

ELJÁRÁS SZÉN-MONOXIDBÓL ÉS EGY VAGY TÖBB OLEFINESZEN
TELITETLEN VEGYÜLETBŐL FELÉPÜLŐ LINEÁRIS ALTERNÁLÓ
POLIMEREK ELŐÁLLÍTÁSÁRA

SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V., Hága,
Hollandia

A bejelentés napja: 1992. 05. 27.

Elsőbbsége: 1991. 05. 29. (91201318.2) Hollandia

K I V O N A T

A találmány szerinti eljárással lineáris, alternáló polimereket állítanak elő, szén-monoxidból és egy vagy több olefinesen telítetlen vegyületből, egy hígítóközegben oldott katalizátor és a monomerek emelt hőmérsékleten és nyomáson történő érintkeztetésével, mely hígítóközeggel a keletkező polimer szuszpenziót képez. A találmány szerinti eljárás során az érintkeztetést egy olyan rendszerben kivitelezik, amely legalább egy reaktorból és legalább egy mechanikus érintkeztető zónából áll, mely mechanikus érintkeztető zóná(k)ban jelenlévő szuszpenzió térfogata sokkal kisebb mint a reaktor(ok)ban lévő szuszpenzió térfogata. A mechanikus érintkeztető zóná(k)on a szuszpenziót áthajtják és a szuszpenzióban diszpergálódott polimer részecskéket a mechanikus érintkeztető zóná(k)ban nagy nyíróerő hatásának teszik ki.

1763/92

KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY

65796

Képviselő:

Danubia Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft.

WS20⁵ COS F 2/18

COS F 4/80

COS F 10/02

ELJÁRÁS SZÉN-MONOXIDBÓL ÉS EGY VAGY TÖBB OLEFINESZEN
TELÍTETLEN VEGYÜLETBŐL FELÉPÜLŐ LINEÁRIS, ALTERNÁLÓ
POLIMEREK ELŐÁLLÍTÁSÁRA

SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V., Hága,
Hollandia

Feltalálók:

BUIJSINGH Paulus David, Hága

LINDHOUT Izaak, Hága

Hollandia

A bejelentés napja: 1992. 05. 27.

Elsőbbsége: 1991. 05. 29. (91201318.2) ~~Hollandia~~ EP

A találmány tárgya eljárás lineáris, alternáló polimerek előállítására szén-monoxidból és egy vagy több olefinesen telítetlen vegyületből.

A találmány szerinti eljárással előállított polimerek lineáris, alternáló polimerek, azaz olyan lineáris polimerek, amelyekben a szén-monoxidból származó egységek és az olefine-sen telítetlen vegyületekből származó egységek váltakozó sor-rendben vannak. Ezeket a polimereket úgy állítjuk elő, hogy a monomereket emelt hőmérsékleten és nyomáson egy katalizátorral érintkeztetjük egy hígítóközeg jelenlétében, mely hígítóközeg-ben a polimer oldhatatlan, illetve gyakorlatilag oldhatatlan, és így módon a hígítóközeggel szuszpenziót képez.

Több éve intenzív kutatómunkát folytatunk az ilyen típusú polimerek előállítására. Kezdetben a kutatómunka a katalizátorok javítására irányult. Az ilyen irányú kísérleteket kisméretű reaktorokban, amelyek 1 kg-nál kevesebb hígítóközeg-et tartalmaztak, folytattuk le. A keverési sebességet önké-nyesen meglehetősen nagyra állítottuk be. Mivel kisméretű reaktorok esetében a kevertetés költsége nem jelentős, nem fordítottunk figyelmet arra, hogy vajon ugyanolyan polimeri-zációs eredményeket érhetnénk-e el lassabb keverés alkalmazása mellett is.

Az ipari méretű polimer előállítására irányuló munkánk során viszont nagyobb méretű reaktorokban - amelyek több mint 10 kg hígítóközeg-et tartalmaztak- is folytattunk polimerizá-ciós kísérleteket. Az ilyen méretű reaktoroknál és méginkább az ipari méretű reaktoroknál -amelyek több mint 1000 kg hígí-tóközeg-et tartalmazhatnak - a kevertetés költsége jelen-

tős tényező a gazdaságosság szempontjából.

A kisméretű reaktorok nagyobb méretűre - azaz több mint 10 kg hígítóközeget tartalmazó reaktorokra - váltása előtt kísérletet folytattunk a nagyobb méretű reaktorokban, a keverőberendezéssel a polimer szuszpenzióba átvitt energia (a továbbiakban - energiasűrűség - kW/m^3 ; átvitt energia az adott reaktorban lévő szuszpenzió térfogatára vonatkoztatva) és a polimerizációs eredmények közötti kapcsolat meghatározására. Vizsgálatunk eredménye szerint egy szuszpenziók homogenizálására alkalmas geometriájú kevert reaktorban, az energiasűrűség, amelynél a polimerizáció sebessége megközelítőleg a maximális érték 90 %-a, $0,5 \text{ kW/m}^3$ alatt van.

Mivel semmiféle jelzést nem kaptunk arranézve, hogy a több mint 10 kg hígítóközeget tartalmazó reaktorokban bármiféle előnye lehet $0,5 \text{ kW/m}^3$ -nél nagyobb energiasűrűségek alkalmazásának, a kisméretű reaktorok nagyobb méretűre - azaz több mint 10 kg hígítóközeget tartalmazó reaktorokra - váltása után is legfeljebb $0,5 \text{ kW/m}^3$ energiasűrűséget alkalmaztunk.

További kutatómunkánk során azonban úgy találtuk, hogy a nagyobb méretű reaktorokban - azaz a 10 kg hígítóközegnél többet tartalmazó reaktorokban - előállított alternáló polimerek térfogatsűrűsége nagymértékben függ az előállítás folyamán alkalmazott energiasűrűségtől. Úgy találtuk, hogy nagy energiasűrűségek alkalmazása mellett nagy térfogatsűrűségű polimerek állíthatók elő.

Úgy találtuk továbbá, hogy az ilyen nagy energiasűrűségeket oly módon lehet a reakcióelegybe átvinni, hogy a polimer részecskéket tartalmazó szuszpenziót legalább egy mechani-

kus érintkeztetési zónán hajtjuk át.

Fentiek alapján találmányunk tárgya eljárás lineáris, alternáló polimerek előállítására szén-monoxidból és egy vagy több olefinesen telítetlen vegyületből egy hígítóközegben oldott katalizátor és a monomerek emelt hőmérsékleten és nyomáson történő érintkeztetésével, mely hígítóközeggel a keletkező polimer szuszpenziót képez. A találmány szerinti eljárás során az érintkeztetést egy olyan rendszerben kivitelezzük, amely legalább egy reaktorból és legalább egy mechanikus érintkeztető zónából áll, mely mechanikus érintkeztető zóná(k)ban jelenlévő szuszpenzió térfogata sokkal kisebb mint a reaktor(ok)ban lévő szuszpenzió térfogata, és mely mechanikus érintkeztető zóná(k)on a szuszpenziót áthajtjuk és a szuszpenzióban diszpergálódott polimer részecskéket a mechanikus érintkeztető zóná(k)ban nagy nyíróerő hatásának tesszük ki.

Szakemberek számára nyilvánvaló, hogy a polimerizációs reaktorban előállított polimer por egyik legfontosabb tulajdonsága a térfogatsűrűség. A térfogatsűrűség fontos szerepet játszik az alternáló polimerek előállításában, tisztításában, tárolásában, szállításában és feldolgozásában. A polimerek előállítási eljárásában a térfogatsűrűség határozza meg az adott reaktortérfogatban előállított polimer mennyiségét. A polimerek tisztítása, mint például szűrés, mosás vagy szárítás folyamán nagymértékben a polimerek térfogatsűrűsége határozza meg az adheráló víz mennyiségét. A polimerek szárításánál és tárolásánál pedig ismeretes az a szabály, miszerint minél nagyobb a polimer térfogatsűrűsége, annál kedvezőbbek a folyási

tulajdonságai, és annál kisebb helyet foglal el. A polimerek feldolgozásánál, vagyis formázott tárgyakká alakításánál, a nagy térfogatsűrűség előnyös, mivel a nagy térfogatsűrűségű polimereket nem szükséges tömöríteni abból a célból, hogy szor-
kásos feldolgozógépekkel feldolgozhatók legyenek.

Valószínűnek tartjuk, hogy a reaktorban lévő hígító-
közegben a szilárd polimer részecskék a szabályos gömbforma kialakulása helyett véletlenszerűen, különböző irányokban nö-
vekednek. Ily módon szabálytalan formájú részecskék alakulnak ki, ami azt jelenti, hogy felületük nagyobb mint az azonos tö-
megű gömbformájú részecskéké. Ennek eredményeképpen "pelyhes"
formájú termék alakul ki, azaz nagyon kis térfogatsűrűségű
termék. A találmány szerinti eljárás során minden egyes sza-
bálytalan formájú részecskét olyan mechanikai erőhatásnak te-
szünk ki, amely nagyobb az agglomerizációs erőnél, és ezáltal
a szabálytalan "tüskék" és ehhez hasonló képződmények letöre-
deznek, és a részecskék formája szabályosabb (gömb) lesz. Más
szavakkal, a szilárd polimer részecskék nagy részének fajlagos
felülete (felület/tömeg egység) csökken. Az előzőekben használt
"szilárd polimer részecskék nagy részének" kifejezés alatt
legalább 50 %, előnyösen 90 % részt értünk.

A mechanikus érintkeztetési zóna(k) a reaktor(ok)ban
jelenlévő bármilyen hagyományos keverő kiegészítője vagy
helyettesítője lehet. A technika állása ismeretében mindez-
ideig nem ösztönzött semmi arra, hogy a nagyméretű reaktorokat
nagyobb energiasűrűséget biztosító keverőkkel, vagyis a reak-
tánsok megfelelő elkeverését biztosító keverésnél (amit a re-
akciósebesség jelez) nagyobb energiaközlést biztosító keverők-

kel szereljük fel. Ezért az eddig alkalmazott keverőkkel elért energiasűrűség nem volt elegendő ahhoz, hogy a polimer részecskék felülete jelentős mértékben csökkenjen.

A találmány szerinti eljárásban a mechanikus érintkeztetési zóna a polimerizációs rendszernek egy olyan része, ami a reaktor edény(ek)en kívül vagy belül helyezkedik el, térfogata sokkal kisebb, mint a reaktor(ok)ban jelenlevő szuszpenzió térfogata és amelyeken keresztül a polimerizáció részecskéket tartalmazó szuszpenzió egy részét áthajtjuk. A mechanikus érintkeztetési zónában a polimer részecskéket nagy nyíróerő hatásának tesszük ki. Megfelelően a mechanikus érintkeztetési zóná(k)ban jelenlevő szuszpenzió össztérfogata a reaktor(ok)ban jelenlevő szuszpenzió össztérfogatának legfeljebb 10%-a. Előnyösen a mechanikus érintkeztetési zóná(k)ban jelenlevő szuszpenzió össztérfogatának és a reaktor(ok)ban jelenlevő szuszpenzió össztérfogatának aránya $1:500\ 000 - 1:20$, még előnyösebben $1:50\ 000 - 1:50$. Alkalmas módon a mechanikus érintkeztetési zóna a rendszer azon része, amelyben a katalizátort tartalmazó hígító közeget érintkezésbe hozzuk a rendszer más részeiben kialakult polimer részecskékkal, és adott esetben a monomerekkel is.

A szuszpenziót, amelyet a mechanikus érintkeztetési zónában nagy nyíróerőnek akarunk kitenni, a reaktorok egyikéből vonhatjuk ki, majd a mechanikus érintkeztetési zónán történő áthajtás után ugyanabba a reaktorba visszatáplálhatjuk. Abban az esetben, ha a rendszer két vagy több reaktort tartalmaz, előnyös lehet ha a szuszpenziót az első reaktorból vonjuk ki, majd a mechanikus érintkeztetési zónán - ahol a

nagy nyírőerőnek tesszük ki - való áthajtás után a második reaktorba tápláljuk vissza. Ez különösen folyamatos eljárás esetében előnyös.

Amint a fentiekben kifejtettük, a találmány szerinti polimerizációs eljárásban a polimer szuszpenziót nagy nyírőerő hatásának kell kitenni. Félüzemi kísérleteink szerint nagyon jó polimerizációs eredményeket lehet elérni, ha a mechanikus érintkeztetési zóná(k)ban a reaktor(ok)ban lévő polimer szuszpenzió össztérfogatára vonatkoztatva a polimer szuszpenziónak $0,25 - 50 \text{ kW/m}^3$, előnyösen $2 - 40 \text{ kW/m}^3$ és még előnyösebben $4 - 25 \text{ kW/m}^3$ mechanikus energiát adunk át.

A mechanikus érintkeztetési zóna alkalmas módon egy olyan berendezés, amely alkalmas egy folyadék közegben a szilárd részecskék intenzív elegyítésére, diszpergálására, homogenizálására, emulgeálására és/vagy méretük csökkentésére. Ilyen berendezések lehetnek például (fogazott, kolloid vagy korund lemez) forgórész-állórész berendezés, golyósmalom, tálcás törőmalom, propeller szivattyú vagy porlasztó-keverő fúvóka. Jó eredményeket kapunk porlasztó-keverő fúvóka alkalmazásával.

A porlasztó-keverő fúvóka(k) lehet(nek) venturi cső(vek) [J. H. Perry: Chemical Engineers' Handbook 3. kiadás, (1953) 1285. oldal 61. ábra], előnyösen porlasztó keverő, [mint például a J. H. Perry: Chemical Engineers' Handbook 3. kiadás, (1953) 1203. oldal 2. ábra és R. H. Perry és C. H. Chilton: Chemical Engineers' Handbook 5. kiadás (1973) 6-15. oldal és 6-31. ábra] vagy még előnyösebben vízszugár szivattyú [G. G. Brown és társai: Unit Operations 4. kiadás,

(1953) 194. oldal, 210. ábra].

A találmány szerinti eljárás előnyös megvalósítási módjánál porlasztó-keverő fúvókát alkalmazunk, a hígítókőzeggel kialakított polimer szuszpenziót a reaktorból eltávolítjuk és legalább részben visszacirkuláltatjuk a porlasztó-keverő fúvókán át, mely fúvóka legalább egy, az oldalfalán lévő nyíláson át egy vagy több monomert is beszív, a szuszpenzió nagy részét eltávolítjuk a rendszerből. Úgy találtuk, hogy a szuszpenzió visszacirkuláltatásával és a mechanikus érintkeztető zónán történő áthajtásával a polimer részecskéket viszonylag szabályos forma növekedésére készíthetjük.

Bár a porlasztó-keverő fúvókát a reaktorfal bármely részén elhelyezhetjük, igen jó polimerizációs eredményeket kapunk, ha a porlasztó-keverő fúvókát a reaktor tetején helyezzük el, és a polimer részecskéket és a hígítókőzeget tartalmazó szuszpenziót a reaktor aljáról vonjuk ki. Ezért előnyösen a porlasztó-keverő fúvókát a reaktor tetején helyezzük el, és a polimer részecskéket és hígítókőzeget tartalmazó szuszpenziót pedig a reaktor aljáról vonjuk ki. A szuszpenziót legalább részben visszacirkuláltatjuk a reaktor tetején elhelyezkedő porlasztó-keverő fúvókán át a reaktor felső részébe, miközben a porlasztó-keverő fúvóka oldalfalán lévő egy vagy több nyíláson át a monomerek beszívódnak.

Nagy polimerizációs hozam elérése céljából célszerű a találmány szerinti eljárásban a szuszpenzióban minél nagyobb polimer koncentrációt fenntartani. Másrésről azonban a szuszpenzióban lévő polimer mennyiségének gyakorlati korlátai vannak: nagyon magas polimer koncentráció esetében a szuszpenziót

nem lehet zagyszivattyúval cirkuláltatni és nem lehet a porlasztó-keverő fúvókán áthajtani. Ezért a találmány szerinti eljárásban a szuszpenzió polimer koncentrációját legalább 5 tömeg% és legfeljebb 60 tömeg% között tartjuk.

Megfelelő nagy hozam elérése érdekében a reakcióelegyet megfelelő időn át a reaktorban kell tartani. A találmány szerinti eljárásban a szuszpenziót a reaktorban átlagosan 1 - 30 órán át tartjuk.

A szuszpenzió előnyös tartózkodási ideje a reaktorban és előnyös lineáris sebessége a porlasztó-keverő fúvókán át együttesen határozza meg az 1 óra alatt visszacirkuláltatott szuszpenzió térfogata és a reaktor térfogata közötti arányt. Ez az arány előnyösen 2 - 100 közötti.

A polimer reakció enyhén exoterm. Ha a reakciót viszonylag kisméretű reaktorban kivitelezünk, akkor a reaktor külső felületének és térfogatának aránya olyan, hogy a hőveszteség a reaktorfalán át nagyobb mint a reakció alatt keletkezett hő. Ezért ilyen viszonylag kisméretű rendszerek alkalmazása esetében a polimer szuszpenziót előnyösen melegítjük a porlasztó-keverő fúvókával történő visszacirkuláltatás előtt. Viszonylag nagyméretű reaktor alkalmazása esetében azonban a reakció folyamán több hő keletkezik, mint ami elvezetődhet a reaktorfalán át. Ezért ez esetben a visszacirkuláltatott szuszpenziót a reaktorba történő bejuttatás előtt előnyösen le kell hűteni.

Gyakorlati okokból a találmány szerinti eljárás alatt a reaktort nem teljesen töltjük ki szuszpenzióval és ezért a szuszpenzió szintje fölött a reaktor tetejében egy vagy több

monomerből álló gázsüveg helyezkedik el. Célszerűen ennek a gázsüvegnek a térfogata nem több mint a reaktor térfogatának 40 %-a.

A reaktorba a porlasztó-keverő fúvókából a beadagolás történhet a szuszpenzió szintje alatt vagy fölött. Az eldugulás elkerülése céljából előnyös, ha a beadagolás a szuszpenzió szintje alá történik.

A találmány szerinti eljárás előnyös megvalósítási módjánál a gázsüvegből, a reaktorfalán át, a polimerizálandó monomer(ek)t tartalmazó gázelegyet vonunk ki, és recirkuláltatunk a porlasztó-keverő fúvóka oldalfalán lévő nyílásokon át, és a recirkuláltatott gázelegybe friss monomer(ek)t adagolunk. Ez esetben a porlasztó-keverő fúvóka(k) által beszívott gáztömeg nagyobb mint abban az esetben, ha a gázsüvegből nem cirkuláltatnánk vissza a monomereket. A porlasztó-keverő fúvóka(k)ban és a reaktorban a diszpergálódott gáztömeg növekedésével a reakciókörülmények javulnak, ami nagyobb térfogatsűrűségű polimer kialakulásához vezet.

A monomerek visszacirkuláltatása a gázsüvegből a porlasztó-keverő fúvókán át azért is előnyös, mert ily módon a reaktoron kívül elhelyezett hőcserélő alkalmazásával a visszacirkuláltatott gázelegy hűtésével vagy fűtésével szabályozni lehet a reaktor hőmérsékletét.

Ennek hatásfokát javíthatjuk, ha a friss monomer gázelegyet a hűtés vagy fűtés előtt adjuk a recirkuláltatott gázelegyhez.

Amint a fentiekben említettük, a reakcióhőmérsékletet szabályozhatjuk a visszacirkuláltatott szuszpenzióáram hűté-

sével vagy fűtésével is, azonban előnyösebb ha csak a visszacirkuláltatott gázáram hűtésével vagy fűtésével szabályozzuk a hőmérsékletet.

A találmány szerinti eljárást szakaszos vagy folyamatos módon is kivitelezhetjük. Előnyös a folyamatos üzemmód. Folyamatos eljárásban a szuszpenzió egy részét folyamatosan eltávolítjuk a rendszerből és a hígítóközeget folyamatosan elváltatjuk a polimertől. A hígítóközeget előnyösen visszacirkuláltatjuk a rendszerbe, célszerűen a kimerült katalizátor eltávolítása és friss katalizátor adagolása után. A polimert az eljárás végtermékeként kapjuk.

A rendszerből eltávolított szuszpenzió térfogata 1 m^3 reaktorban lévő szuszpenzióra vonatkoztatva óránként $0,03 - 1,0 \text{ m}^3$.

A technika állásából ismert, hogy szakaszos eljárás esetében a reaktor eldugulását meg lehet előzni, ha a monomerek és a katalizátor érintkeztetése előtt a hígítóközegben az előállítandó polimerrel azonos összetételű polimert szuszpendálunk

$$a \geq 100 \times b \times c$$

összefüggés által meghatározott mennyiségben, ahol

- a jelentése g polimer/l hígítóközeg,
- b jelentése a polimer közepes részecskemérete (m),
- c jelentése a polimer térfogatsűrűsége (kg/m^3).

Ha a találmány szerinti eljárást szakaszos berendezésben valósítjuk meg a fenti összefüggést célszerű alkalmazni.

A találmány szerinti eljárásban a szén-monoxid és az egy vagy több olefinesen telítetlen vegyület polimerizálásához olyan katalizátort alkalmazunk, amely képes lineáris, alternáló polimerek képződését elősegíteni. Fenti célra alkalmas katalizátorok többek között a periódusos rendszer VIII. csoportjába tartozó fémeket tartalmazó katalizátorok. A VIII. csoportba tartozó fémekhez soroljuk a nemesfémeket, mint például ruténium, ródium, palládium, ozmium, irídium és platina, csakúgy mint a vas-csoportba tartozó fémeket, mint például vas, kóbalt és nikkel. A találmány szerinti eljárásban katalizátorként előnyösen palládiumot, nikkelt vagy kóbaltot tartalmazó katalizátorokat alkalmazunk. Különösen előnyös a palládiumtartalmú katalizátor. A találmány szerinti eljárásban a VIII. csoportba tartozó fémeket tartalmazó katalizátorok a fémeket előnyösen egy karbonsavsó formájában tartalmazzák. Különösen előnyösek azok a katalizátorok, amelyek a fémet acetát formájában tartalmazzák.

A VIII. csoportba tartozó fémen kívül a találmány szerinti eljárásban előnyösen alkalmazható katalizátorok egy kétfogú ligandumot is tartalmaznak, amely ligandum a VIII. csoportba tartozó fémmel két foszfortartalmú, nitrogéntartalmú vagy kéntartalmú kétfogú csoporton keresztül komplexet tud kialakítani. Nitrogéntartalmú kétfogú ligandum esetében előnyösek a (I) általános képletű vegyületek, ahol a képletben

X jelentése 3 vagy 4 atomot, amelyek közül legalább kettő jelentése szénatom, tartalmazó szerves hidrcsoport, mint például 2,2'-bipiridin vagy 1,10-fenantrolin.



Kéntartalmú kétfogú ligandumként előnyösek az $R^1S-R-SR^1$ általános képletű vegyületek, ahol

- R^1 jelentése egymástól függetlenül, adott esetben polárisan szubsztituált szénhidrogéncsoport,
 R jelentése legalább két szénatomos, kétvegyértékű szerves hídcsoporthoz, mint például 1,2-bisz(etil-tio)-etán vagy cisz-1,2-bisz(benzil-tio)-etán.

Előnyösek a $(R^1)_2P-R-P(R^1)_2$ általános képletű foszfortartalmú kétfogú ligandumok, a képletben

R^1 és R jelentése a fentiekben megadottal azonos.

Ezek közül még előnyösebbek azok a foszfortartalmú kétfogú ligandumok, amelyek képletében

- R^1 jelentése a foszforatomhoz képest orto-helyzetben legalább egy alkoxicsoporthoz helyettesített aromás szénhidrogéncsoport.

Előnyös a ligandumként 1,3-bisz[bisz(2-metoxi-fenil)-foszfin]-propán tartalmú katalizátor.

Nitrogén- vagy kéntartalmú kétfogú ligandum esetében, ennek mennyisége a VIII. csoportbeli fémre vonatkoztatva 1-50 mol/mol. Foszfortartalmú kétfogú ligandum esetében, ennek mennyisége a VIII. csoportbeli fémre vonatkoztatva 0,5 - 2 mol/mol, előnyösen 0,75 - 1,5 mol/mol.

A találmány szerinti eljárásban alkalmazott katalizátor a VIII. csoportba tartozó fémen, valamint a foszfor-, nitrogén- vagy kéntartalmú kétfogú ligandumon kívül előnyösen egy 6-nál kisebb pK_a -értékű sav, előnyösen 4-nél kisebb pK_a -értékű sav, még előnyösebben 2-nél kisebb pK_a -értékű sav anionját is tartalmazva. 2-nél kisebb pK_a -értékű savra példa-



ként megemlítjük a szulfonsavakat, mint például p-toluolszulfonsavat és a halogén-karbonsavakat, mint például trifluor-ecetsavat. A 6-nál kisebb pKa-értékű sav anionját a katalizátor tartalmazhatja sav és/vagy nem nemes átmenetifém, mint például króm- vagy vas-só formájában. Az anion mennyisége a katalizátorban a VIII. csoportbeli fém 1 móljára vonatkoztatva előnyösen 1 - 100 mol, még előnyösebben 2 - 50 mol.

A találmány szerinti eljárásban a fentiekben említett három komponensű - azaz a) VIII. csoportbeli fémet tartalmazó vegyület, b) 6-nél kisebb pKa-értékű sav vagy ennek nem nemes átmeneti fémmel alkotott sója, és c) két foszfor-, nitrogén- vagy kéntartalmú kétfogú ligandum - katalizátorokon kívül alkalmazhatunk kétkomponensű katalizátorokat is, melyek az a) és b) komponenst, mint például palládium-trifluor-acetátot vagy palládium-p-tozilátot vagy b) és c) komponenst, mint például o-(difenil-foszfino)-benzolszulfonsavat vagy 3-(difenil-foszfino)-propánszulfonsavat tartalmaznak.

A VIII. csoportbeli fémet tartalmazó katalizátorok aktivitásának fokozására a katalizátor tartalmazhat még egy szerves oxidánst is, mint például egy kinont, közelebbről 1,4-kinont, vagy egy nitrovegyületet. Előnyös az 1,4-benzokinon vagy az 1,4-naftokinon alkalmazása. A szerves oxidálószer mennyisége a VIII. csoportbeli fém 1 móljára vonatkoztatva 5 - 5000, előnyösen 10 - 1000 mol.

A találmány szerinti eljárásban szén-monoxiddal polimerizálható olefinesen telítetlen vegyületként alkalmazhatunk csak szenet és hidrogént tartalmazó vegyületeket, de olyan vegyületeket is, amelyek fentiekén kívül egy vagy több hetero-



atomot is tartalmaznak. A találmány szerinti eljárás előnyösen szén-monoxid és egy vagy több olefinesen telítetlen szénhidrogén polimerizálására alkalmazható, mint például etén, propén, 1-butén, 1-hexén, 1-oktén, sztirol, ciklopentén, norbornén vagy diciklopentadién. A találmány szerinti eljárás különösen alkalmas szén-monoxidból és eténből felépülő kopolimerek és szén-monoxidból, eténből és egy α -olefinből, mint például propénből felépülő terpolimerek előállítására.

A találmány szerinti eljárásban olyan hígítóközeget alkalmazunk, amelyben a katalizátor oldódik, és amelyben a keletkező polimer nem oldódik, illetve gyakorlatilag oldhatatlan és ily módon szuszpenziót képez. Hígítóközegeként alkalmazhatunk rövid szénláncú, alifás alkoholokat, előnyösen metanolt.

A találmány szerinti eljárásban a katalizátor mennyisége széles határok között változhat. Abban az esetben, ha katalizátorként VIII. csoportbeli fémtartalmú katalizátort használunk, a katalizátort olyan mennyiségben alkalmazzuk, hogy 1 mol polimerizálandó olefinesen telítetlen vegyületre 10^{-7} - 10^{-3} mol, előnyösen 10^{-6} - 10^{-4} mol VIII. csoportbeli fém jusson.

A találmány szerinti eljárást előnyösen 25 - 150 °C hőmérsékleten és 0,2 - 15 mPa nyomáson, még előnyösebben 30 - 130 °C hőmérsékleten és 0,5 - 10 mPa nyomáson kivitelezük. Az olefinesen telítetlen vegyületet és a szén-monoxidot 10 : 1 - 1 : 10 mólarányban, előnyösen 5 : 1 - 1 : 5 mólarányban alkalmazzuk. A találmány szerinti eljárást előnyösen olyan reaktorban kivitelezük, amely több mint 1000 kg hígítóközeget tartalmaz.



A találmány szerinti eljárás folyamatábráját az 1. ábrán mutatjuk be.

A katalizátort és a hígítóközeget tartalmazó oldatot az 1. vezetéken át a 2. vezetékekbe vezetjük, amin keresztül a hígítóanyagot és a polimert tartalmazó szuszpenziót a 3. porlasztó-keverő fúvókába visszacirkuláltatjuk. A szuszpenzió a 3. porlasztó-keverő fúvóka oldalfalában elhelyezkedő egy vagy több nyíláson át a polimerizálandó monomerekből, mint például szén-monoxidból és etilénből álló gázelegyet szív be, ami így a 4. vezetéken át a 3. porlasztó-keverő fúvókába jut. Friss monomereket vezetünk az 5. vezetéken át a 4. vezetékekbe, amelyen keresztül a 7. reaktor felső részében elhelyezkedő 6. gázsüveg-ből a nem polimerizált monomereket visszacirkuláltatjuk. A polimert és a hígítóközeget tartalmazó 8. szuszpenzió a reaktor alján helyezkedik el. Az ábrán 7. reaktorban elhelyezkedő 8. szuszpenzió felső szintjét a 9. szaggatott vonallal jelezzük.

A 4. vezetéken áthajtott gázelegy 10. hőcserélőben történő hűtésével vagy fűtésével szabályozzuk a rendszer hőmérsékletét. A 3. porlasztó-keverő fúvóka alsó nyílásán át a friss és visszacirkuláltatott monomer elegyet, valamint a polimert és hígítóközeget tartalmazó visszacirkuláltatott szuszpenziót a 7. reaktorban elhelyezkedő 8. szuszpenzió 9. felső szintje alá vezetjük.

A 11. vezetéken át a 7. reaktor aljából a 12. szivattyú segítségével szuszpenziót vonunk ki, amit 13. és 2. vezetékeken át a 3. porlasztó-keverő fúvóka felső részébe vezetünk. A 13. vezetékekben visszacirkuláltatott szuszpenzió 14. hőcserélőben történő hűtésével vagy fűtésével szintén szabályozzuk a re-



aktor hőmérsékletét.

A rendszerből a 15 vezetéken át vonjuk el a termék polimert és hígítóközeget tartalmazó szuszpenziót. A termék polimert megfelelő elválasztó eszközök (az ábrán nem mutatjuk), mint például centrifuga vagy szűrő segítségével elválasztjuk az elhasznált katalizátort tartalmazó hígítóközegtől. A katalizátort a hígítóközegből előnyösen desztillációval elválasztjuk. A hígítóközeghez friss katalizátort adunk, majd az így kapott oldatot az 1 vezetéken át szállítjuk a rendszerbe.

A találmány szerinti eljárást az alábbi példákon keresztül részletesen bemutatjuk.

1. példa

Az 1. ábrán bemutatott rendszerben folyamatos eljárásban 0,004 t/nap monomer elegyet, ami egyenlő moláris mennyiségű szén-monoxidot és etént tartalmaz az 5 vezetéken át a 3 porlasztó-keverő fúvókához csatlakozó 4 vezetékben visszacirkuláltatott 5 t/nap monomer elegybe vezetünk. A monomer elegyet a 10 hőcserélőben 83 °C hőmérsékleten tartjuk. A monomereket a 3 porlasztó-keverő fúvókában a 70 t/nap metanolt és polimert tartalmazó szuszpenzió szívja be. Ezt a szuszpenziót a 7 reaktor aljáról a 11 vezetéken át a 12 szivattyú segítségével vonjuk el és a 13 és 2 vezetéseken át cirkuláltatjuk vissza a 3 porlasztó-keverő fúvóka felső részébe. A szuszpenziót a 14 hőcserélőben 83 °C hőmérsékleten tartjuk. A szuszpenzió polimer tartalma 15 tömeg%. Az 1 vezetéken át 3,5 ppm palládiumtartalmú katalizátort tartalmazó friss metanolos oldatot adagolunk a rendszerbe, 0,023 t/nap mennyiségben. A katalizátor összetétele: palládium-acetát + 1,3-

-bisz[bisz(2-metoxi-fenil)-foszfino]-propán + trifluor-ecet-sav.

A polimerizációt a 7 reaktorban 83 °C hőmérsékleten és 2,5 MPa nyomáson játszadjuk le. A reaktor térfogata 0,1 m³, ebből 30 térfogat% a gázsüveg által elfoglalt tér.

A rendszerből a 15 vezetéken át 0,027 t/nap szuszpenziót vonunk el, amely a kimerült katalizátoron kívül 0,004 t/nap polimert és 0,023 t/nap metanolt tartalmaz. A polimert a hígítóközegből szűréssel eltávolítjuk, majd szárítjuk.

Mosás és szárítás után a polimer térfogatsűrűsége 540 kg/m³ és átlagos részecskemérete 80 μ.

A porlasztó-keverő fúvókában a visszacirkuláltatott polimer szuszpenzióknak átadott energia: 9 kW/m³.

Hozam: 6,3 kg/m³/óra.

2. példa

Szakaszos eljárásban az 1. ábrán bemutatott rendszer 7 reaktorába 31 kg metanolt és a metanolra számítva 4 tömeg% szén-monoxidból és eténből felépülő alternáló polimert mérünk be. A rendszert 1,56 MPa szén-monoxiddal és 0,7 MPa etilénnel nyomás alá helyezzük. A reaktorból a szuszpenziót kiszivattyúzzuk és a 11 vezetéken és 3 porlasztó-keverő fúvókán át visszacirkuláltatjuk. A szuszpenziót a 12 szivattyún át 10 kW/m³ energia bevitellel szállítjuk. A monomereket a 4 vezetéken át a 3 porlasztó-keverő fúvókába visszacirkuláltatjuk. A 15 vezetéket ezen folyamatok alatt zárva tartjuk. A szuszpenzió hőmérsékletét 84 °C-on tartjuk és a nyomást az 5 vezetéken át betáplált 1 : 1 térfogatarányú szén-monoxid

és etilén gázeleggyel tartjuk fenn. A reaktorba különböző időpontokban palládium-acetátot, 1,3-bisz[bisz(2-metoxi-fenil)-foszfino]-propánt és trifluor-ecetsavat tartalmazó acetonos katalizátor oldatot adagolunk az 1 vezetéken át oly módon, hogy a palládium kezdeti koncentrációja a metanol tömegére vonatkoztatva 1,4 ppm legyen, majd a palládium koncentrációját fokozatosan emeljük, úgy hogy a 7., 11., 13. és 15. órában 2,75, 4,1, 5,5 és 6,9 ppm legyen.

19 óra eltelte után a 15 vezetéken át a polimer terméket tartalmazó szuszpenziót elvezetjük, szűrjük, a szűrletet metanollal mossuk, majd szárítjuk. 14,4 kg polimert kapunk, aminek térfogatsűrűsége: 600 kg/m^3 .



Szabadalmi igénypontok

1. Eljárás lineáris, alternáló polimerek előállítására szén-monoxidból és egy vagy több olefinesen telítetlen vegyületből, egy hígítóközegekben oldott katalizátor és a monomerek emelt hőmérsékleten és nyomáson történő érintkeztetésével, mely hígítóközeeggel a keletkező polimer szuszpenziót képez, a z z a l j e l l e m e z v e , hogy az érintkeztetést egy olyan rendszerben kivitelezzük, amely legalább egy reaktorból és legalább egy mechanikus érintkező zónából áll, mely mechanikus érintkeztető zóná(k)ban jelenlévő szuszpenzió térfogata sokkal kisebb mint a reaktor(ok)ban lévő szuszpenzió térfogata, és mely mechanikus érintkeztető zóná(ko)n a szuszpenziót áthajtjuk és a szuszpenzióban diszpergálódott polimer részecskéket a mechanikus érintkeztető zóná(k)ban nagy nyíróerő hatásának tesszük ki.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, a z z a l j e l l e m e z v e , hogy a mechanikus érintkeztető zóná(k)ban és a reaktor(ok)ban jelenlévő szuszpenziók összterfogatának aránya $1 : 500\ 000 - 1 : 20$.

3. A 2. igénypont szerinti eljárás, a z z a l j e l l e m e z v e , hogy a mechanikus érintkeztető zóná(k)ban és a reaktor(ok)ban jelenlévő szuszpenziók összterfogatának aránya $1 : 50\ 000 - 1 : 50$.

4. Az 1-3. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, a z z a l j e l l e m e z v e , hogy a mechanikus érintkeztető zóná(k)ban a polimer szuszpenzió, a reaktor(ok)ban jelenlévő polimer szuszpenzió összterfogatára



számítva, $2-40 \text{ kW/m}^3$ mechanikus energiát adunk át.

5. A 4. igénypont szerinti eljárás, a z z a l j e l l e m e z v e , hogy a mechanikus érintkeztető zóná(k)ban a polimer szuszpenzióknak, a reaktor(ok)ban jelenlévő polimer szuszpenzió ösztérfogatára számítva, $4-25 \text{ kW/m}^3$ mechanikus energiát adunk át.

6. Az 1-5. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, a z z a l j e l l e m e z v e , hogy mechanikus érintkeztető zónaként egy olyan berendezést alkalmazunk, amely alkalmas folyékony közegben lévő szilárd részecskék intenzív összekeverésére, diszpergálására, homogenizálására, emulgeálására és/vagy méretének csökkentésére.

7. A 6. igénypont szerinti eljárás, a z z a l j e l l e m e z v e , hogy mechanikus érintkeztető zónaként egy porlasztó-keverő fúvókát alkalmazunk.

8. Az 1-7. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, a z z a l j e l l e m e z v e , hogy az eljárást egy két vagy több reaktorból álló rendszerben kivitelezzük, az első reaktorból szuszpenziót vonunk el, majd a mechanikus érintkeztető zónában nyíróerő hatásának tesszük ki és ezután a második reaktorba visszajuttatjuk.

9. A 7. igénypont szerinti eljárás, a z z a l j e l l e m e z v e , hogy egy reaktorból polimer részecskéket és hígítóközeget tartalmazó szuszpenziót vonunk ki, amit legalább részben visszacirkuláltatunk a reaktorba a porlasztó-keverő fúvókán keresztül, mialatt a porlasztó-keverő fúvóka a falán lévő legalább egy nyíláson át egy vagy több monomert is felszív, a szuszpenzió nagy részét a rendszerből el-



vonjuk, a porlasztó-keverő fúvókát a reaktor tetején alkalmazzuk, a polimer részecskéket és a hígítóközeget tartalmazó szuszpenziót a reaktor aljáról vonjuk ki és legalább részben visszacirkuláltatjuk a reaktor tetején lévő porlasztó-keverő fúvókán keresztül a reaktor felső részébe.

10. A 9. igénypont szerinti eljárás, a z z a l j e l l e m e z v e , hogy a polimer részecskéket és a hígítóközeget tartalmazó szuszpenziót a porlasztó-keverő fúvókába történő visszacirkuláltatás előtt hűtjük vagy fűtjük, majd a porlasztó-keverő fúvókán át a reaktorban elhelyezkedő szuszpenzió szintje alá vezetjük vissza, és a szuszpenzió szintje fölött elhelyezkedő gázsüvegből, mely egy vagy több monomerből áll, gázelegyet vonunk ki és a porlasztó-keverő fúvóka oldalfalán lévő nyílás(ok)on át visszacirkuláltatjuk.

11. A 10. igénypont szerinti eljárás, a z z a l j e l l e m e z v e , hogy a polimer koncentrációt a szuszpenzióban 5-60 tömeg% között tartjuk, az óránként visszacirkuláltatott szuszpenzió és a reaktor térfogatának arányát 2-100 között választjuk meg, és a szuszpenzió átlagos tartózkodási idejét a rendszerben 1-30 óra között tartjuk.

12. Az 1-11. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, a z z a l j e l l e m e z v e , hogy katalizátorként a periódusos rendszer VIII. csoportjába tartozó fémet tartalmazó katalizátort alkalmazunk.

13. A 12. igénypont szerinti eljárás, a z z a l j e l l e m e z v e , hogy VIII. csoportbeli fémként palládiumot tartalmazó katalizátort alkalmazunk, és amely katalizátor egy $(R^1)_2P-R-P(R^1)_2$ általános képletű foszfosz-



tartalmú kétfogú ligandumot, ahol a képletben

R^1 jelentése egymástól függetlenül adott esetben polárisan szubsztituált szénhidrogéncsoport, és

R jelentése legalább kétvegyértékű szerves áthidaló csoport, amely a hídban legalább két szénatomot tartalmaz,

és egy 6-nál kisebb pK_a -értékű sav anionját is tartalmazza.

14. A 13. igénypont szerinti eljárás, a z z a l j e l l e m e z v e , hogy R^1 helyében legalább egy, a foszforatomhoz viszonyítva orto-helyzetben elhelyezkedő alkoxicsoporttal szubsztituált aromás szénhidrogéncsoportot tartalmazó katalizátort alkalmazunk.

15. A 13. vagy 14. igénypontok szerinti eljárás, a z z a l j e l l e m e z v e , hogy a VIII. csoportbeli fém 1 móljára számítva 0,75-1,5 mol foszforligandumot és 2-50 mol 6-nál kisebb pK_a értékű sav anionját tartalmazó katalizátort alkalmazunk.

16. Az 1-15. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, a z z a l j e l l e m e z v e , hogy olefinesen telítetlen vegyületként szénhidrogéneket, előnyösen etént vagy eténből és más olefinesen telítetlen szénhidrogénből, előnyösen eténből és propénből álló elegyet alkalmazunk.

17. A 12-16. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, a z z a l j e l l e m e z v e , hogy katalizátorként olyan VIII. csoportbeli fémet tartalmazó katalizátort alkalmazunk, amely a VIII. csoportbeli fémet az olefinesen telítetlen vegyület 1 móljára számítva 10^{-6} - 10^{-4} mol mennyiségben tartalmazza, és a polimerizációt 30 - 130 °C hőmérsék-

leten és 0,5 - 10 MPa nyomáson, az olefinesen telítetlen vegyület és a szén-monoxid között 5:1 - 1:5 mólarányt fenntartva, hígítóközegeként egy rövidszénláncú alifás alkoholt alkalmazva játszadjuk le.

24 oldal + 2 rajz

ur

A meghatalmazott:

DANUBIA
Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft.
5.