

(19) **DANMARK**



PATENTDIREKTORATET
KØBENHAVN

(12) **FREMLÆGGELSESSKRIFT**



(11) **150784 B**

(21) Patentansøgning nr.: 2397/79

(51) Int.Cl.⁴: **B 01 J 2/06**

(22) Indleveringsdag: 08 jun 1979

(41) Alm. tilgængelig: 14 dec 1979

(44) Fremlagt: 22 jun 1987

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 13 jun 1978 IT 24509/78

(71) Ansøger: *MONTEDISON S.P.A.; 31; Foro Buonaparte; Milano, IT

(72) Opfinder: Mario *Ferraris; ITFrancesco *Rosati; IT

(74) Fuldmægtig: Hofman-Bang & Boutard A/S

(54) **Fremgangsmåde til fremstilling af kugleformede produkter i fast tilstandsform ved stuetemperatur**

(57) Sammendrag:

2397-79

Fremgangsmåde til fremstilling af kugleformede produkter, som er faste ved stuetemperatur og har en diameter imellem 1 og 5000 μm , udgående fra et stof i smeltet tilstand og sammenblandet homogent med mindst én anden ikke-blandbar væske, som ikke reagerer inden i blandingen, og som er til stede i et sådant forhold, at den smeltede væske vil udgøre den dispergerede fase og den anden den kontinuerte fase til gennemgang af blandingen igennem et rør med en længde på 50-100 gange rørets inderdiameter under turbulent strømning, og en efterfølgende afkøling af emulsionen ved rørets udløb til styrkning af den dispergerede fase.

DK 150784 B

Opfindelsen omhandler en fremgangsmåde til fremstilling af kugleformede produkter og af den i krav 1's indledning angivne art.

5 Den hyppigst anvendte fremgangsmåde af denne art går under betegnelsen "sprøjtekøling", som foretages ved hjælp af en dyse eller turbine, og hvor krystallisationen finder sted ved afkøling med en kold gasstrøm, der cirkuleres enten medstrøms eller modstrøms.

10 Herved er det let at fremstille produkter, der er i fast tilstandsform ved stuetemperatur, og produkter, der smelter ved temperaturer over 250 °C.

15 Derimod er det vanskeligt og kostbart at fremstille faste kugleformede partikler ud fra smeltede produkter med lange krystallisationstidsrum, hvilket kræver en forlængelse af den strækning, hvor de små dråber af det forstøvede smeltede produkt bringes i berøring med den størkningen fremkaldende kølegas. Sprøjtekølingskolonnerne skal have en betydelig højde, op til ca. 80 m, med risiko for forurening af den omgivende atmosfære, såfremt
20 udstødsgasserne ikke skrubbes eller vaskes for at tilbageholde de af udstødsgasserne medførte fine partikler.

Opfindelsen har til formål at tilvejebringe en fremgangsmåde af den angivne art uden denne ulempe. Dette opnås ifølge opfindelsen ved en fremgangsmåde af den i krav
25 1's kendetegnende del angivne art.

I almindelighed udgør den væske, som danner den dispergerede fase, fra 0,5 til 50 vægt-%, regnet i forhold til den dispergerende væske.

30 Ved en turbulent strømning forstås en væskes bevægelse gennem et cylindrisk rør med et Reynold-tal over 3000.

Ved rørets udgang bratkøles emulsionen således, at der indtræffer en momentan faseændring af den dispergerede fase. Bratkølingen sker ved blanding med en passende tempereret inert væske, som ikke opløser den dispergerede fase, og kølingen kan ske enten i retning af rørets forlængelse eller i et omrørt kar. Denne væske kan være den samme som anvendt til den kontinuerte fase.

Ydelsen afhænger af rørets indvendige diameter og ikke af den maksimale diameter af de i emulsionen dannede kugleformede partikler. Rørets inderdiameter skal være mindst 3 - 4 gange den maksimale diameter af de kugleformede partikler.

Under driftstemperaturen er den maksimale diameter af de opnåelige kugleformede partikler en funktion af den lineære hastighed af emulsionen under strømmingen igennem røret, af grænsefladespændingen imellem væskerne, af densiteten og viskositeten af det dispergerende medium og af viskositeten af den dispergerede fase. Af disse faktorer er den lineære hastighed og grænsefladespændingen de væsentligste.

For samme inderdiameter af røret, i hvilken emulsionen dannes, og for samme grænsefladespænding svarer der til en forøgelse af den lineære hastighed en formindskelse af den maksimale diameter af de opnåelige kugleformede faste partikler. Ved opretholdelse af en konstant lineær hastighed i røret med samme diameter aftager den maksimale diameter af partiklerne, når grænsefladespændingen aftager.

For at opnå partikler med en maksimal diameter på under 50 μm kan der arbejdes med lineære hastigheder imellem 2 og 20 m/s med væsker med grænsefladespændinger beliggende imellem 10^{-3} og 10^{-4} N/cm. I dette tilfælde har

den tilstedeværende dispergerede fase og den kontinuerte fase et vægtforhold på 0,1-0,3. For at fremstille partikler med større maksimale diametre, især større end 1000 μm , skal der naturligvis arbejdes med mindre lineære hastigheder, sædvanligvis imellem 0,2 og 2 m/s, og anvendes væsker med en større grænsefladespænding end 3×10^{-4} N/cm.

Under disse betingelser er det muligt at fremstille produkter med en snæver partikeldiameterfordeling, hvor den maksimale diameter kan styres og opretholdes under en foreskreven værdi.

Produkterne optræder i form af særskilte kugleformede partikler med en kuglegradsfaktor på omkring 1, men normalt beliggende imellem 0,8 og 1. Den høje kuglegradsfaktor af partiklerne tildeler disse en væsentlig strømnings-evne og en stor rumvægt.

Ved kuglegradsfaktoren forstås forholdet imellem overfladearealet af en kugle med samme rumfang som partiklens og det ydre overfladeareal af den faktiske partikel.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen er anvendelig til organiske eller uorganiske forbindelser med en smeltetemperatur beliggende imellem 20°C og 400°C , såsom urinstof, termoplastiske formstoffer, voksorter, organiske eller uorganiske saltadduktorer. Specielt er fremgangsmåden anvendelig til fremstilling af mikrokugler af adduktorer imellem Mg-halogenider, især magnesiumchlorid og alkoholer eller vand, og i almindelighed elektrondonor-sammensætninger, med eller uden indhold af atomer af aktiv hydrogen, til anvendelse som bærere for katalysatorer. Sådanne katalysatorer kan ud fra mikrokugleformede bærere fremstilles eksempelvis som beskrevet i engelsk patentskrift nr. 1.485.234. Når det dispergerende medium skal anvendes

ved høje temperaturer, eksempelvis 300°C, kan der også anvendes stoffer, der er faste ved stuetemperatur. I dette tilfælde opnås der en dispersion af den dispergerede fase i form af faste kugleformede partikler optaget i en ligeledes fast kontinuert fase.

De dispergerende væsker kan i almindelighed være alifatiske, aromatiske, cycloparaffinske kulbrinter, vand, siliciumolie (methylpolysiloxan), organiske estere af phthalat-typen og flydende polymerer.

Opfindelsen forklares nærmere nedenfor i forbindelse med tegningen, hvor

fig. 1 og 2 viser praktiske udførelsesformer for et apparat til udøvelse af fremgangsmåden ifølge opfindelsen.

Apparatet omfatter et med en røremaskine forsynet kar 1, der kan sættes under tryk, og som omfatter en varmekappe og eventuelt også et udtræksrør, et rør 2, der er forsynet med en varmekappe langs det første afsnit af røret og eventuelt med en kølekappe langs den med karret 1 forbundne rørende, enten direkte eller igennem en pumpe 3, samt et kar 4 med en røremaskine, og i hvilket afkølingen af emulsionen tilendebringes.

Apparatet drives på følgende måde:

I karret 1 ifyldes emulsionens komponenter særskilt under omrøring. Derefter opvarmes apparatet under omrøring til over smeltetemperaturen af den fase, der skal dispergeres.

Omrøringen skal være således, at der muliggøres en dannelse af en homogen blanding af den dispergerede fase med den dispergerende fase. Derefter sendes blandingen enten ved

væskeløftning under tryk eller ved pumpen 3 igennem røret 2 under betingelser for en turbulensstrøm, der sammenblander emulsionen af de to væsker.

5 I den anden sektion af røret 2 eller i samlekarret 4 med røremaskinen tilvejebringes der en øjeblikkelig køling, som vil bevirke en størkning af den dispergerede fase.

Kølingen er en funktion af den temperatur, på hvilken kølevæsken opretholdes, og af mængden af kølemidlet.

10 Den til afkølingen anvendte væske kan være selve den dispergerende fase eller et andet passende kølemiddel.

De kugleformede partikler, som dannes ud fra den dispergerede fase af emulsionen, adskilles efter deres størkning ved afkølingen ved dekantering eller filtrering.

EKSEMPEL 1

15 48 g vandfri magnesiumdichlorid, 77 g vandfri ethylalkohol og 830 ml petroleum blev ifyldt under en inert gasatmosfære ved stuetemperatur i en 2 liter autoklav udstyret med en turbineomrører og et udtræksrør.

20 Blandingen blev derefter opvarmet til 120°C under omrøring, hvorved der dannedes en adduktor imellem $MgCl_2$ og alkoholen, hvilken adduktor smeltede og forblev sammenblandet med dispergeringsmidlet.

25 Inden i autoklaven blev der opretholdt et nitrogentryk på 15 kg/cm^2 . Udtræksrøret fra autoklaven blev forbundet over en ventil med et rør, som blev opvarmet udvendigt til 120°C, hvilket rør havde en inderdiameter på 1 mm og en længde på 3 m.

Ventilen blev åbnet til at lade blandingen strømme igennem røret. Den lineære strømningshastighed androg ca. 7 m/s.

5 Ved rørets udløb blev dispersionen opsamlet i en 5 liter flaske udstyret med en røremaskine og indeholdende 2,5 l petroleum. Flasken blev afkølet udvendigt og opretholdt på en udgangstemperatur på -40°C .

Sluttemperaturen efter opsamlingen af den fra autoklaven udstrømmende emulsion var 0°C .

10 Det kugleformede faste produkt, som udgjorde den dispergerede fase af emulsionen, blev adskilt ved dekantering og filtrering, udvasket med heptan og tørret.

Alle disse operationer blev udført under en atmosfære med en inert gas.

15 Der opnåedes 130 g af $\text{MgCl}_2 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ med et indhold af ca. 20% opløsningsmiddel i form af faste kugleformede partikler med en maksimal diameter på mindre end $50\text{ }\mu\text{m}$ og en middeldiameter på $19\text{ }\mu\text{m}$. Det faste produkt, som blev tørret under vakuum i 2 timer, vejede 105 g.

Rumvægten af produktet androg $0,53\text{ g/cm}^3$.

20 EKSEMPEL 2

Der anvendtes de samme arbejdsbetingelser som under eksempel 1 med den forskel, at der som dispergeringsvæske anvendtes vaselineolie FU, og at den lineære udstrømningshastighed af blandingen i røret androg 4,5 m/s og trykket i autoklaven 10 kg/cm^2 .

25

Som kølevæske blev der anvendt vandfrit heptan.

Der opnåedes 130 g af fast kugleformet $\text{MgCl}_2 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ med et indhold af ca. 17% opløsningsmiddel, svarende til 108 g af produktet tørret under vakuum i 2 timer. Produktet havde følgende egenskaber:

5	maksimal diameter	50 μm
	middeldiameter	21 μm
	rumvægt	0,64 g/cm^3 .

EKSEMPEL 3

- 10 Driftsbetingelser som under eksempel 2 med den undtagelse, at der i autoklaven blev ifyldt 116 g af $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ i stedet for 77 g, og temperaturen blev opretholdt på 100°C .

- 15 Der opnåedes ca. 164 g af $\text{MgCl}_2 \cdot 5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ med et indhold af ca. 18% opløsningsmiddel. Dette produkt blev tørret under vakuum i 2 timer og vejede 135 g. Det kugleformede faststof havde følgende egenskaber:

	maksimal diameter	< 50 μm
	middeldiameter	17 μm
	rumvægt	0,62 g/cm^3 .

EKSEMPEL 4

- 20 Driftsbetingelser som under eksempel 2 med den undtagelse, at der i autoklaven blev ifyldt 130 g af magnesiumchlorid-hexahydrat i fast form ved stuetemperatur og 830 cm^3 af vaselineolie FU. Det hele blev opvarmet til 140°C . Der opnåedes ca. 130 g af kugleformet $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ med et indhold af ca. 12% opløsningsmiddel, svarende til 114 g af tørstof med følgende egenskaber:

	maksimal diameter	< 50 μm
	middeldiameter	15 μm
	rumvægt	0,47 g/cm^3 .

EKSEMPEL 5

Driftsbetingelser som under eksempel 1 med den undtagelse, at der blev anvendt følgende:

- dispergeret fase: handelsført urinstof,
 5 inderdiameter af rør: 3 mm,
 dispergerende medium: dodecan.

- I autoklaven ifyldtes 135 g af fast urinstof ved stuetemperatur. Autoklaven blev opvarmet til 135°C og sat under et inert gastryk på 2 kg/cm². Den lineære udstrømnings-
 10 hastighed af blandingen i røret androg 2,2 m/s.

Der opnåedes ca. 135 g af kugleformet fast urinstof med et indhold af ca. 15% opløsningsmiddel, svarende til 115 g af tørstof med følgende partikelstørrelsesfordeling:

- (ASTM D-1921/63):
- | | | |
|----|-------------------|---------------|
| 15 | 100 - 150 μ m | 78,9 vægtpct. |
| | 75 - 100 μ m | 14,6 vægtpct. |
| | 50 - 75 μ m | 4,4 vægtpct. |
| | 30 - 50 μ m | 2,1 vægtpct. |
- rumvægt: 0,865 g/cm³, strømningsevne: 8 sekunder (ASTM
 20 D-1895/69, metode A).

EKSEMPEL 6

Driftsbetingelser som under eksempel 5 med den undtagelse, at der anvendtes en lineær strømningshastighed på 0,3 m/s.

- Partikelstørrelsesanalysen af det kugleformede produkt
 25 gav følgende resultater:

	>1000 μm	29,2%
	500 - 1000 μm	31,8%
	125 - 500 μm	34,0%
	< 125 μm	5,0%
5	rumvægt:	0,85 g/cm ³
	strømningsevne:	9 sekunder.

EKSEMPEL 7

Driftsbetingelser som under eksempel 1 med den undtagelse, at den dispergerede fase bestod af en polypropylen med en middelmolekylvægt på 1500, medens den kontinuerede fase bestod af en blanding af ethylenglycol og vand med 50 vægt pct., og inderdiameteren af røret var 3 mm.

I autoklaven blev der ifyldt 75 g af fast polypropylen ved stuetemperatur med et vægtforhold på 0,15 til den kontinuerede fase. Det hele blev opvarmet til 125°C under omrøring i 1 time, hvorefter blandingen blev udladet igennem røret, der var sat under et nitrogentryk på 2 kg/cm². Produktet blev opsamlet i en flaske udstyret med en røremaskine og atter indeholdende en 50% ethylenglycol/vand-blanding, afkølet til -20°C. Den faste kugleformede polymer blev derefter separeret og tørret. Derved opnåedes der ca. 70 g polymer i kugleform med den maksimale diameter af partiklerne under 500 μm .

P a t e n t k r a v :

1. Fremgangsmåde til fremstilling af kugleformede produkter af uorganiske eller organiske forbindelser, som er faste ved stuetemperatur og har et smeltepunkt under 400 °C og en diameter imellem 1 og 5000 μm , k e n d e t e g n e t ved, at man udgår fra en sådan forbindelse i smeltet tilstand og sammenblander den homogent med mindst én anden ikke-blandbar væske, som ikke reagerer med forbindelsen, således at den smeltede substans vil danne en dispergeret fase og væsken eller væskeblandingen vil udgøre et kontinuert lag, at blandingen ledes igennem et rør, hvis længde overstiger fra 50 til 100 gange rørets inderdiameter, under turbulente strømningsbetingelser, hvorefter emulsionen bratkøles ved rørets udløb således, at den dispergerede fase størkner.
2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at den dispergerede fase er en adduktor imellem et Mg-dihalogenid og en alkohol, og at den kontinuerede fase er en hydrocarbon-væske, og at de er til stede i blandingen i et forhold på fra 0,1 til 0,3.
3. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t ved, at en homogen blanding af de to væsker med en grænsefladespænding på imellem 10^{-3} N/cm og 10^{-4} N/cm bringes til at passere igennem røret med en lineær strømningshastighed på fra 2 til 20 m/s.
4. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at den dispergerede fase er urinstof, og at den dispergerende fase er en hydrocarbon-fase, samt at den homogene blanding af de to væsker bringes til at passere igennem røret med en lineær strømningshastighed på imellem 0,2 og 2 m/s, hvorhos grænsefladespændingen imellem

væskerne er større end 3×10^{-4} N/cm.

5. Fremgangsmåde ifølge krav 1 - 4, k e n d e t e g -
n e t ved, at afkølingen foretages i en inert væske,
fortrinsvis bestående af selve den kontinuerte fase,
5 og som opretholdes under sådanne temperaturbetingelser
og i sådanne mængdeforhold, at en øjeblikkelig faseæn-
dring af den smeltede væske kan finde sted.

Fremdragne publikationer:

GB patenter nr. 1127617, 1161243.

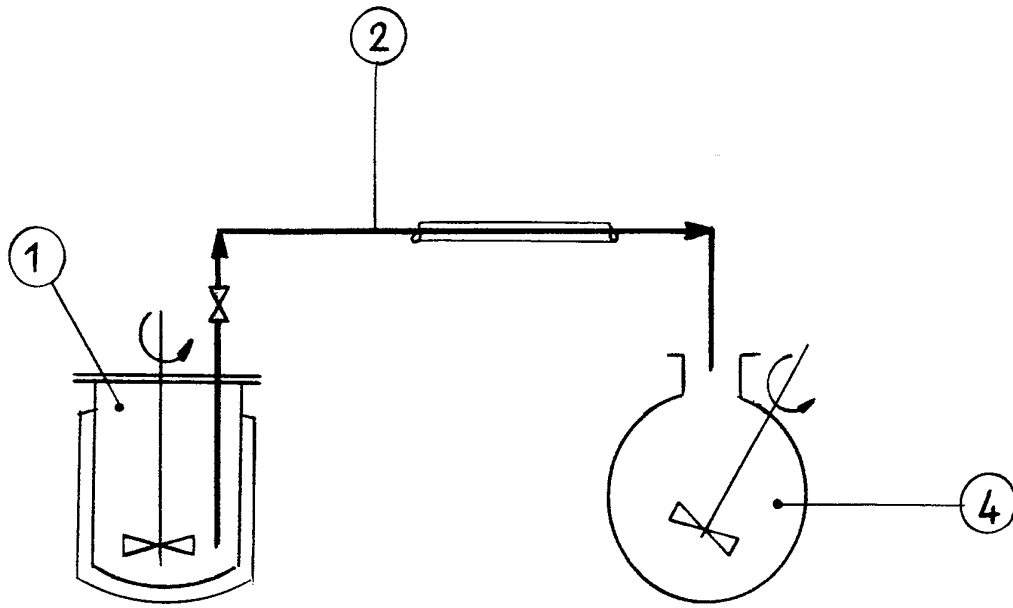


FIG. 1

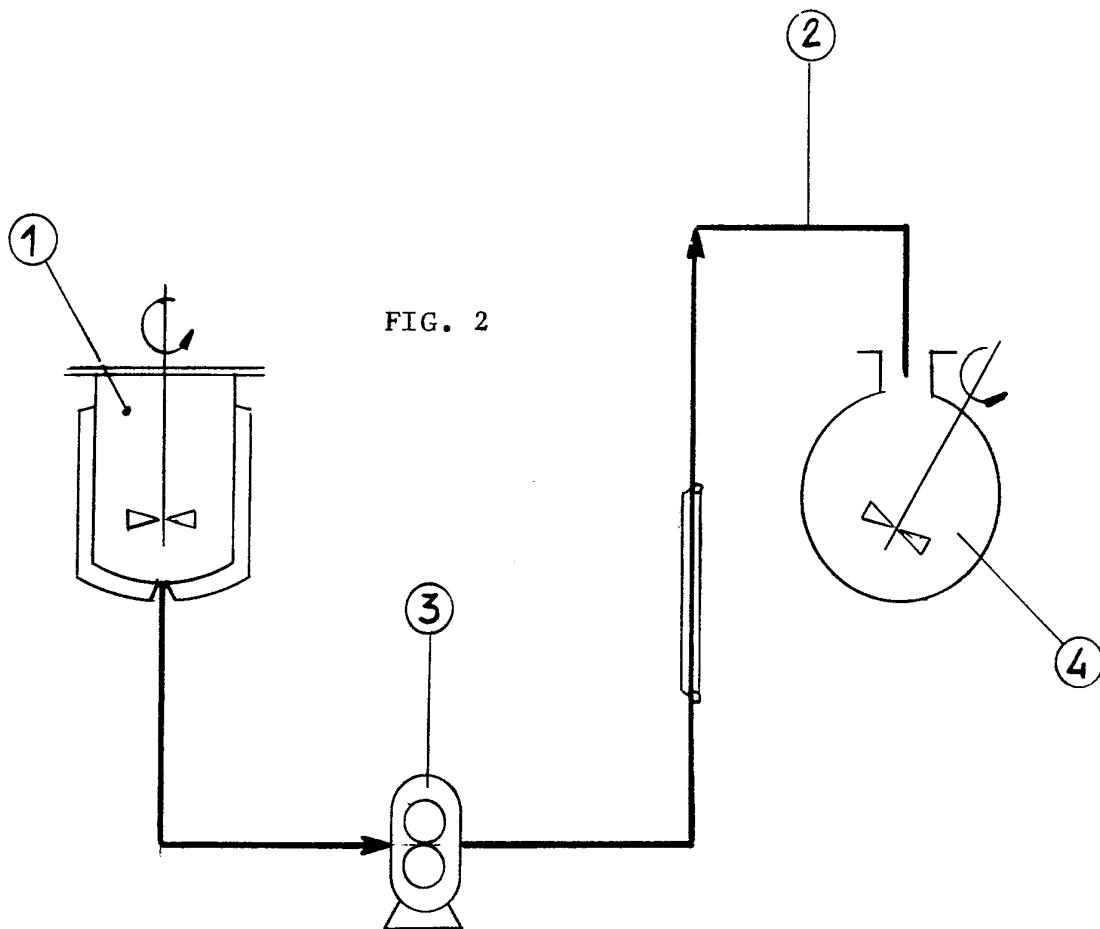


FIG. 2