

(19) Országkód:

**HU**



**MAGYAR  
KÖZTÁRSASÁG  
ORSZÁGOS  
TALÁLMÁNYI  
HIVATAL**

## **SZABADALMI LEÍRÁS**

(11) Lajstromszám:

**211 440 B**

(21) A bejelentés ügyszáma: 2833/91

(22) A bejelentés napja: 1991. 08. 30.

(30) Elsőbbségi adatok:  
90/11059 1990. 08. 31. FR

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

**C 08 F 10/00**

C 08 F 2/34

(40) A közzététel napja: 1992. 06. 29.

(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi  
Közlönyben: 1995. 11. 28.

(72) Feltalálók:

Havas, László, Martigues (FR)

Lalanne-Magné, Claudine, Lavera (FR)

(73) Szabadalmas:

BP Chemicals Ltd., London (GB)

(74) Képviseelő:

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

(54)

### **Eljárás alfa-olefin gázfázisú polimerizálására króm-oxid-alapú katalizátorral**

(57) KIVONAT

A találmány tárgya eljárás 2–12 szénatomos alfa-olefinnek gázfázisú polimerizációs reaktorban végzett polimerizálására a polimerizálandó alfa-olefint tartalmazó reakció-gázelegy és egy króm-oxid-bázisú katalizátor

érintkeztetésével, oly módon, hogy az alfa-olefint és a katalizátort állandó sebességgel táplálják a polimerizációs reaktorba, miközben az alfa-olefin parciális nyomását a reaktorban hagyják szabadon változni.

A találmány tárgya alfa-olefinek olyan polimerizációs eljárása, amelynek kivitelezése gázfázisú polimerizációs reaktorban alfa-olefin és egy króm-oxid-bázisú katalizátor betáplálásával történik.

Az egy vagy több alfa-olefin, mint például etilén olyan, gázfázisú, folyamatos polimerizációs eljárása, amelynek kivitelezését fluidizált és/vagy mechanikusan kevert ágyú reaktorban, egy granulált hordozójú, króm-oxid-bázisú, hőkezeléssel aktivált katalizátor jelenlétében végzik, ismert eljárás.

Az eljárásban képződő polimerszemcséket a reaktorba bevezetett alfa-olefin(ek)e)t tartalmazó reakció-gázelegyenben fluidizált vagy kevert állapotban tartják. A katalizátor reaktorba való bevezetése folyamatosan vagy szakaszosan történik, és a fluidizált és/vagy mechanikus kevert ágyat alkotó polimert is szakaszosan vagy folyamatosan vezetik el a reaktorból. A reakció-gázelegy általában a reaktor tetején távozik, és egy visszakeringető vezetéken, valamint egy kompresszoron keresztül visszakerül a reaktorba. A reakció-gázelegyet a visszakeringetés során a polimerizációs reakcióhő eltávolítására egy hőcserélőben hűtik.

Az EP-A-376559 számú európai szabadalmi bejelentésben olyan gázfázisú polimerizációs eljárást ismertetnek, amelyben bizonyos üzemi körülményeket lényegében állandó értéken tartanak. Ez az eljárás az ismert eljárások közül olyan eljárás, amelyben a reakció-gázelegy fő komponenseinek parciális nyomását és a reakció gázelegy összes nyomását állandó értéken tartják. Ebben az esetben azonban azt tapasztalták, hogy a polimerizációs folyamat kismértékű megváltoztatása a polimerizációs reakcióhő nagymértékű megváltozását eredményezheti. A polimerizációs körülmények kismértékű megváltozása bekövetkezhet a reakcióban alkalmazott katalizátor vagy alfa-olefinek minőségének elekerülhetetlen változásából vagy a katalizátor tápsebességének vagy a képződött polimer elvezetési sebességének, polimer reaktorban való tartózkodási idejének vagy a reakció-gázelegy minőségének megváltozásából. A polimerizációs folyamat ilyen változásai elsősorban a gázfázisú polimerizációs eljárásokban jelentenek gondot, mert itt az odát vagy szuszpenziós polimerizálási folyamatokhoz képest a gázfázisú hőcserélő kapacitása sokkal kisebb, mint a folyadékfázisú. Ezért a reakció-gázeleggyel nem elég gyorsan és hatékonyan eltávolított, megnövekedett hőmennyiség az ágyban hőfoltok kialakulását eredményezheti, és a megömlött polimer agglomerátum képződéshez vezet. Amikor az ágyban a hőfoltok megjelennek, az agglomerátum képződést általában már nem lehet megakályozni. Mindazonáltal, ha a reakciókörülmények korrigálása elég korán végbemegy, például ha a polimerizálási hőmérsékletet vagy a katalizátor reaktorban való betáplálási sebességét csökkentik, a szuperaktiválás hatására létrejövő károsodás korlátozható. Ez a beavatkozás bizonyos mértékben csökkenti ugyan a képződő agglomerátumok méretét és mennyiségét, azonban ebben a periódusban nem kerülhető el a termelés visszaesése, valamint a képződött polimer minőségromlása. Emiatt általában elfogadott a polimerizációs körülmé-

nyek olyan biztonságos határok közötti tartása, amely valószínűtlenné teszi a hőfoltok és agglomerátumok kialakulását.

A tapasztalatok szerint a polimerizációs folyamat változásai megnehezítik, vagy akár lehetetlenné is tehetik az állandó minőségű, különösen az állandó olvadék folyási mutatószámú polimerek előállítását.

Mi most alfa-olefinek polimerizálására alkalmas olyan eljárást dolgoztunk ki, amely lehetővé teszi a fenti hátrányok kiküszöbölését, vagy legalább csökkentését.

Az eljárás folyamatos, nagy termelékenységű és egyenletes minőségű polimer előállítását teszi lehetővé, és agglomerátum képződés nélkül elviseli a folyamat kismértékű megváltozásait.

A találmány tárgya a fentieknek megfelelően 2-12 szénatomos alfa-olefinek olyan folyamatos polimerizálási eljárása, amelyet gázfázisú polimerizációs reaktorban végzünk a polimerizálendő alfa-olefint tartalmazó reakció-gázelegy és egy granulált hordozójú, hőkezeléssel aktivált, króm-oxid-bázisú katalizátor érintkeztesével. Az eljárás jellemzője, hogy a) az alfa-olefin és b) a katalizátor reaktorba való betáplálását állandó sebességen végezzük.

Leírásunkban az áramlási sebességet akkor nevezük állandónak, ha értéke legfeljebb 5%-ot, előnyösen legfeljebb 2%-ot változik, két mennyiség aránya pedig akkor állandó, ha értéke legfeljebb 10%-ot, előnyösen legfeljebb 5%-ot változik.

A találmány szerinti eljárásban a gázfázisú polimerizálást állandó sebességű alfa-olefinnel táplált reaktorban kell lefolytatni, emiatt a reaktorban lévő reakció-gázelegy összes nyomása, valamint az alfa-olefin parciális nyomása változik. A találmány szerinti eljárás, a tapasztalatok szerint, lehetővé teszi a polimerizálási reakció hatékony változtatását, és ezáltal, a hőfoltok és az agglomerálódás kialakulásának elkerülését. Megfigyelhető, hogy a hőmennyiség növekedését vagy csökkenését automatikusan az alfa-olefin parciális nyomásának esése vagy növekedése kíséri. Részletesebben azt is tapasztaltuk, hogy ha a reakció-gázelegy vagy katalizátor összetevőinek minősége enyhén fluktuál, akkor a polimerizációs sebesség az alfa-olefin parciális nyomásának változásával szabályozható. A találmány szerinti eljárás egyik előnye, hogy a polimerizációs folyamatban bekövetkező elkerülhetetlen változások nem hoznak létre hőfoltokat és agglomerációt, és megfelelő polimerizációs folyamat játszódik le. További előny, hogy a polimerizáció közvetlenül az alfa-olefin tápsebességgel változtatható. Ez utóbbit a polimerizáció alatt áramlásszabályozó-rendszerrel előnyösen állandó értéken tartjuk.

A katalizátor polimerizációs reaktorba való betáplálását is állandó sebességen kell végezni. Ezzel kapcsolatban azt tapasztaltuk, hogy az állandó minőségű, és főleg a polimerizációs eljárás alatt egyenletes olvadék folyási mutatószámú polimer előállításnak az állandó katalizátor sebesség is lényeges feltétele.

A találmány szerinti eljárásban a reakció-gázelegy összes nyomása általában 0,5-5 MPa, előnyösen 1,5-

2,5 MPa; ez a nyomás előnyösen legalább 0,3 MPa. Biztonsági okokból azonban a reakció-gázelegy nyomása egy, lényegében az alkalmazott reaktortól függő, előre meghatározott maximális értéket nem halad meg. A reaktort, amint a reakció-gázelegy nyomása a maximális értéket meghaladja, előnyösen azonnal lefúvatjuk. Ezen túlmenően a reakció-gázelegy nyomását a polimerizálásakor keletkező hő minimálisan elegendő eltávolításához megfelelő minimális nyomásérték felett kell tartani. Ha a polimerizálást fluidizált ágyú reaktorban játszadjuk le, ennek a minimális nyomásnak annyinak kell lennie, hogy a fluidizált ágyban képződő polimer szemcsék fluidizációs sebessége a fluidizált ágyat fenntartsa. A reakció-gázelegy nyomását a hozzá betáplált jó hőcserélő kapacitású inert gáz, például nitrogén segítségével tarthatjuk a szükséges minimális érték felett. Az inert gáz betáplálása nyomásszabályozó berendezéssel történhet. A reakció-gázelegy inert gáz-tartalma általában 20–60 térfogat% között változhat.

A találmány szerinti eljárással az alfa-olefin parciális nyomása is szabadon változtatható. A polimerizációs reaktorban lévő gázmennyiség korlátozásához azonban az alfa-olefin parciális nyomását többnyire a reakció-gázelegy maximális nyomásának 60%-án, előnyösen 40%-án tartjuk. Ezen túlmenően a reakció-gázelegy hőcserélő kapacitásának, valamint a polimerizációs sebesség és a polimer kihozatal felesleges csökkenésének elkerülésére az alfa-olefin parciális nyomását a reakció-gázelegy minimális nyomásértékének legalább 10%-án, előnyösen legalább 20%-án tartjuk.

A reakció-gázelegy a polimerizálandó alfa-olefinen kívül lánckorlátozó szert, például hidrogént is tartalmazhat. Ennek a reaktorba való bevezetése olyan sebességgel történik, amellyel lehetővé válik a lánckorlátozó szer és az alfa-olefin parciális nyomásarányának állandó értéken tartása. Az arány állandó értéken tartását előnyösen a lánckorlátozó szer sebességszabályozásával végezzük. Ez a parciális nyomás a reakció-gázelegy nyomásának legfeljebb 20%-a, és leginkább 15–18%-a, és általában 0,3 MPa körüli érték.

Az alfa-olefin egy vagy több, kis mennyiségben alkalmazott 2–12 szénatomos alfa-olefinnel – amelyeket a továbbiakban kis komonomereknek nevezünk – együtt is polimerizálható. A komonomernek a reaktorba való betáplálását állandó sebességgel végezzük. Állandó sűrűségű polimer előállításához azonban a komonomernek a reaktorba való betáplálását a komonomer és a reakció-gázelegy parciális nyomásarányának állandó értéken tartásához megfelelő sebességgel végezzük. Ez az arány általában legfeljebb 0,20, előnyösen 0,1.

Az eljárásban alkalmazott katalizátor olyan nagyhatékonyságú, króm-oxid-bázisú katalizátor, amelynek polimerizációs aktivitása a polimerizációs körülmények enyhe változásaira is különösen érzékeny. Az alkalmazott polimerizációs katalizátor tartalmaz egy legalább 250 °C-tól legfeljebb a granulált hordozó zsugorodási hőmérsékletéig terjedő hőmérsékleten, nem redukáló, előnyösen oxidáló atmoszférában aktivált, tűzálló oxid hordozót is. A katalizátor ismert eljárásokkal, elsősorban olyan hétlépcsős eljárással állítható elő, amelyben

A) egy krómvegyületet, például általában  $\text{CrO}_3$  képletű króm-oxidot vagy izzítással króm-oxiddá átalakítható vegyületet, például króm-nitrátot vagy -szulfátot, ammónium-kromátot, króm-karbonátot, -acetátot vagy acetyl-acetonátot vagy tercier-butyl-kromátot egy tűzálló oxid-, például szilícium-oxid-, alumínium-oxid-, cirkónium-oxid-, tórium-oxid-, titán-oxid-bázisú, vagy ezek keverékeit vagy két vagy több, ilyen oxidból álló koprecipitátumot tartalmazó granulált hordozóval társítunk; és

B) a granulált hordozóval társított krómvegyületet egy ún. aktiválási műveletnek vetjük alá, amit legalább 250 °C-tól legfeljebb a granulált hordozó zsugorodásáig terjedő hőmérsékleten való hőkezeléssel végzünk; a hőkezelés hőmérséklete általában 250–1200 °C, és előnyösen 350–1000 °C. A hőkezelést nem redukáló, előnyösen oxidáló atmoszférában, ami általában oxigén-, például levegőtartalmú gázelegy, végezzük. A hőkezelést 5 perctől 24 óráig, előnyösen 30 perctől 15 óráig terjedően annyi ideig végezzük, hogy a krómvegyület legalább részben hatvegyértékűvé alakuljon át. Az így kapott katalizátor általában 0,05–30 tömeg%, előnyösen 0,1–3 tömeg% krómot tartalmaz. A találmány szerinti eljárásban alkalmazott katalizátor tűzálló oxidbázisú hordozója általában olyan szilárd szemcsés anyag, amelynek tömeg szerinti átlagos szemcseátmérője 20–300  $\mu\text{m}$ .

A katalizátor aktiválást végezhetjük valamilyen fluorvegyület, amely lehet ammónium-(hexafluoro-titanát), -(tetrafluoro-borát) és -(hexafluoro-szilikát) és adott esetben valamilyen titánvegyület, amely lehet titán-alkoholát, jelenlétében. Az így kapott katalizátor fluoridot és titán-oxidot tartalmaz. A katalizátor fluor-, illetőleg titántartalma 0,05–8 tömeg% és 0,1–20 tömeg%.

A szilárd katalizátort előnyösen prepolimeralakban alkalmazzuk. A prepolimert úgy állítjuk elő, hogy a króm-oxid-bázisú katalizátort 2–12 szénatomos alfa-olefinnel érintkeztetjük. A prepolimerizálás kivitelezését egy vagy több lépcsőben, szuszpenziós vagy folyékony szénhidrogénes közegben vagy fluidizált ágyú és/vagy mechanikus keverővel felszerelt, gázfázisú reaktorban, előnyösen 40–115 °C-on végezzük. A prepolimerizálást előnyösen lefolytathatjuk legalább egy, a periódusos rendszer I-III. csoportjához tartozó fémet tartalmazó, szerves fémvegyület, például szerves magnézium-, alumínium- vagy cinkvegyület jelenlétében is. A prepolimerizálást addig folytatjuk, míg a prepolimer 1 g mennyiségére számolva  $10^{-5}$ -3, előnyösen  $10^{-3}$ - $10^{-1}$  mol krómot tartalmaz.

A katalizátor reaktorba való betáplálása száraz por vagy inert folyékony szénhidrogénes szuszpenzió formában történik. A betáplálás állandó sebességgel folyamatosan vagy szakaszosan végezhető.

A polimerizációs hozam növelésére a reaktorba a katalizátortól függetlenül előnyösen betáplálhatunk valamilyen, a periódusos rendszer I-III. csoportjához tartozó fémet tartalmazó szerves fémvegyületet is. A katalizátortól függetlenül betáplált szerves fémvegyület reaktorba való betáplálást állandó sebességgel végezzük. A katalizátortól független szerves fémvegyület és az

alfa-olefin betáplálási sebességarány [mmol szerves fémvegyület/kg alfa-olefin]-ben kifejezett értéke általában legfeljebb 0,2 és a leggyakrabban 0,03–0,1.

A polimerizálást gázfázisú reaktorban, amely lehet fluidizált és/vagy mechanikusan kevert ágyú reaktor, a szakterületen ismert, például a 2 207 145 vagy 2 335 526 számú francia szabadalmi leírásban ismertetett eljárásokkal és berendezésekben folyamatos eljárással hajtjuk végre. Az eljárás nagyon nagy ipari reaktorokban is lefolytatható. A reaktor tetején távozó reakció-gázelegyet általában egy visszakeringető vezeték és egy kompresszor segítségével a reaktor aljára keringetjük vissza. A visszakeringetés során a reakció-gázelegyet a polimerizációs reakcióhő eltávolítására általában hőcserélő segítségével hűtjük.

A polimerizációs reakció lefolytatását általában 0–130 °C-on végezzük.

Az eljárás egy vagy több, 2–12 szénatomos alfa-olefin, elsősorban etilén polimerizálására alkalmas. Különösen jól alkalmazható etilén és legalább egy, 3–12 szénatomos alfa-olefin kopolimerizálására.

A reakció-gázelegyet tartalmazhat még hidrogént, valamint egy inert gázt, amely lehet nitrogén, metán, etán, propán, bután vagy izobután is. Fluidizált ágyú reaktor alkalmazása esetén a fluidizált ágyon áthaladó reakció sebessége előnyösen a minimális fluidizációs sebesség több, mint 2–8 szorosa, általában 20–80 cm/s. A képződött polimer polimerizációs reaktorból való elvezetése történhet folyamatosan vagy szakaszosan, és az elvezetést előnyösen állandó sebességgel végezzük.

A találmány szerinti eljárás jellemzőit szabályozó berendezésekkel összekapcsolt folyamatszabályozó számítógép segítségével előre meghatározott, állandó értékeken tarthatjuk. Ilyen szabályozott jellemző lehet például a parciális nyomások aránya.

A mellékelt rajzon a találmány szerinti eljárásban alkalmazott fluidizált ágyú reaktor vázlatos ismertetését mutatjuk be.

Az ábrán látható az 1 fluidizált ágyú reaktor, amely lényegében a 2 függőleges hengerből, a hengerre épített 3 elválasztó kamrából és az alsó részén lévő 4 fluidizációs rácsból áll, valamint az elválasztó kamra tetejét a reaktor fluidizációs rács alatti részével összekapcsoló 5 visszakeringető vezetékből, amelyhez a 6 hőcserélő, a 7 kompresszor és a 8 etilén-, 9 butén-, 10 hidrogén- és 11 nitrogén-tápvezeték kapcsolódik. A reaktorhoz csatlakozik még a 12 polimer tápvezeték, valamint a 13 polimer leürítő vezeték. A reaktor üzemeltetését úgy végezzük, hogy a rendszerbe a 8 vezetéken keresztül betáplált etilén sebessége állandó értékű legyen. A reaktorba a 12 vezetéken betáplált prepolimer áramlási sebességét is állandó értéken tartjuk.

#### 1. példa

##### Nagy sűrűségű polietilén előállítása

A kísérletet az 1. ábrán bemutatott vázlatos rajz szerint összeállított berendezésben végezzük. A reaktor függőleges hengerének átmérője 45 cm, magassága 6 cm.

A reaktor a fluidizációs rács felett egy 103 °C-on tartott, 2,50 m magas és 430 kg, a reaktorban képződött

polietilén porból álló fluidizációs ágyat tartalmaz. A reakció-gázelegyet összetétele: etilén, hidrogén és nitrogén; nyomása 1,55–1,65 MPa, és 0,40 m/s sebességgel halad át a fluidizációs ágyon.

5 Az (A) króm-oxid-bázisú katalizátort, amelyet a Joseph Crosfield And Sons (Warrington, Nagy-Britannia) gyártmányú, „EP307” márkanevű, szilícium-oxid hordozón 1 tömeg%, CrO<sub>3</sub> képletű króm-oxid-formájú krómot és 3,8 tömeg% TiO<sub>2</sub> képletű titán-oxid-formájú titánt tartalmazó katalizátor 4 órán át 815 °C-on végzett hőkezelésével állítunk elő, szakaszosan vezetjük be a reaktorba. Az (A) katalizátort előzetesen olyan prepolimerré alakítjuk át, amely egy mmol kromra számítva 50 g polietilént és annyi trioktil-alumíniumot (TnOA) tartalmaz, hogy az Al/Cr tömegarány 1,125 ± 0,005 legyen. A prepolimer reaktorba való betáplálási sebességét 320 g/ó állandó értéken tartjuk.

20 A polimerizáció alatt a reaktorba betáplált etilén szabályozott és állandó sebessége 100 kg/ó, és a hidrogén sebességét olyan értéken tartjuk, hogy parciális nyomása a reakció-gázelegyetben 0,3 MPa állandó érték legyen.

Így 100 kg/ó kihozattal olyan, szemcsés polietilént kapunk, amelynek tulajdonságai a következők:

25 – fajlagos sűrűség: 0,955;  
– olvadék folyási mutató szám, 190 °C-on, 5 kg terheléssel: 1,3 g/10 perc állandó érték;  
– krómtartalom: 3 ppm; és  
– tömeg szerinti átlagos átmérő: 1200 µm.

30 Néhány napon át végzett folyamatos polimerizálásnál azt tapasztaltuk, hogy a polimerképződés sebessége 100 kg/ó állandó érték marad, agglomerátum nem képződik, az előállított nagysűrűségű polietilén minősége a polimerizációs körülmények, elsősorban a katalizátor véletlenszerű változásai és az etilénben, valamint a reakció-gázelegyet egyéb komponenseiben lévő szennyeződések előre nem látható és nehezen érzékelhető fluktuálása ellenére is állandó nagyon kielégítő marad.

#### 2. példa

##### Nagy sűrűségű polietilén előállítása

45 Az előállítást a vázlatos rajzon bemutatott, olyan függőleges hengert tartalmazó, fluidizált ágyú, gázfázisú polimerizációs reaktorban végezzük, amelynek átmérője 3 m, magassága 10 m és a berendezés a reaktor alsó része és a kompresszor között elhelyezett további hőcserélőt is tartalmaz.

50 A fluidizációs rács feletti, 8 m magas fluidizált ágy hőmérséklete 106 °C, és 17 t, az előállítás során képződött, nagysűrűségű polietilén port tartalmaz. Az etilént, hidrogént és nitrogént tartalmazó reakció-gázelegyet nyomása 1,90–2,10 MPa, és 0,5 m/s sebességgel halad át a fluidizációs ágyon.

60 A (B) króm-oxid-bázisú katalizátort, amelyet a Joseph Crosfield And Sons (Warrington, Nagy-Britannia) gyártmányú, „EP307” márkanevű, szilícium-oxid hordozón 1 tömeg% CrO<sub>3</sub> képletű, króm-oxid-formájú krómot és 3,8 tömeg% TiO<sub>2</sub> képletű, titán (IV)-dioxid formájú titánt tartalmazó katalizátor 4 órán át 550 °C-on végzett hőkezelésével állítunk elő, szakaszosan ve-

zetjük be a reaktorba. A (B) katalizátort előzetesen olyan prepolimerré alakítjuk át, amely egy mol krómra számítva 50 g polietilént és annyi trioktil-alumíniumot (TnOA) tartalmaz, hogy az Al/Cr tömegarány  $1,125 \pm 0,005$  legyen. A prepolimer reaktorba való betáplálási sebességét 20,4 kg/ó állandó értéken tartjuk.

A polimerizáció alatt a reaktorba betáplált etilén szabályozott és állandó sebessége 5300 kg/ó, és a hidrogén sebességét olyan értéken tartjuk, hogy parciális nyomása a reakció-gázelegyen 0,3 MPa állandó érték legyen.

A reaktorba 360 mmol/ó állandó sebességű trietil-alumíniumot is betáplálunk.

Így 5300 kg/ó kihozattal olyan szemcsés polietilént kapunk, amelynek tulajdonságai a következők:

- fajlagos sűrűség: 0,952;
- olvadék folyási mutatószám, 190 °C-on, 5 kg terheléssel: 1,3 g/10 perc;
- krómtartalom: 4 ppm; és
- tömeg szerinti átlagos átmérő: 900 µm.

Néhány napon át végzett folyamatos polimerizálásnál azt tapasztaltuk, hogy a polimerképződés sebessége 5300 kg/ó állandó érték marad, agglomerátum nem képződik, az előállított nagysűrűségű polietilén minősége a polimerizációs körülmények, elsősorban a katalizátor véletlenszerű változásai és az etilénben, valamint a reakció-gázelegyen egyéb komponenseiben lévő szennyeződések előre nem látható és nehezen érzékelhető fluktuálása ellenére is állandó nagyon kielégítő marad.

### 3. példa

#### Lineáris, kis sűrűségű polietilén előállítása

Az előállítást a vázlatos rajzon bemutatott, olyan függőleges hengert tartalmazó, fluidizált ágyú, gázfázisú polimerizációs reaktorban végezzük, amelynek átmérője 3 m, magassága 10 m és a berendezés a reaktor alsó része és a kompresszor között elhelyezett további hőcserélőt is tartalmaz.

A fluidizációs rács feletti, 8 m magas fluidizációs ágy hőmérséklete 90 °C, magassága 8 m, és 15 t. az előállítás során képződött lineáris, kis sűrűségű polietilént tartalmaz. Az etilént, 1-butánt, hidrogént és nitrogént tartalmazó reakció-gázelegyen nyomása 1,90–2,10 MPa, és 0,55 m/s sebességgel halad át a fluidizációs ágyon.

A (C) króm-oxid-bázisú katalizátort, amelyet a Joseph Crosfield And Sons (Warrington, Nagy-Britannia) gyártmányú, „EP307” márkanevű, szilícium-oxid hordozón 1 tömeg% CrO<sub>3</sub> képletű, króm-oxid-formájú krómot és 3,8 tömeg% TiO<sub>2</sub> képletű, titán (IV)-dioxid formájú titánt tartalmazó katalizátor 4 órán át 815 °C-on végzett hőkezelésével állítunk elő, szakaszosan vezetjük be a reaktorba. A (C) katalizátort előzetesen olyan prepolimerré alakítjuk át, amely egy mmol krómra számítva 50 g polietilént és annyi trioktil-alumíniumot (TnOA) tartalmaz, hogy az Al/Cr tömegarány  $1,125 \pm 0,005$  legyen. A prepolimer reaktorba való betáplálási sebességét 22 kg/ó állandó értéken tartjuk.

A polimerizáció alatt az etilén sebességét 4600 kg/ó

állandó értéken szabályozzuk, és betáplálunk annyi hidrogént, hogy a reakció-gázelegyen a hidrogén etilénhez viszonyított parciális nyomása 0,3 MPa állandó érték, valamint annyi 1-butént, hogy a reakció-gázelegyen az 1-butén etilénhez viszonyított parciális nyomása 0,06 legyen. Ezenkívül a reaktorba 300 mmol/ó állandó sebességű trietil-alumíniumot táplálunk be.

Ilyen körülmények között 4600 kg olyan szemcsés polimer képződik, amelynek tulajdonságai a következők:

- fajlagos sűrűség: 0,924;
- olvadék folyási mutatószám, 190 °C-on, 5 kg terheléssel: 0,8 g/10 perc;
- krómtartalma: 5 ppm; és
- a tömeg szerinti átlagos átmérő: 1050 µm.

Néhány napon át végzett folyamatos polimerizálásnál azt tapasztaltuk, hogy a polimerképződés sebessége 4600 kg/ó állandó érték marad, agglomerátum nem képződik, az előállított nagy sűrűségű polietilén minősége a polimerizációs körülmények, elsősorban a katalizátor véletlenszerű változásai és az etilénben, valamint a reakció-gázelegyen egyéb komponenseiben lévő szennyeződések előre nem látható és nehezen érzékelhető fluktuálása ellenére is állandó nagyon kielégítő marad.

## SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás 2–12 szénatomos alfa-olefinek gázfázisú polimerizációs reaktorban végzett folyamatos polimerizálására a polimerizálandó alfa-olefint tartalmazó reakciós gázelegyen és egy granulált hordozójú, hőkezeléssel aktivált króm-oxid-alapú katalizátor érintkeztetésével, *azzal jellemezve*, hogy a polimerizációs reaktorba az alfa-olefint és a katalizátort állandó sebességgel tápláljuk be és az alfa-olefin parciális nyomását a reaktorban hagyjuk szabadon változni.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az alfa-olefin betáplálási sebességét áramlásszabályozó-rendszerrel tartjuk állandó értéken.

3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a reakciós gázelegyen összenyomását előre meghatározott, 5 MPa maximális érték alatt tartjuk.

4. Az 1–3. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a reakciós gázelegyen összenyomását előre meghatározott, 0,3 MPa minimális érték felett tartjuk.

5. Az 1–4. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a polimerizációs reaktorba a lánclezáró szer és az alfa-olefin parciális nyomásának állandó arányon tartásához szükséges mennyiségű lánclezáró szert táplálunk be.

6. Az 1–5. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a reakciós gázelegyenben a komonomer és az alfa-olefin parciális nyomásarányának állandó értéken tartásához szükséges mennyiségű komonomert táplálunk be.

7. Az 1–6. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a reaktorba a katalizátortól elkülönítve, állandó sebességgel egy, a periódusos rendszer

I-III. csoportjához tartozó fémet tartalmazó, szerves fémvegyületet is betáplálunk.

8. Az 1-7. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a katalizátor a króm-oxid mellett annyi titán-oxidot is tartalmaz, hogy titántartalma 0,1-20 tömeg% legyen.

9. Az 1-8. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a katalizátor krómtartalma 0,05-30 tömeg%.

10. Az 1-9. igénypontok bármelyike szerinti eljárás

azzal jellemezve, hogy a katalizátort prepolimer alakban tápláljuk be a reaktorba.

11. Az 1-10. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a polimerizálást fluidizált ágyú reaktorban, 0,5-5 MPa nyomáson és 0-130 °C-on végezzük.

12. Az 1-11. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy az alfa-olefin parcellis nyomásától eltérő eljárási körülményeket folyamatszabályozó számítógép segítségével állandó értéken tartjuk.

1. Á B R A

