy a (3) eljárási művelet körülményei között króm-trioxiddá átalakuló krómvegyületet viszünk, s így krómtartalmú hordozógélt kapunk, és

(3) a krómtartalmú hordozógélt (2) vízmentes, oxigént 10 térfogat%-nál nagyobb koncentrációban tartalmazó gázáramban 10–1000 percig 400–1100 °C-on tartjuk,

emellett az eljárást az jellemzi, hogy az (1.1) műveletben kapott hidrogélt az (1.2) műveletben nem több mint 60 másodperc idő alatt formaadó gyorsszárítóban, 80–400 °C belépési hőmérsékletnél szárítjuk meg.

A találmány tárgyát képezi továbbá az új eljárással előállított új hordozós katalizátor alkalmazása α-olefinek polimerizálására.

A leírásban az α-olefinek polimerizálására szolgáló hordozós katalizátor előállítására alkalmas új eljárást röviden „találmány szerinti eljárásnak" nevezzük. Hasonlóképpen az α-olefinek polimerizálására szolgáló új hordozós katalizátort a következőkben röviden „találmány szerinti katalizátornak" nevezzük.

A találmány szerinti eljárás az (1) művelet szerinti szilícium-dioxid tartalmú hordozógél (1) előállításával kezdődik.

Ebből a célból először előállítjuk a DE-B 25 40 278 számú német szabadalmi leírásból ismert kovasav-hidrogélt (1.1 eljárási művelet). Ez az ismert kovasav-hid-

rogél általában 10–25 tömeg% szilárdanyag tartalommal rendelkezik (a szilícium-dioxidra vagy az alumínium-szilícium-dioxidra számítva). A hidrogél általában golyóalakú, szemcseátmérője 1–8 mm. A hidrogélt úgy állítjuk elő, hogy egy vizes ásványi sav impulzusnyomaték alatt álló áramába, az áram hosszában, valamint arra érintőlegesen nátrium- vagy kálium-vízüveg-oldatot viszünk be, az eközben képződő kovasav-hidroszólt cseppformában gázalakú közegbe permetezzük, hidrogéllé hagyjuk megdermedni, és az így kapott, túlnyomórészt golyóalakú hidrogélből előzetes öregítés nélkül a sókat kimossuk.

A vizes ásványi sav tartalmazhat még alumíniumionokat is. Amennyiben a vizes ásványi savban alumíniumionoknak is jelen kell lenni, úgy ezeket olyan mennyiségben használjuk, hogy a hordozógél (1) Al_2O_3-tartalma 1–15 tömeg% legyen.

A találmány szerinti eljárás egy előnyös változata szerint a hidrogélek víztartalma maximum 95 tömeg%-ig extrahálható. A hidrogél megnevezés az (1.1) eljárási műveletből származó hidrogélekre vonatkozik. Ehhez a további művelethez (1.1.1), amelyet még a szárítás (1.2) előtt kell végezni, mindenekelőtt szerves oldószerek jönnek számításba. Ilyen megfelelő szerves oldószerek elsősorban az 1–4 szénatomos alkoholok, így a metanol, etanol, izopropanol és terc-butanol, a 3–5 szénatomos ketonok, így az aceton vagy a butanon, valamint ezeknek az oldószereknek a keverékei. Az (1.1.1) művelet során végzett extrakcióval a hidrogélben lévő víznek előnyösen 0,1–60 tömeg%-át elsősorban 1–50 tömeg%-át extraháljuk. Metodikailag a víz extrakciója nem egy különleges művelet, a szokásos és ismert extrakciós berendezésekben, így oszlop-extraktorokban elvégezhető. Ezenkívül előnyös az extrakció szempontjából, ha az oldószerhez az extrahálás előtt legfeljebb 50 térfogat% vizet adunk, amennyiben ez szétkeveredés nélkül lehetséges.

A találmány szerint az (1.1) vagy (1.1.1) műveletből származó hidrogélt formaadó gyorsszárítóban, 80–400 °C belépési hőmérsékletnél megszárítjuk (1.2 művelet). Formaadó gyorsszárítóként általában a szakterületen ismert formaadó porlasztó szárítókat használjuk. A formaadó gyorsszárító lehet azonban formaadó porlasztó fluidágyas szárító is. A szárítási idő az (1.2) műveletben a találmány szerint nem több mint 60 mp, elsősorban nem több mint 30 mp. Kiváltképpen előnyösek a 8 mp alatti szárítási idők.

Az (1.2) műveletben használt formaadó gyorsszárító befecskendező fúvókájánál a szárítási hőmérséklet 80–400 °C, elsősorban 100–350 °C tartományú. Erre a célra előnyösen legalább 1,5 méter magas és 0,5–2 méter csőátmérőjű formaadó porlasztó szárítót használunk. Ezek a formaadó porlasztó szárítók általában égési gáz vagy forró levegő áthaladásával működnek, ahol a gáz áthaladása 100–2000 kg/óra, elsősorban 200–1500 kg/óra nagyságrendű. A megszárításra kerülő hidrogélt előnyösen egy körülbelül 1000 fordulat/perc sebességgel forgó, általában 150–300 mm átmérőjű korongra permetezzük. Az ilyen formaadó gyorsszárítók a szakterületen ismertek. A szárítás (1.2 művelet) után kapott hordozógélt a formaadó gyorsszárítón való átfutása után leválasztó berendezésekben, például ciklonokban leválasztjuk. Az így kapott hordozógélek ezután őrlőberendezésekben, például malmokban még apríthatók.

Az (1.2) műveletekből kapott hordozógéleket célszerűen még a króm-trioxid vagy a króm-trioxiddá alakuló krómvegyület bevitele előtt [a (2) műveletben] osztályozzuk [az (1.2.1) műveletben]. Ez a szokásos osztályozó berendezésekben, például megfelelő szitaberendezésekben elvégezhető.

A (1.2) vagy (1.2.1) műveletekből kapott hordozógélek lényegileg 10–300 μm, elsősorban 50–150 μm átmérőjű gömbalakú részecskék. Az előnyös hordozógélek felülete 100–1000 m^2/g, elsősorban 200–600 m^2/g és pórustérfogata 0,5–2,5 ml/g, elsősorban 0,8–2,0 ml/g. A pórusrádiusz ezeknél a hordozógéleknél általában $4–20 \cdot 10^3$, elsősorban $4–14 \cdot 10^3$ μm.

A találmány szerinti eljárással előállított hordozógélek kitűnően használhatók az ugyancsak találmány szerinti katalizátorok előállításához.

Erre a célra a fenti módon előállított hordozógélekre a (2) eljárási műveletben ismert módszerekkel, például a DE-B 25 40 278 vagy DE-A 36 40 802 számú német szabadalmi leírásokban leírt módon, króm-trioxidot vagy olyan krómvegyületet viszünk, amely a későbbiekben részletesen ismertetett (3) eljárási művelet körülményei között króm-trioxiddá alakítható. A hordozógél és a króm tömegaránya 100:0,1–100:10, elsősorban 100:0,3–100:3.

A hordozógélt (1) előnyösen króm-trioxid-oldatban vagy a (3) művelet körülményei között króm-trioxiddá átalakuló krómvegyület oldatában szuszpendáljuk, a szuszpenziót lehetőleg homogénre megkeverjük, és ennek folyékony komponenseit, így az alkoholokat és/vagy ketonokat, valamint adott esetben még a vizet elpárologtatjuk. Ehhez a művelethez 20–150 °C hőmérsékletet és 10 mbar – 1 bar nyomást alkalmazunk. Előnyösnek mutatkozik, ha a krómtartalmú hordozógél (2) még bizonyos maradék nedvességtartalommal rendelkezik. Mindenesetre, az illó komponensek mennyisége a (2) hordozógélre ne legyen több, mint 20 tömeg%, elsősorban ne legyen több mint 10 tömeg%.

A króm-trioxid és a króm-hidroxid mellett megfelelő krómvegyületek például a háromvegyértékű króm sói szerves és szervetlen savakkal, ilyenek a króm-acetát, -oxalát, -szulfát és nitrát, valamint a háromvegyértékű króm kelátjai, így a króm-acetil-acetonát. Ezek közül a vegyületek közül előnyösek azok, amelyek a (3) műveletben maradéktalanul króm-trioxiddá alakulnak. Ezek közül is kiváltképpen előnyös a króm(III)-nitrát-9hidrát.

A (2) krómtartalmú hordozógél előállítása során, az (1) műveletben kapott hordozógélre még szervetlen fluoridtartalmú vegyületeket is vihetünk. Ilyen megfelelő szervetlen fluoridtartalmú vegyületek a lítium-, nátrium- és kálium-fluorid, valamint az ammónium-, nátrium- és kálium-hexafluor-szilikát, amelyek közül kiváltképpen előnyös az ammónium-hexafluor-szilikát. A szervetlen fluoridtartalmú vegyületek felvihetők ol-

datok vagy szilárd anyagok alakjában. Ezeket az anyagokat előnyösen olyan mennyiségben visszük fel, hogy a (2) krómtartalmú hordozógél fluoridtartalma 0,1–3,2 tömeg% legyen.

A (2) krómtartalmú hordozógél előállításánál beadagolhatunk még számos szerves foszforvegyületet, így például a foszforsav trietil- vagy trifenil-észterét. Ezeket a vegyületeket a hordozógélre a legelőnyösebben alkoholos, így metanolos oldatból visszük fel. A szerves foszforvegyületeket előnyösen olyan mennyiségben visszük fel, hogy a krómtartalmú hordozógél (2) foszfortartalma 0,1–2,5 tömeg% legyen.

A találmány szerinti eljárás (3) műveletében a krómtartalmú hordozógélt aktiváljuk. Metodikailag ez az aktiválás nem tartalmaz különleges vonásokat, a DE-A 15 20 467 számú német szabadalmi eljárás szerinti módszerekkel elvégezhető. A krómtartalmú hordozógélt (2) ennek során előnyösen vízmentes, oxigént 10 térfogat% feletti koncentrációban tartalmazó gázáramban tartjuk 10–1000 percig, főképpen 150–750 percig, 400–1100, elsősorban 500–800 °C hőmérsékleten, majd szobahőmérsékletre lehűtjük, s így kapjuk a találmány szerinti hordozós katalizátort.

A (3) műveletben ezenkívül az előállított krómtartalmú hordozógélekre (2) vagy a találmány szerinti hordozós katalizátor már elkészített részecskéire a szokásos és ismert módon felvihetünk legalább egy fent említett szervetlen fluoridtartalmú vegyületet, a találmány szerinti hordozós katalizátorra (3) legfeljebb 10 tömeg% mennyiségben. Ebben az esetben a fluoridokat előnyösen mint szilárd anyagokat visszük fel.

A találmány szerinti eljárással előállított találmány szerinti hordozós katalizátor krómtartalma előnyösen 0,5–3,0 tömeg%, elsősorban 0,7–1,5 tömeg%, és α-olefinek polimerizálására a szokásos eljárásokkal felhasználhatók.

Függetlenül attól, hogy ezeknél az ismert polimerizációs eljárásoknál szakaszos vagy folyamatos, szuszpenzióban, oldatban vagy gázfázisban végzett, kevert vagy fluid ágyban végzett polimerizációs eljárásról van szó, a találmány szerinti katalizátor az eddig ismerteket felülmúlja, és kiváló alkalmazástechnikai tulajdonságprofillal rendelkező α-olefin-polimerizátumokat ad. Kiváltképpen előnyös tulajdonságokat mutat a találmány szerinti hordozós katalizátor daraalakú (szemcsés) etilénhomopolimerizátumok és etilén és alárendelt mennyiségben bepolimerizált 3–12 szénatomos α-monoolefinek kopolimerizátumainak az előállításánál. A polimerizációs eljárásokat ennek a találmány szerinti hordozós katalizátornak az előállításával előnyösen 70–150 °C hőmérsékleten és 200–15 000 kPa (2–150 bar) nyomáson végezzük.

A találmány szerinti hordozós katalizátorok segítségével előállított α-olefin-polimerizátumok többek között nagy móltömegükkel tűnnek ki, határviszkozitásuk 30–600 ml/g, jó a feldolgozhatóságuk és igen nagy a töltési tömörségük. A találmány szerinti hordozós katalizátor gömbalakja meglepő módon a képződő polimer részecskékben is megjelenik, amelyek ugyancsak jó morfológiai tulajdonságaikkal tűnnek ki.

Az előállított polimerizátumok olvadékindexe 190 °C-on és 2,16 kg alatti tömegnél (DIN 53 735 szabvány szerint) általában 0,01–1 g/10 perc, elsősorban 0,1–0,5 g/10 perc (MFI). Nagyobb, vagyis 2,16 kg helyett 21,6 kg terhelésnél az olvadékindex általában 0,5–20 g/10 perc, elsősorban 1,0–20 g/10 perc (HLMI). Az ebből kapott olvadékarány (HLMI/MFI) körülbelül 20–200, elsősorban 50–200.

A találmány szerinti hordozós katalizátor a technika állása szerintiekkel összehasonlítva igen magas termelékenységgel is kitűnik.

A találmány szerinti hordozós katalizátorral előállított α-olefin-polimerizátumok elsősorban fóliák és formadarabok előállítására alkalmasak, a fóliafúvási- és fúvóforma-eljárásokkal. Az előzetes homogenizálás nélkül közvetlenül a polimerizátumdarából előállított polimerizátumok igen nagy nyúlóképességgel (Schockzähigkeit) rendelkeznek. Ezenkívül a találmány szerinti katalizátorral előállított etilénhomo- és -kopolimerizátumok kiválóan alkalmasak veszélytelen tartályok előállítására.

A példák szemléltetik a találmány szerinti hordozós katalizátorok előállítását a találmány szerinti eljárással, és a katalizátor alkalmazását etilén polimerizálására.

1. példa

1.1 A hordozógél (1) előállítása

Az (1) hordozógél előállítása céljából az US-A 38 72 217 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás ábrája szerinti keverőfúvókát használtuk a következő méretekkel: a hengeralakú, műanyagtömlőből kialakított keverőkamra átmérője 14 mm, a keverőtér hossza (beleértve az utókeverő darabot is) 350 mm. A keverőkamra homlokfelületig elzárt belépő oldala közelében egy 4 mm átmérőjű érintőleges (tangenciális) bemenő furat van az ásványi sav részére. Csatlakozik még négy további, ugyancsak 4 mm átmérőjű furat, azonos bevezető iránynyal a vízüveg-oldat részére, emellett a furatok egymástól való távolsága a keverőkamra hosszirányában mérve 30 cm. A primer keverőzóna hosszának és átmérőjének az aránya körülbelül 10:1. A kapcsolódó, szekunder keverőzónánál ez az arány 15:1. Fúvóka szájnyílásként egy laposra nyomott, vesealakúan kiképzett csődarab szolgált, a műanyagcső kilépő végére tolva.

Ebbe a keverőberendezésbe 325 liter/óra 33 tömeg%-os 20 °C hőmérsékletű kénsavat vezettünk körülbelül 300 kPa (3 bar) üzemi nyomáson, valamint 1100 liter/óra vízüveg-oldatot (előállítva 27 tömeg% SiO_2-ot és 8 tömeg% Na_2O-ot tartalmazó technikai vízüvegből, vízzel hígítva), amelynek litertömege 1,2 kg/liter, hőmérséklete ugyancsak 20 °C, és a nyomás ugyancsak körülbelül 300 kPa (3 bar). A műanyagtömlőből kiképezett keverőkamrában az előre haladó semlegesítés következtében egy nem stabil hidroszól képződik, amelynek pH-értéke 7–8, és amely a teljes homogenizálásig még körülbelül 0,1 másodpercig az utókeverőzónában marad, mielőtt a fúvókaszájnyíláson keresztül mint lapos formájú folyadékáramot a légkörbe fecskendeznénk. A folyadékáram haladása közben egyes cseppekre válik szét, amelyek a felületi feszültség következtében nagymértékben golyóalakúak lesznek, és még repülésük alatt, körülbelül 1 másodpercen belül hid-

rogél-golyókká megdermednek. A golyók sima felületűek, üvegtiszták, körülbelül 17 tömeg% szilícium-dioxidot tartalmaznak és szemcsenagyság-eloszlásuk a következő:

> 8 mm	10 tömeg%
6–8 mm	45 tömeg%
4–6 mm	34 tömeg%
< 4 mm	11 tömeg%

A hidrogél-golyókat áramlásuk (repülésük) végén mosótoronyban fogjuk fel, amely csaknem teljesen megtelik a hidrogél-golyókkal, és amelyben a golyókat öregítés nélkül, azonnal folyamatos ellenáramban, körülbelül 50 °C hőmérsékletű, gyengén ammóniás vízzel sómentesre mossuk.

Ezután a golyókat malomban 2 mm-nél kisebb átmérőjűre aprítjuk és vízzel kisviszkozitású szuszpenzióvá összekeverjük.

Az ily módon előállított, aprított hidrogélt azután formaadó porlasztó szárítóba visszük, amelynek hossza 2 méter és csőátmérője 0,6 m. A formaadó porlasztó szárítót 1400 kg/óra gázáthaladással működtetjük. A hidrogélt forgó fúvókanyíláson, 120 °C-on vezetjük be. A hidrogél száradási ideje körülbelül 2 másodperc. Az így kapott hordozógélt ciklonban leválasztjuk.

1.2 A találmány szerinti hordozós katalizátor előállítása

15 kg fenti hordozógélt (1) és 40 liter 4,1 tömeg%-os etanolos króm(III)-nitrát-9hidrát oldatot kettőskónuszos keverőbe töltünk. Az etanolt a kívülről gőzzel 130 °C-ra melegített keverő forgása közben vízsugárvákuumban ledesztilláljuk.

Az így kapott krómtartalmú hordozógélt (2) fluidágyon, amit levegővel átáramoltatunk, 6 órán át 600 °C-on melegítjük, majd újra lehűtjük. A lehűtési folyamat során, az aktiválás után, 140 °C hőmérséklet elérésétől a fluidágyat a polimerizációnál zavaró oxigénnyomok eltávolítása céljából nitrogénnel átöblítjük.

Az így kapott találmány szerinti hordozós katalizátor elamanalízissel megállapított krómtartalma 2×10^{-4} mól/g.

1.3 Etilén polimerizációja a találmány szerinti hordozós katalizátor segítségével

1 literes nyomóautoklávot felmelegítünk 95 °C-ra, etilénnel többször átöblítjük és keverés közben összesen 500 ml izobutánt töltünk bele. Miután a szükséges 95 °C polimerizációs hőmérsékletet elértük, az autoklávba vezetünk 67 mg 1.2 művelet szerinti találmány szerinti hordozós katalizátort etilénnel, ami 2500 kPa (25 bar) nyomás alatt van. Ezután tovább vezetünk be etilént, amíg a kívánt 4000–4200 kPa (40–42 bar) polimerizációs nyomást elérjük. A tulajdonképpeni polimerizáció alatt az autokláv nyomását etilén utánadagolással ebben a nyomástartományban tartjuk. Összesen 90 perc múlva a polimerizációt nyomáscsökkentéssel megszakítjuk.

Ennél a kísérletnél 285 g polietilént kapunk. Az ehhez használt katalizátor termelékenységét, valamint az előállított polietilén töltési tömörségét, Staudinger indexét és olvadékindexét (HLMI) a táblázat szemlélteti.

2. példa

Az 1. példában leírtakhoz hasonlóan előállítjuk a találmány szerinti katalizátort, de az (1.2) műveletben a króm(III)-nitrát-9hidrát felvitele alatt és még az aktiválás előtt a hordozóra számítva 2,5 tömeg% ammónium-hexafluor-szilikátot adunk a katalizátorhoz. A polimerizációt az 1. példában leírtak szerint végezzük.

Ennél a kísérletnél 250 g polietilént kapunk. A polimerizációhoz használt katalizátor termelékenységét, valamint az előállított polietilén töltési tömörségét, Staudinger-indexét és olvadékindexét (HLMI) a táblázat szemlélteti.

„A" összehasonlító kísérlet

Hordozós katalizátor előállítása a DE-A 41 32 894 számú német szabadalmi leírás szerint, és alkalmazása etilén polimerizálásához

A találmány szerinti 1. példa szerint járunk el, de az 1.2 műveletben a szárítást nem formaadó porlasztó szárítóban, hanem csőszárítóban végezzük, amelynek csőhossza 5 méter, csőátmérője 0,8 méter és a belépési hőmérséklete 400 °C.

A kísérletnél 230 g polietilént kapunk. A kísérlethez használt katalizátor termelékenységét, valamint az előállított polietilén töltési tömörségét, Staudinger-indexét és olvadási indexét (HLMI) a táblázat szemlélteti.

„B" összehasonlító kísérlet

Az „A" összehasonlító kísérlethez hasonlóan a DE-A 41 32 894 számú német szabadalmi leírás szerint katalizátort állítunk elő, és ennek segítségével etilént polimerizálunk. Az „A" összehasonlító kísérlettől eltérően az (1.2) előállítási műveletben a króm(III)-nitrát-9hidrát felvitele alatt és még az aktiválás előtt, a hordozóra számítva még 2,5 tömeg% ammónium-hexafluor-szilikátot adunk a katalizátorhoz. A polimerizációt az 1. példában leírtak szerint végezzük.

Ebben a kísérletben 250 g polietilént állítunk elő. Az alkalmazott katalizátor termelékenységét, valamint a kapott polietilén töltési tömörségét, Staudinger-indexét és olvadékindexét (HLMI) a táblázat szemlélteti.

Táblázat

	Példa		Összehasonlító kísérlet	
	1	2	A	B
Termelékenység (g polimerizátum/g katalizátor)	4250	4300	3150	3800
Töltési tömörség[a] (g/liter)	330	370	260	280
Staudinger-index[b] (ml/g)	530	580	520	580
Olvadékindex[c]	1,4	nem vizsgáltuk	1,6	nem vizsgáltuk

Megjegyzések:

a) a DIN 53 468 szabvány szerint

b) a DIN 53 728 szabvány szerint

c) HLMI = „High Load Melt Index", a DIN 53 735 szabvány szerint, 190 °C-on, 21,6 kg tömeggel.

A találmány szerinti 1. és 2. példa szerint előállított polietilének igen nagy töltési tömörséggel, nagy móltömeggel és csak csekély finomszemcsés résszel rendelkeznek. Az előállításhoz használt ugyancsak találmány szerinti katalizátor a technika állásából ismert katalizátorokkal összehasonlítva (A és B összehasonlító kísérlet) egyebek között nagy termelékenységével tűnik ki.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás α-olefinek polimerizálására szolgáló hordozós katalizátor előállítására, amely szerint

(1) előállítunk egy szilícium-dioxid tartalmú hordozógélt, oly módon, hogy

(1.1) egy vizes ásványi sav, amely adott esetben alumíniumionokat tartalmaz, impulzusnyomaték alatt álló áramába, az áram hosszában, valamint arra érintőlegesen nátrium- vagy káliumvízüveg-oldatot viszünk be, az eközben képződő kovasav-hidroszólt cseppformában gázalakú közegbe permetezzük, hidrogéllé hagyjuk megdermedni, és az így kapott hidrogélt előzetes öregítés nélkül sómentesre mossuk,

(1.2) az (1.1) művelet szerint előállított hidrogélt megszárítjuk, ekkor a hordozógél-képződés megtörténik, és

(2) a hordozógélre (1) króm-trioxidot vagy a (3) eljárási művelet körülményei között króm-trioxiddá átalakuló krómvegyületet és adott esetben szervetlen fluorid-tartalmú vegyületet viszünk, s így krómtartalmú hordozógélt kapunk, és

(3) a krómtartalmú hordozógélt (2) vízmentes, oxigént 10% térfogat%-nál nagyobb koncentrációban tartalmazó gázáramban tartjuk 400–1100 °C-on 10–1000 percig,

azzal jellemezve, hogy az (1.1) eljárási műveletben kapott hidrogélt az (1.2) műveletben legfeljebb 60 másodperc idő alatt formaadó gyorsszárítóban, 80–400 °C belépési hőmérsékletnél szárítjuk meg.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az (1.1) műveletben alumíniumionokat tartalmazó vizes ásványi savat alkalmazunk.

3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az (1.1) műveletből kapott hidrogélt az (1.2) műveletben végzett szárítás előtt egy további (1.1.1) műveletnek vetjük alá, amelyben a hidrogélből a hidrogél víztartalmának legfeljebb 95 tömeg%-át extraháljuk.

4. A 3. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az (1.1.1) eljárási műveletben a hidrogél víztartalmának extrakcióját legalább egy, 1–4 szénatomos alkohollal és/vagy 3–5 szénatomos ketonnal végezzük.

5. Az 1–4. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a hordozógélnek az (1.2) műveletben végzett képzése után és még az előtt, hogy erre a (2) eljárási művelet szerint króm-trioxidot vagy króm-trioxiddá átalakuló krómvegyületet vinnénk, a hordozógélt osztályozzuk (1.2.1).

6. Az 1–5. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az (1.2) vagy (1.2.1) eljárási műveletből kapott hordozógéleket gömbalakban állítjuk elő, amelyek átmérője 10–300 μm, felületük 100–1000 m^2/g és pórustérfogatuk 0,5–2,5 ml/g.

7. Az 1–6. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az (1) műveletből kapott hordozógélre a (2) műveletben szervetlen, fluoridtartalmú vegyületeket is felviszünk.

8. Eljárás α-olefin-polimerizátumok előállítására, monomerek polimerizálásával 70–150 °C hőmérsékleten és 200–15 000 kPa nyomáson, króm-trioxid katalizátorral, *azzal jellemezve*, hogy króm-trioxid katalizátorként az 1. igénypont szerint előállított hordozós katalizátort használjuk.

Kiadja az Országos Találmányi Hivatal, Budapest
A kiadásért felel: Gyurcsekné Philipp Clarisse osztályvezető
ARCANUM Databases – BUDAPEST