

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 12 g, 4/01

Zgłoszono: 07.VIII.1964 (P 105 434)

Pierwszeństwo: 09.VIII.1963 Włochy

MKP B 01 j 11/58

Opublikowano: 10.VIII.1967

UKD

Właściciel patentu: Societa Edison S.p.A. — Settore Chimico, Mediolan
(Włochy)Sposób wytwarzania katalizatora do polimeryzacji α -olefin

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania katalizatora do polimeryzacji α -olefin, który składa się z tlenków chromu osadzonych na nośniku.

Wiadomo, że w procesach polimeryzacji α -olefin stosuje się katalizatory wytworzone z nośników, zazwyczaj z krzemionki lub tlenku glinu albo krzemionki łącznie z tlenkiem glinu, na których osadzony jest trójtlenek chromu.

Wytwarzanie tych katalizatorów na ogół prowadzi się przez nasycenie nośnika wodnymi roztworami trójtlenku chromu lub soli chromu, które pod wpływem ogrzewania tworzą mieszaninę trójtlenku i seskwitlenku chromu.

Otrzymany w ten sposób katalizator poddaje się następnie aktywowaniu przez ogrzewanie do wysokich temperatur w obecności powietrza.

Stwierdzono, że można wytworzyć katalizator do polimeryzacji α -olefin przewyższający aktywnością katalizatory wytworzone znanym sposobem, jeżeli na znany nośnik działa się chlorkiem chromyłu i tak otrzymaną masę poddaje aktywowaniu przez ogrzewanie w obecności tlenu, gazów zawierających tlen albo gazów obojętnych.

W sposobie według wynalazku jako nośniki stosuje się krzemionkę, tlenek glinu lub ich mieszaninę.

Na wyżej wymienione nośniki działa się chlorkiem chromyłu w stanie ciekłym lub w roztworze w odpowiednim rozpuszczalniku takim jak 1,2-dwubromoetan, nitrobenzen, chloroform i ete-

2

rochlorek węgla lub najkorzystniej w stanie gazowym. Umożliwia to otrzymanie na nośniku jednocząsteczkowej warstwy związków chromu. W grubszych warstwach otrzymanych znanymi sposobami jako katalizator działa tylko warstwa zewnętrzna a wewnętrzne zostają niewykorzystane. Korzystne jest uniknięcie stosowania roztworów w wodzie, którą trudno jest całkowicie usunąć z podłoża, nawet w podwyższonych temperaturach aktywowania.

Aktywowanie katalizatorów wytworzonych sposobem według wynalazku prowadzi się przez ogrzewanie do temperatury 150—800°C w obecności tlenu, gazów zawierających tlen lub gazu obojętnego. W celu otrzymania katalizatorów szczególnie aktywnych w polimeryzacji alfa-olefin, aktywowanie prowadzi się korzystnie w temperaturach 300—600°C.

Katalizatory wytworzone sposobem według wynalazku, wykazujące zawartość chromu poniżej 10%, korzystnie 0,1—4%, dają bardzo dobre wyniki w polimeryzacji alfa-olefin.

W opisie patentowym nr 52198 podany jest sposób wytwarzania katalizatorów zawierających związki chromu, polegający na reakcji związku chromu zawierającego fluor z nośnikiem zawierającym związki krzemu.

Przykładem takiego sposobu jest reakcja fluoru chromyłu z nośnikiem zawierającym krzemionkę. Tak wytworzone katalizatory są szczególnie

aktywne w procesie polimeryzacji alfa-olefin. Stwierdzono, że ten sposób wytwarzania katalizatora można połączyć ze sposobem według wynalazku.

Katalizatory otrzymane przez działanie na nośnik zawierający krzem mieszaniną chlorku chromyłu i fluorku chromyłu w fazie gazowej, ciekłej lub w roztworze i poddawanie otrzymanej masy aktywowaniu, stosowane w polimeryzacji alfa-olefin wykazywały efektywność wyższą od efektywności pojedynczych katalizatorów, wytworzonych przez działanie fluorkiem chromyłu lub chlorkiem chromyłu na ten sam nośnik. W tym przypadku prawie cały fluor wprowadzony w postaci fluorku chromyłu związany zostaje z katalizatorem, podnosząc skuteczność jego działania.

Następujące przykłady mają na celu lepsze wyjaśnienie wynalazku.

Przykład I. 0,9 g chlorku chromyłu wprowadzono do reaktora zaopatrzonego w bełkotkę i rurę wylotową. Bełkotka była połączona ze źródłem azotu, podczas gdy rura wylotowa była połączona z drugim reaktorem. W reaktorze tym prowadzono proces w złożu fluidalnym zawierającym 10 g mieszaniny krzemionki i tlenku glinu, przy czym zawartość krzemionki wynosiła 87%, a tlenku glinu 13%. Przez wprowadzenie azotu bełkotką do chlorku chromyłu, pary chlorku chromyłu były przeprowadzane do złoża z krzemionki i tlenku glinu, utrzymywanego w temperaturze 200°C.

Po osadzeniu się całego chlorku chromyłu na nośniku, doprowadzano dalej suche powietrze. Temperaturę katalizatora podwyższono do 500°C i tę temperaturę utrzymywano w ciągu 2 godzin.

Po oziębieniu otrzymanego katalizatora stosowano go z dobrymi wynikami do polimeryzacji etylenu do stałego produktu.

Następnie przygotowano katalizator według znanego sposobu przez impregnowanie takiej samej krzemionki i tlenku glinu wodnym roztworem tlenku chromu i wysuszenie w piecu. Wysuszony katalizator aktywowano również w strumieniu suchego powietrza w ciągu 2-ch godzin w temperaturze 500°C.

Oba katalizatory porównano w procesie polimeryzacji etylenu przeprowadzonej według następującej metody:

Zawieszoną katalizatora w cykloheksanie wprowadzono do autoklawu z mieszałem o pojemności 500 ml, następnie wprowadzono etylen i mieszaninę ogrzano do odpowiedniej temperatury. Etylen doprowadzano w sposób ciągły utrzymując stałe ciśnienie.

Po zakończeniu polimeryzacji ochłodzono autoklaw, oddzielono polimer od roztworu i wysuszono.

Warunki procesu i wyniki wskazane są na poniższej tablicy.

Przykład II. 1,8 g chlorku chromyłu i 20 g mieszaniny krzemionki i tlenku glinu umieszczono w urządzeniu analogicznym do opisanego w przykładzie I. Chlorek chromyłu osadzono na nośniku przy zastosowaniu takiego samego sposobu jak podany w przykładzie I, z wyjątkiem tego, że zamiast azotu stosowano tlen. Gdy cały chlorek chromyłu został osadzony na nośniku, tlen doprowadzano dalej w ciągu dalszych 20 godzin, po czym katalizator aktywowano w ciągu 2 godzin w temperaturze 510°C w strumieniu suchego powietrza.

Przykład III. Katalizator wytworzono jak następuje: 5 g chlorku chromyłu umieszczono w szklanym naczyniu, zaopatrzonym w bełkotkę do gazu i rurę wylotową. Strumień gazu obojętnego wprowadzano przez bełkotkę. Mieszaninę gazu obojętnego i par chlorku chromyłu przesyłano rurą do drugiego reaktora, zawierającego krzemionkę i tlenek glinu, przy czym zawartość krzemionki wynosiła 87%. Po około 1 godzinie zatrzymano doprowadzanie mieszaniny gazów do nośnika i katalizator aktywowano przez ogrzewanie w ciągu 2 godzin do temperatury około 500°C.

Przykład IV. 0,9 g chlorku chromyłu wprowadzono do szklanego reaktora zaopatrzonego w bełkotkę i rurę wylotową, połączoną z drugim reaktorem odpowiednim do prowadzenia w nim procesu metodą złoża fluidalnego, zawierającym 15 g krzemionki Ketjen uprzednio wysuszonej w ciągu 1 godziny w temperaturze 350°C. Pary chlorku chromyłu były przesyłane do reaktora, zawierającego krzemionkę, za pomocą strumienia suchego powietrza doprowadzanego przez bełkotkę.

Tablica

	Ilość użytego katali- zatora	Ilość użytego rozpusz- czalnika	Tempe- ratura polime- ryzacji	Ciśnie- nie	Czas polime- ryzacji	Otrzy- mano polimeru	Stosunek ilości otrzyma- nego po- limeru do kataliza- tora	Stosunek ilości otrzyma- nego po- limeru do chromu zawarte- go w ka- taliza- torze
Katalizator według wynalazku	g 2,80	ml 250	°C 140	atm 36	godzin 2	g 59	g/g 21,1	g/g 794
Katalizator według znanego sposobu	3,0	250	140	35	2	28	9,3	495

Po dostarczeniu wszystkiego chlorku chromylu temperaturę w reaktorze zawierającym krzemionkę podniesiono do 300°C i tę temperaturę utrzymywano w ciągu 2 godzin w atmosferze suchego powietrza.

Otrzymano masę katalityczną zawierającą 1,58% chromu.

Przykład V. 1,4 g chlorku chromylu i 23 g tlenku glinu Ketjen'a stopień A, uprzednio wysuszonego w ciągu 3 godzin w temperaturze 500°C wprowadzono do urządzenia analogicznego do opisanego w przykładzie IV. Chlorek chromylu osadzano na tlenku glinu metodą opisaną w przykładzie IV.

Po ogrzewaniu do temperatury 300°C w ciągu około 1/2 godziny, w strumieniu suchego powietrza, otrzymano masę katalityczną zawierającą 2,14% chromu.

Przykład VI. Do szklanej kolby o pojemności 0,5 litra wprowadzono 120 ml czterochlorku węgla i 4,5 g chlorku chromylu. Do otrzymanego roztworu wprowadzono podczas mieszania 50 g mieszaniny krzemionki i tlenku glinu Davisona, o zawartości 87% krzemionki i 13% tlenku glinu, uprzednio wysuszonych w ciągu 3 godzin w temperaturze 400°C.

Po mieszanii otrzymanej zawiesiny w ciągu 90 minut w temperaturze około 70°C czterochlorek węgla usunięto za pomocą destylacji.

Katalizator usunięto z kolby i ogrzewano w temperaturze 300°C w ciągu 1 godziny w strumieniu suchego powietrza w reaktorze dostosowanym do prowadzenia procesu metodą złoża fluidalnego.

Otrzymano masę katalityczną zawierającą 2,46% chromu.

Przykład VII. 2 g chlorku chromylu umieszczono w barboterze Monel'a, przez który przechodziła mieszanina gazów, zawierająca 90% azotu i 10% fluorowodoru, z przepływem 500 ml/minutę.

Mieszaninę gazów przechodzącą z barbotera i składającą się z chlorku chromylu, fluorku chromylu, chlorofluorku chromylu, chlorowodoru, fluorowodoru i azotu przeprowadzano w temperaturze pokojowej przez reaktor ze stali nierdzewnej, zawierający 100 g mieszaniny krzemionki i tlenku glinu Davison'a, o zawartości 87% krzemionki i 13% tlenku glinu. Gdy już nic nie pozostało chlorku chromylu w barboterze, zatrzy-

mano przepływ fluorowodoru, utrzymano jedynie przepływ azotu w celu usunięcia z katalizatora niezwiązanego fluorowodoru. Otrzymany katalizator zawierał 1,37% chromu.

Przykład VIII. Do urządzenia analogicznego do opisanego w przykładzie VI wprowadzono 1,4 g chlorku chromylu i 21 g mieszaniny krzemionki i tlenku glinu, zawierającej 87% krzemionki i 13% tlenku glinu, uprzednio wysuszonych w temperaturze 400°C w ciągu 2 godzin.

Chlorek chromylu przesyłano do mieszaniny krzemionki i tlenku glinu za pomocą strumienia suchego powietrza.

Po osadzeniu się całego chlorku chromylu na nośniku, nośnik ogrzewano do temperatury 300°C w ciągu 1/2 godziny w strumieniu suchego powietrza.

Otrzymany katalizator zawierał 2,02% chromu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania katalizatorów do polimeryzacji α -olefin przez osadzanie związków chromu na krzemionce albo tlenku glinu lub ich mieszaninie i obróbkę otrzymanego produktu w podwyższonej temperaturze, **znamienny tym**, że na nośnik działa się chlorkiem chromylu lub mieszaniną chlorku chromylu z fluorkiem chromylu i otrzymaną masę aktywuje się przez ogrzewanie w obecności tlenu, gazów zawierających tlen lub gazów obojętnych.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że aktywowanie prowadzi się przez ogrzewanie do temperatury 150—800°C, korzystnie 300—600°C, w obecności tlenu, gazów zawierających tlen lub gazów obojętnych.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że chlorek chromylu stosuje się w fazie gazowej.
4. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że chlorek chromylu stosuje się w fazie ciekłej lub roztworze.
5. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że stosuje się mieszaninę chlorku chromylu i fluorku chromylu w fazie gazowej.
6. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że stosuje się mieszaninę chlorku i fluorku chromylu w fazie ciekłej ewentualnie w roztworze.