



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0030749

(51)⁷ C08F 4/655; C08F 110/02

(13) B

(21) 1-2017-00803

(22) 04/09/2015

(86) PCT/TH2015/000055 04/09/2015

(87) WO2016/036325 10/03/2016

(30) 1401005145 04/09/2014 TH

(45) 25/01/2022 406

(43) 26/06/2017 351A

(73) PTT GLOBAL CHEMICAL PUBLIC COMPANY LIMITED (TH)

555/1 Energy Complex, Building A, Floor 14th - 18th, Vibhavadi Rangsit Road,
Chatuchak, Bangkok, 10900, Thailand

(72) SAMINGPRAI, Sutheerawat (TH); KANGWANWONG, Tienkul (TH); PHETRAK,
Nared (TH).

(74) Công ty Luật TNHH T&G (TGVN)

(54) PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU CHẾ CHẤT XÚC TÁC CÓ HOẠT TÍNH XÚC TÁC CAO
TRONG QUÁ TRÌNH POLYME HÓA ETYLEN

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp điều chế chất xúc tác có hoạt tính xúc tác cao trong quá trình polyme hóa olefin, chất xúc tác này dễ dàng được điều chế, làm giảm các bước phức tạp, và có thể được điều chế ở nhiệt độ thấp, trong đó phương pháp này bao gồm các bước sau:

(a) bổ sung magie halogenua vào dung môi rượu;

(b) kết tủa dung dịch ở bước (a) trong dung dịch dung môi hữu cơ chứa hợp chất hữu cơ chứa nguyên tố nhóm III;

(c) bổ sung hợp chất titan vào hỗn hợp ở bước (b) để thu được chất xúc tác; và

(d) xử lý chất xúc tác thu được từ bước (c) bằng hợp chất hữu cơ-nhôm ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 0 đến 60°C trong thời gian từ 2 đến 5 giờ, trong đó tỷ lệ phân tử gam giữa nhôm và titan (Al/Ti) để xử lý nằm trong khoảng từ 1 đến 30.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến hỗn hợp hóa chất và quy trình hóa học để điều chế chất xúc tác có hoạt tính xúc tác cao trong quá trình polyme hóa olefin.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Đã biết rõ rằng đặc tính vật lý và đặc tính cơ học của polyme phụ thuộc vào chất xúc tác được sử dụng trong phản ứng polyme hóa. Vì vậy, người ta đã cố gắng nghiên cứu và phát triển hệ xúc tác để polyme được điều chế có những đặc tính tốt, thích hợp để dùng trong công nghiệp.

Cho đến nay, đã báo cáo rõ ràng chất xúc tác Ziegler-Natta là chất xúc tác thích hợp dùng cho quá trình polyme hóa polyolefin. Tuy nhiên, việc điều chế polyolefin trong công nghiệp bằng cách sử dụng chất xúc tác này thường có nhược điểm ở chỗ hình thành nên các sản phẩm phụ là các polyolefin phân tử lượng thấp hoặc sáp, đây là các sản phẩm rẻ tiền và không mong muốn. Do vậy, chất xúc tác có hoạt tính xúc tác cao đã được phát triển để khắc phục nhược điểm này.

Ngoài ra, việc sử dụng chất xúc tác Ziegler-Natta thường tạo ra polyme có phân bố trọng lượng phân tử rộng, điều này là hạn chế đối với những ứng dụng mà cần polyme có phân bố trọng lượng phân tử hẹp như vải không dệt, sợi đơn, và phun. Vì vậy, người ta đã cố gắng để khắc phục nhược điểm đã nêu đồng thời duy trì được hoạt tính xúc tác cao của chất xúc tác.

Patent Hoa Kỳ số US6429270 bộc lộ phương pháp cải tiến chất xúc tác Ziegler-Natta bằng cách sử dụng ít nhất 2 nền mang đồng thời xử lý chất xúc tác bằng hợp chất hữu cơ-nhôm và chất cho điện tử có thành phần silic. Đã phát hiện ra rằng chất xúc tác được điều chế bằng phương pháp đã nêu có hoạt tính xúc tác cao đối với quá trình polyme hóa propylen. Tuy nhiên, việc cải tiến chất xúc tác theo sáng chế đã nêu gồm quá nhiều bước, khiến cho việc điều chế khó khăn, và gây ra hạn chế đối với việc điều chế chất xúc tác để dùng ở quy mô công nghiệp.

Patent châu Âu số EP2428526 bộc lộ phương pháp điều chế polyetylen có tính đồng nhất bằng cách sử dụng chất xúc tác Ziegler-Natta, chất này tiếp xúc với hợp chất hữu cơ-nhôm và hoạt hóa một phần phản ứng polyme hóa với etylen trước khi phản ứng chủ yếu trong thiết bị phản ứng nhiều giai đoạn. Tuy nhiên, quy trình đã nêu bao gồm nhiều bước, khiến cho việc điều chế khó khăn và phức tạp.

Patent Hoa Kỳ số US6916895 bộc lộ phương pháp điều chế chất xúc tác Ziegler-Natta có khả năng làm thay đổi phân bố trọng lượng phân tử của polyolefin bằng cách điều chỉnh kích cỡ và hình thái học của chất xúc tác. Quy trình này bao gồm các bước sau: xử lý hợp chất magie dialkoxit bằng hợp chất titan và hợp chất hữu cơ-nhôm, sau đó xử lý ở nhiệt độ cao từ khoảng 90 đến 150°C trong thời gian từ khoảng 30 phút đến 2 giờ. Tuy nhiên, quy trình này bao gồm nhiều bước và cần xử lý ở nhiệt độ cao mà điều này có thể là khó thực hiện ở quy mô công nghiệp, chi phí sản xuất cao hơn cũng là hạn chế của sáng chế này.

Patent Hoa Kỳ số US7365138 bộc lộ phương pháp cải tiến chất xúc tác Ziegler-Natta bằng cách cho chất xúc tác này tiếp xúc với hợp chất hữu cơ-nhôm và/hoặc olefin trước khi dùng làm chất xúc tác cho quá trình polyme hóa olefin. Đã phát hiện ra rằng chất xúc tác theo phương pháp này có thể làm giảm sự hình thành các hạt polyme nhỏ. Tuy nhiên, chất xúc tác này có hoạt tính xúc tác thấp.

Từ tất cả những vấn đề đã nêu ở trên, sáng chế nhằm mục đích cải tiến chất xúc tác dùng cho quá trình polyme hóa olefin để có được hoạt tính xúc tác cao, trong khi polyolefin thu được từ chất xúc tác này có phân bố trọng lượng phân tử hẹp. Quy trình đã nêu có thể được thực hiện một cách dễ dàng, làm giảm các bước phức tạp, và có thể được thực hiện ở nhiệt độ thấp.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế đề cập đến phương pháp điều chế chất xúc tác có hoạt tính xúc tác cao dùng trong quá trình polyme hóa etylen, phương pháp này bao gồm các bước sau:

(a) bổ sung magie halogenua vào dung môi rượu được chọn từ etanol, isopropanol, butanol, hexanol, 2-hexanol, octanol, hoặc hỗn hợp của chúng;

(b) kết tủa dung dịch ở bước (a) trong dung dịch dung môi hữu cơ chứa hợp chất hữu cơ chứa nguyên tố nhóm III;

(c) bổ sung hợp chất titan được chọn từ trialkoxy titan monoclorua, dialkoxo titan diclorua, alkoxy titan trichlorua, titan halogenua, hoặc hỗn hợp của chúng vào hỗn hợp ở bước (b) để thu được chất xúc tác;

(d) xử lý chất xúc tác thu được từ bước (c) bằng hợp chất hữu cơ-nhôm được chọn từ trialkyl nhôm, alkyl nhôm alkoxit, alkyl nhôm halogenua, hoặc hỗn hợp của chúng ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 0 đến 60°C trong từ 2 đến 5 giờ, trong đó tỷ lệ phân tử gam của nhôm với titan (Al/Ti) để xử lý nằm trong khoảng từ 1 đến 30.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig. 1 thể hiện tỷ lệ phần trăm hoạt tính của chất xúc tác sau khi phản ứng với TEA ở các thời điểm khác nhau, trong đó tỷ lệ phân tử gam của Al/Ti để xử lý là 5 và nhiệt độ xử lý là ở nhiệt độ trong phòng.

Fig. 2 thể hiện tỷ lệ phần trăm hoạt tính của chất xúc tác sau khi phản ứng với TEA ở các thời điểm khác nhau, trong đó tỷ lệ phân tử gam của Al/Ti để xử lý là 1 và nhiệt độ xử lý là 0°C.

Fig. 3 thể hiện kết quả quan hệ giữa tỷ lệ phân tử gam của Al/Ti với tỷ lệ phần trăm hoạt tính sau khi phản ứng với TEA.

Fig. 4 là phổ sắc ký TREF-GPC thể hiện phân bố trọng lượng phân tử của polyme.

Fig. 5 thể hiện đặc tính mô đun kéo của polyme thu được từ chất xúc tác theo sáng chế.

Fig. 6 thể hiện đặc tính độ bền kéo tại điểm uốn của polyme thu được từ chất xúc tác theo sáng chế.

Mô tả chi tiết sáng chế

Sáng chế đề cập đến phương pháp điều chế chất xúc tác có hoạt tính xúc tác cao dùng trong quá trình polyme hóa olefin, phương pháp này có thể được mô tả bởi các khía cạnh sau.

Khía cạnh bất kỳ được nêu ở đây nhằm để bao hàm các khía cạnh khác của sáng chế trừ khi được chỉ ra theo cách khác.

Định nghĩa

Tất cả các thuật ngữ kỹ thuật và khoa học được sử dụng ở đây có ý nghĩa mà sẽ được hiểu bởi người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực trừ khi nó được định nghĩa theo cách khác.

Dụng cụ, thiết bị, phương pháp hoặc hóa chất bất kỳ được đề cập trong bản mô tả này, trừ khi được chỉ ra theo cách khác, sẽ có nghĩa là dụng cụ, thiết bị, phương pháp hoặc hóa chất mà thường được sử dụng hoặc thực hành bởi người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này trừ khi được chỉ ra theo cách khác rằng chúng là công cụ, thiết bị, phương pháp, hoặc hóa chất chỉ dành riêng trong sáng chế này.

Việc sử dụng các dạng từ hoặc đại từ số ít khi được sử dụng với cụm từ “bao gồm” trong yêu cầu bảo hộ và/hoặc bản mô tả có nghĩa là “một” và cũng sẽ bao gồm “một hoặc nhiều”, “ít nhất một”, và “một hoặc nhiều hơn một”.

Phương pháp, quy trình hoặc bước bất kỳ theo quy trình bất kỳ được thực hiện trong sáng chế này, trừ khi được chỉ ra cụ thể theo cách khác, sẽ có nghĩa là thực hiện trong khí quyển trơ.

Tất cả các chế phẩm và/hoặc phương pháp được bộc lộ và được yêu cầu bảo hộ trong đơn sáng chế này được dự định bao hàm các khía cạnh của sáng chế thu được từ việc thực hiện, vận hành, cải biến, thay đổi các yếu tố bất kỳ mà không cần các thí nghiệm khác biệt đáng kể so với sáng chế này, và đạt được các khía cạnh mà có đặc tính, tính hữu dụng, lợi thế và kết quả tương tự với các khía cạnh của sáng chế hiện thời theo người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực ngay cả khi không được chỉ ra một cách cụ thể trong phần yêu cầu bảo hộ. Vì vậy, các khía cạnh thay thế cho hoặc tương tự với các khía cạnh của sáng chế hiện thời bao gồm sự cải biến hoặc thay đổi nhỏ mà có thể là hiển nhiên đối với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực này sẽ được xem xét dựa trên mục đích, ý đồ và phạm vi của sáng chế như được thể hiện trong phần yêu cầu bảo hộ kèm theo.

Trong toàn bộ đơn sáng chế này, thuật ngữ “khoảng” được dùng để chỉ giá trị bất kỳ mà được thể hiện hoặc biểu lộ trong bản mô tả có thể được thay đổi hoặc làm lệch đi, mà sự thay đổi hoặc lệch đi này có thể xảy ra do sai số của dụng cụ và phương pháp được dùng để xác định các giá trị khác nhau.

Sau đây, các phương án của sáng chế được chỉ ra không nhằm mục đích giới

hạn phạm vi của sáng chế.

Sáng chế đề cập đến phương pháp điều chế chất xúc tác có hoạt tính xúc tác cao dùng trong quá trình polyme hóa etylen, phương pháp này bao gồm các bước sau:

(a) bổ sung magie halogenua vào dung môi rượu được chọn từ etanol, isopropanol, butanol, hexanol, 2-hexanol, octanol, hoặc hỗn hợp của chúng;

(b) kết tủa dung dịch ở bước (a) trong dung dịch dung môi hữu cơ chứa hợp chất hữu cơ chứa nguyên tố nhóm III;

(c) bổ sung hợp chất titan được chọn từ trialkoxy titan monoclorua, dialkoxo titan diclorua, alkoxy titan trichlorua, titan halogenua, hoặc hỗn hợp của chúng vào hỗn hợp ở bước (b) để thu được chất xúc tác;

(d) xử lý chất xúc tác thu được từ bước (c) bằng hợp chất hữu cơ-nhôm được chọn từ trialkyl nhôm, alkyl nhôm alkoxit, alkyl nhôm halogenua, hoặc hỗn hợp của chúng ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 0 đến 60°C trong từ 2 đến 5 giờ, trong đó tỷ lệ phân tử gam của nhôm với titan (Al/Ti) để xử lý nằm trong khoảng từ 1 đến 30.

Theo một khía cạnh của sáng chế, magie halogenua ở bước (a) có thể được chọn từ magie diclorua, magie dibromua, hoặc hỗn hợp của chúng.

Tốt hơn là, magie halogenua là magie diclorua.

Theo một khía cạnh, dung môi rượu ở bước (a) có thể được chọn từ, nhưng không chỉ giới hạn ở, etanol, isopropanol, butanol, hexanol, 2-hexanol, octanol, hoặc hỗn hợp của chúng. Tốt hơn là, dung môi rượu là etanol.

Hợp chất hữu cơ chứa nguyên tố thuộc nhóm III ở bước (b) là hợp chất alkyl chứa nguyên tố thuộc nhóm III, tris(halophenyl)boran, hoặc alkyl nhôm alkoxit, dialkyl nhôm clorua, hoặc hỗn hợp của chúng.

Theo một khía cạnh, hợp chất hữu cơ chứa nguyên tố thuộc nhóm III ở bước (b) là hợp chất alkyl chứa nguyên tố thuộc nhóm III có thể được chọn từ, nhưng không chỉ giới hạn ở, trimetyl nhôm, trietyl nhôm, triisobutyl nhôm, tripropyl nhôm, trimetylboran, trietylboran, triisobutylboran, hoặc hỗn hợp của chúng.

Theo một khía cạnh, hợp chất hữu cơ chứa nguyên tố thuộc nhóm III ở bước (b) là tris(halophenyl)boran có thể được chọn từ, nhưng không chỉ giới hạn ở, tris(pentafluorophenyl)boran, tris(trifluoromethylphenyl)boran, tris(tetrafluorophenyl)boran, tris(tetrafluoro-*o*-tolyl)boran, hoặc hỗn hợp của chúng.

Theo một khía cạnh, hợp chất hữu cơ chứa nguyên tố thuộc nhóm III ở bước (b) là alkyl nhôm alkoxit có thể được chọn từ, nhưng không chỉ giới hạn ở, dietyl nhôm etoxit, etyl nhôm dietoxit, diisobutyl nhôm etoxit, hoặc hỗn hợp của chúng.

Tốt hơn là, hợp chất hữu cơ chứa nguyên tố thuộc nhóm III ở bước (b) là dialkyl nhôm clorua được chọn từ dimetyl nhôm clorua, dietyl nhôm clorua, diisobutyl nhôm clorua, hoặc hỗn hợp của chúng, tốt nhất là dietyl nhôm clorua.

Hợp chất titan ở bước (c) là titan alkoxit chứa ít nhất một nguyên tử clo, titan halogenua, hoặc hỗn hợp của chúng.

Theo một khía cạnh, hợp chất titan ở bước (c) là titan alkoxit chứa ít nhất một nguyên tử clo có thể được chọn từ, nhưng không chỉ giới hạn ở, trialkoxy titan monoclorua, dialkoxo titan diclorua, alkoxy titan trichlorua, hoặc hỗn hợp của chúng.

Theo một khía cạnh, hợp chất titan ở bước (c) là titan halogenua có thể được chọn từ, nhưng không chỉ giới hạn ở, titan clorua, titan bromua, hoặc hỗn hợp của chúng, tốt hơn là titan clorua.

Hợp chất hữu cơ-nhôm ở bước (d) là triakyl nhôm, alkyl nhôm alkoxit, alkyl nhôm halogenua, hoặc hỗn hợp của chúng.

Tốt hơn là, hợp chất hữu cơ-nhôm ở bước (d) là triakyl nhôm được chọn từ, nhưng không chỉ giới hạn ở, trimetyl nhôm, trietyl nhôm, triisobutyl nhôm, tripropyl nhôm, hoặc hỗn hợp của chúng, tốt nhất là trietyl nhôm.

Theo một khía cạnh, hợp chất hữu cơ-nhôm ở bước (d) là alkyl nhôm alkoxit được chọn từ, nhưng không chỉ giới hạn ở, dietyl nhôm etoxit, etyl nhôm dietoxit, diisobutyl nhôm etoxit, hoặc hỗn hợp của những hợp chất này.

Theo một khía cạnh, hợp chất hữu cơ-nhôm ở bước (d) là alkyl nhôm halogenua được chọn từ, nhưng không chỉ giới hạn ở, dimetyl nhôm clorua, dietyl nhôm clorua, diisobutyl nhôm clorua, metyl nhôm diclorua, etyl nhôm diclorua, isobutyl nhôm diclorua, nhôm trichlorua, hoặc hỗn hợp của chúng.

Theo một khía cạnh của sáng chế, tỷ lệ phân tử gam giữa nhôm và titan để xử lý ở bước (d) nằm trong khoảng từ khoảng 1 đến 10, và tốt hơn là nằm trong khoảng từ khoảng 1 đến 5.

Theo một khía cạnh của sáng chế, nhiệt độ xử lý ở bước (d) nằm trong khoảng từ khoảng 0°C đến nhiệt độ trong phòng, và tốt hơn là nhiệt độ xử lý là ở nhiệt độ môi

trường.

Tốt hơn là, thời gian xử lý ở bước (d) nằm trong khoảng từ khoảng 2 đến 3 giờ.

Ở mỗi bước của quy trình chế chất xúc tác theo sáng chế, trừ khi được chỉ ra theo cách khác, dung môi hữu cơ mà có thể được lựa chọn bao gồm, nhưng không chỉ giới hạn ở, hydrocarbon thơm, hydrocarbon béo, hydrocarbon mạch vòng, tốt hơn là toluen, benzen, etylbenzen, cumen, xylen, hexan, xyclohexan, xyclohexen, heptan, hoặc octan.

Theo một phương án, quy trình điều chế chất xúc tác đã nêu có thể còn bao gồm bước làm khô chất xúc tác từ bước (d) mà có thể được chọn từ, nhưng không chỉ giới hạn ở, làm bay hơi bằng cách khuấy, sấy chân không, sấy đông khô, v.v..

Theo một khía cạnh khác của sáng chế, sáng chế đề cập đến việc sử dụng chất xúc tác được điều chế theo sáng chế cho phản ứng polyme hóa olefin, trong đó chất xúc tác đã nêu có thể được sử dụng ở dạng lỏng, bán lỏng, hoặc rắn.

Theo một khía cạnh, phản ứng polyme hóa olefin có thể được tiến hành trong thiết bị phản ứng trong pha lỏng, pha khí, hoặc pha huyền phù đặc, và có thể được tiến hành theo quy trình theo mẻ hoặc quy trình liên tục.

Theo một khía cạnh, olefin có thể được chọn từ etylen, propylen, 1-buten, 1-penten, 1-hexen, 1-octen, hoặc hỗn hợp của chúng. Tốt hơn là, olefin là etylen.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Các ví dụ sau đây chỉ nhằm mục đích giải thích sáng chế, mà không nhằm giới hạn sáng chế theo cách bất kỳ.

Điều chế mẫu chất xúc tác

Sáng chế điều chế chất xúc tác có hoạt tính xúc tác cao dùng trong quá trình polyme hóa olefin bằng cách xử lý chất xúc tác này bằng cách cho tiếp xúc với hợp chất hữu cơ-nhôm, trong đó chất xúc tác này có thể được điều chế bằng phương pháp được mô tả trong ví dụ so sánh Cat NT dưới đây.

Ví dụ so sánh Cat NT

Bổ sung khoảng 10 g magie clorua ($MgCl_2$) vào khoảng 37 ml etanol khan ở nhiệt độ trong phòng. Tiếp theo, gia nhiệt ở nhiệt độ từ khoảng 90 đến 100°C đồng thời khuấy để hòa tan dung dịch $MgCl_2$ và khiến cho nó trở thành dung dịch đồng nhất. Tiếp theo, bổ sung dần dần dung dịch đã nêu vào hỗn hợp gồm khoảng 160 ml

heptan và khoảng 40 ml dietyl nhôm clorua (DEAC) đã được điều chỉnh nhiệt độ nằm trong khoảng từ khoảng 0 đến 10°C. Khi bổ sung xong, để phản ứng ở nhiệt độ trong phòng trong ít nhất 1 giờ, và rửa chất rắn tạo thành ít nhất 2 lần bằng cách sử dụng khoảng 200 ml heptan, tiếp theo bổ sung 200 ml heptan, sau đó bổ sung khoảng 35 ml titan tetrachlorua (TiCl₄). Tiếp theo, hồi lưu hỗn hợp ở khoảng 90 đến 100°C trong 1 giờ. Rửa chất rắn tạo thành ở nhiệt độ khoảng 90 đến 100°C bằng ít nhất 200 mL heptan cho đến khi không phát hiện thấy titan trong dung dịch rửa. Tiếp theo, làm khô trong điều kiện chân không để thu được chất xúc tác dưới dạng sản phẩm cuối.

Điều chế chất xúc tác theo sáng chế, Cat T1-T3

Chất xúc tác theo sáng chế có thể được điều chế bằng cách xử lý chất xúc tác được điều chế từ phương pháp nêu trên bằng cách cho tiếp xúc với trietyl nhôm.

Khoảng 0,25 g chất xúc tác so sánh Cat NT được tạo huyền phù trong 100 ml hexan hoặc heptan. Sau đó, bổ sung trietyl nhôm (TEA) ở tỷ lệ phân tử gam giữa nhôm và titan (Al/Ti) bằng 1 đối với Cat T1, 5 đối với Cat T2 và 30 đối với Cat T3. Chất xúc tác sẽ chuyển từ trắng sang xanh lá cây-nâu. Sau đó, khuấy hỗn hợp đã nêu ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 0 đến 60°C trong từ 2 đến 5 giờ. Chất xúc tác thu được được phân tích tỷ lệ phần trăm hoạt tính và/hoặc phân tích khả năng polyme hóa etylen.

Ví dụ so sánh Cat T4-T7

Chất xúc tác theo sáng chế có thể được điều chế bằng cách xử lý chất xúc tác được điều chế từ Cat NT bằng cách cho tiếp xúc với trietyl nhôm để nghiên cứu ảnh hưởng của việc khử quá mức chất xúc tác đến hoạt tính chất xúc tác.

Khoảng 0,25 g chất xúc tác so sánh Cat NT được tạo huyền phù trong 100 ml hexan hoặc heptan. Tiếp theo, bổ sung trietyl nhôm (TEA) ở tỷ lệ phân tử gam giữa nhôm và titan (Al/Ti) bằng 50 đối với Cat T4, 70 đối với Cat T5, 80 đối với Cat T6 và 100 đối với Cat T7. Chất xúc tác sẽ thay đổi từ trắng sang xanh lá cây-nâu. Sau đó, khuấy hỗn hợp đã nêu ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 0 đến 60°C trong từ 2 đến 5 giờ. Chất xúc tác thu được được phân tích tỷ lệ phần trăm hoạt tính và/hoặc phân tích khả năng polyme hóa etylen.

Polyme hóa etylen

Quá trình polyme hóa etylen có thể được tiến hành bằng cách sử dụng các điều

kiện sau đây, trong đó hexan, chất xúc tác, và trietyl nhôm được bổ sung vào thiết bị phản ứng. Tiếp theo, gia nhiệt thiết bị phản ứng đến nhiệt độ định trước trong khi nạp liên tục etylen vào thiết bị phản ứng. Lọc và làm khô sản phẩm polyme thu được.

kích thước của thiết bị phản ứng	5 lít
lượng hexan nạp vào	2,5 lít
lượng chất xúc tác nạp vào	0,1 mmol/lít
lượng TEA nạp vào	1 mmol/lít
lượng hydro nạp vào	0,35 MPa
lượng etylen nạp vào	0,45 MPa
nhiệt độ phản ứng	80°C
thời gian phản ứng	120 phút

Sau đây, các đặc tính của chất xúc tác và polyme thu được từ chất xúc tác theo sáng chế sẽ được kiểm tra, trong đó phương pháp và thiết bị là thường được sử dụng và không nhằm giới hạn phạm vi của sáng chế.

Tỷ lệ phần trăm hoạt tính của chất xúc tác được xử lý bằng TEA

Trộn khoảng 0,15 đến 0,23 g chất xúc tác theo sáng chế với khoảng 10 ml isopropanol, khoảng 30 ml dung dịch axit sulfuric 6 M (H_2SO_4), và khoảng 30 ml nước đã khử ion đã được định phân bằng dung dịch tiêu chuẩn 0,1 M $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ trong đó chất chỉ thị được sử dụng là diphenylamin. Dung dịch chuyển thành màu xanh da trời sẫm ở điểm cuối định phân.

Phân tích trọng lượng phân tử (molecular weight - Mw) và phân bố trọng lượng phân tử (molecular weight distribution - MWD) của polyme

Trọng lượng phân tử và phân bố trọng lượng phân tử của polyme được xác định bằng cách sử dụng sắc ký thẩm gel (gel permeation chromatography - GPC), Model of Polymer Char GPC-IR có sử dụng cột PLgel 10 μm MIXED-B và PLgel 10 μm Guard, ở nhiệt độ khoảng 140°C, bằng cách sử dụng 1,2,4-triclobenzen (TCB) làm chất rửa giải, tốc độ dòng ở 1 ml/phút. Trọng lượng phân tử xác định được được so sánh với đồ thị trọng lượng phân tử từ chất chuẩn polyetylen do Polymer Laboratory cung cấp mà bao hàm trọng lượng phân tử thuộc khoảng từ 540 đến 2000000.

Phân tích tỷ trọng polyme

Tỷ trọng polyme được xác định bằng cách sử dụng Julabo FT50 theo tiêu

chuẩn ASTM D1505.

Phân tích tốc độ dòng nóng chảy (melt flow rate - MFR) của polyme

Tốc độ dòng nóng chảy của polyme có thể được xác định bằng cách sử dụng CEAST 7027 theo tiêu chuẩn ASTM D1238.

Phân tích tính đồng nhất của polyme

Tính đồng nhất của polyme có thể được xác định bằng cách sử dụng sắc ký phân đoạn rửa giải theo nhiệt độ tăng dần – thẩm gel (temperature rising elution fractionation – gel permeation chromatography - TREF-GPC), Polymer Char CFC, bằng cách sử dụng cột PLgel 10 μ m MIXED-B và PLgel 10 μ m Guard ở nhiệt độ 140°C, có sử dụng 1,2,4-triclobenzen làm chất rửa giải, tốc độ dòng ở 1 ml/phút. Trọng lượng phân tử xác định được được so sánh với đồ thị trọng lượng phân tử từ chất chuẩn polyetylen do Polymer Laboratory cung cấp bao hàm trọng lượng phân tử nằm trong khoảng từ 540 đến 2000000.

Phân tích mô-đun kéo và độ bền kéo của polyme

Mô-đun kéo và độ bền kéo của polyme có thể được xác định bằng cách sử dụng Zwick Z050E. Mẫu polyme được điều chế thành mẫu có độ dày 3 mm trước khi thử nghiệm theo tiêu chuẩn ASTM D638.

Thời gian và nhiệt độ để xử lý chất xúc tác

Chất xúc tác được điều chế theo sáng chế như đã mô tả trên đây, trong đó tỷ lệ phân tử gam của nhôm với titan (Al/Ti) trong quá trình xử lý bằng 5 trên 1, và nhiệt độ xử lý là ở nhiệt độ trong phòng và 0°C tương ứng. Tiếp theo, mẫu được thu nhận để phân tích tỷ lệ phần trăm của chất xúc tác và TEA tham gia phản ứng ở các thời điểm khác nhau. Kết quả được chỉ ra trên Fig. 1 và 2.

Tỷ lệ phân tử gam giữa nhôm và titan (Al/Ti) để xử lý

Để nghiên cứu tỷ lệ phân tử gam giữa nhôm và titan thích hợp để điều chế chất xúc tác theo sáng chế, các tỷ lệ phân tử gam Al/Ti khác nhau được sử dụng trong điều chế chất xúc tác theo sáng chế như đã mô tả ở trên. Ở 3 giờ xử lý ở nhiệt độ trong phòng, kết quả được chỉ ra trên Fig 3, đã nhận ra rằng tỷ lệ phần trăm của chất xúc tác và TEA tham gia phản ứng có tương quan với tỷ lệ phân tử gam của Al/Ti dùng trong quá trình xử lý.

Hoạt tính xúc tác và đặc tính polyme

Để chỉ rõ hoạt tính xúc tác đối với quá trình polyme hóa etylen và các đặc tính của polyme thu được từ chất xúc tác theo sáng chế, ví dụ so sánh Cat NT được sử dụng để so sánh với chất xúc tác theo sáng chế, chẳng hạn như Cat T1, Cat T2, Cat T3, Cat T4, Cat T5, Cat T6, và Cat T7. Thời gian xử lý được điều chỉnh đến 3 giờ và nhiệt độ xử lý là nhiệt độ trong phòng ở các tỷ lệ phân tử gam Al/Ti khác nhau trong đó chất xúc tác đã nêu được sử dụng trong quá trình polyme hóa etylen. Kết quả được chỉ ra trong bảng 1.

Bảng 1: Hoạt tính xúc tác và đặc tính polyme thu được từ các chất xúc tác khác nhau

Chất xúc tác	Tỷ lệ phân tử gam Al/Ti được sử dụng trong quá trình xử lý	Tốc độ phản ứng (gPE/mmolTi.h)	Đặc tính của polyme được điều chế				
			Tỷ trọng (g/cm ³)	Mw (g/mol)	Mn (g/mol)	Mz (g/mol)	MWD (Mw/Mn)
Ví dụ so sánh Cat NT	-	20300	0,9601	122231	7723	696219	15,83
Ví dụ Cat T1	1	28500	0,9615	125851	9552	698730	13,18
Ví dụ Cat T2	5	23500	0,9610	118100	8707	653406	13,56
Ví dụ Cat T3	30	20000	0,9660	98210	7173	549174	13,69
Ví dụ Cat T4	50	19000	0,9600	109791	9862	513752	11,13
Ví dụ Cat T5	70	18200	0,9600	130324	11753	653440	11,09
Ví dụ Cat T6	80	16400	0,9630	113160	10068	615517	11,24
Ví dụ Cat T7	100	13600	0,9618	102153	9701	563083	12,75

Từ bảng 1, khi so sánh ví dụ Cat T1, Cat T2, và Cat T3 với ví dụ so sánh Cat NT, có thể nhận thấy rằng chất xúc tác được xử lý bằng hợp chất hữu cơ-nhôm ở tỷ lệ phân tử gam Al/Ti nằm trong khoảng từ 1 đến 30 có hoạt tính lớn hơn và phân bố trọng lượng phân tử hẹp hơn.

Tiếp theo, kết quả phân tích phân bố trọng lượng phân tử của polyme bằng cách sử dụng TREF-GPC được chỉ ra trong bảng 2.

Bảng 2: Phân đoạn hòa tan của polyme từ phân tích TREF-GPC

Chất xúc tác	Tỷ lệ phần trăm trọng lượng của phân đoạn hòa tan của polyme			
	Nhiệt độ < 70°C	70°C ≤ Nhiệt độ < 80°C	80°C ≤ Nhiệt độ ≤ 100°C	Nhiệt độ > 100°C
Ví dụ so sánh Cat NT	3,58	7,29	80,61	8,52
Ví dụ Cat T1	0,53	8,30	83,99	7,18
Ví dụ Cat T2	0,60	8,75	83,31	7,34
Ví dụ Cat T3	0,40	8,53	82,53	8,54

Khi xem xét bảng 2 kèm theo Fig. 4, nhận thấy rằng chất xúc tác theo sáng chế Cat T1, Cat T2, và Cat T3 tạo ra ít phân đoạn hòa tan của polyme ở khoảng nhiệt độ thấp (thấp hơn 70°C) và khoảng nhiệt độ cao (cao hơn 100°C). Điều đó chỉ ra rằng polyme thu được từ chất xúc tác theo sáng chế cải thiện phân bố trọng lượng phân tử của polyme so với chất xúc tác không được xử lý bằng hợp chất hữu cơ-nhôm.

Fig. 5 và 6 thể hiện các đặc tính cơ học của polyme thu được từ phản ứng polyme hóa etylen có sử dụng các chất xúc tác khác nhau. Khi so sánh polyme từ ví dụ Cat T2 và Cat T3 với polyme từ ví dụ so sánh Cat NT, đã nhận ra rằng chất xúc tác được xử lý bằng hợp chất hữu cơ-nhôm ở tỷ lệ phân tử gam Al/Ti nằm trong khoảng từ 5 đến 30 tạo ra polyme với độ bền lớn hơn căn cứ vào mô-đun kéo và độ bền kéo ở điểm uốn lớn hơn.

Từ kết quả nêu trên, có thể nói rằng chất xúc tác được điều chế bằng quy trình theo sáng chế có hoạt tính xúc tác cao trong quá trình polyme hóa olefin, tạo ra các đặc tính cơ học tuyệt vời cho polyme, và có phân bố trọng lượng phân tử hẹp, trong đó quy trình này có thể được thực hiện một cách dễ dàng, giảm các bước phức tạp, và có thể được thực hiện ở nhiệt độ thấp như đã nêu trong mục tiêu của sáng chế này.

Các phương án tốt nhất thực hiện sáng chế

Các phương án tốt nhất hoặc phương án được ưu tiên của sáng chế được đưa ra trong phần mô tả sáng chế.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp điều chế chất xúc tác có hoạt tính xúc tác cao trong quá trình polyme hóa etylen, trong đó phương pháp này bao gồm các bước sau:

(a) bổ sung magie halogenua vào dung môi rượu được chọn từ etanol, isopropanol, butanol, hexanol, 2-hexanol, octanol, hoặc hỗn hợp của chúng;

(b) kết tủa dung dịch thu được ở bước (a) trong dung dịch dung môi hữu cơ chứa hợp chất hữu cơ chứa nguyên tố nhóm III được chọn từ hợp chất alkyl chứa nguyên tố nhóm III, tris(halophenyl)boran, alkyl nhôm alkoxit, dialkyl nhôm clorua, hoặc hỗn hợp của chúng;

(c) bổ sung hợp chất titan được chọn từ trialkoxy titan monoclorua, dialkoxo titan diclorua, alkoxy titan trichlorua, titan halogenua, hoặc hỗn hợp của chúng vào hỗn hợp thu được ở bước (b) để thu được chất xúc tác; và

(d) xử lý chất xúc tác thu được ở bước (c) bằng hợp chất hữu cơ-nhôm được chọn từ trialkyl nhôm, alkyl nhôm alkoxit, alkyl nhôm halogenua, hoặc hỗn hợp của chúng ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 0 đến 60°C trong từ 2 đến 5 giờ, trong đó tỷ lệ phân tử gam của nhôm với titan (Al/Ti) để xử lý nằm trong khoảng từ 1 đến 30.

2. Phương pháp điều chế chất xúc tác theo điểm 1, trong đó magie halogenua ở bước (a) được chọn từ magie diclorua, magie dibromua, hoặc hỗn hợp của chúng.

3. Phương pháp điều chế chất xúc tác theo điểm 2, trong đó magie halogenua là magie diclorua.

4. Phương pháp điều chế chất xúc tác theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó dung môi rượu là etanol.

5. Phương pháp điều chế chất xúc tác theo điểm 1, trong đó hợp chất alkyl chứa nguyên tố thuộc nhóm III ở bước (b) được chọn từ trimetyl nhôm, trietyl nhôm, triisobutyl nhôm, tripropyl nhôm, trimetylboran, trietylboran, triisobutylboran, hoặc hỗn hợp của chúng.

6. Phương pháp điều chế chất xúc tác theo điểm 1, trong đó tris(halophenyl)boran ở bước (b) được chọn từ tris(pentaflorophenyl)boran, tris(triflometylphenyl)boran, tris(tetrafloxylyl)boran, tris(tetraflo-*o*-tolyl)boran, hoặc hỗn hợp của chúng.

7. Phương pháp điều chế chất xúc tác theo điểm 1, trong đó alkyl nhôm alkoxit ở bước (b) được chọn từ dietyl nhôm etoxit, etyl nhôm dietoxit, diisobutyl nhôm etoxit, hoặc hỗn hợp của chúng.
8. Phương pháp điều chế chất xúc tác theo điểm 1, trong đó dialkyl nhôm clorua ở bước (b) được chọn từ dimetyl nhôm clorua, dietyl nhôm clorua, diisobutyl nhôm clorua, hoặc hỗn hợp của chúng.
9. Phương pháp điều chế chất xúc tác theo điểm 8, trong đó dialkyl nhôm clorua là dietyl nhôm clorua.
10. Phương pháp điều chế chất xúc tác theo điểm 1, trong đó hợp chất titan ở bước (c) được chọn từ titan halogenua.
11. Phương pháp điều chế chất xúc tác theo điểm 10, trong đó titan halogenua là titan clorua.
12. Phương pháp điều chế chất xúc tác theo điểm 1, trong đó hợp chất hữu cơ-nhôm ở bước (d) được chọn từ trimetyl nhôm, trietyl nhôm, triisobutyl nhôm, tripropyl nhôm, dietyl nhôm etoxit, etyl nhôm dietoxit, diisobutyl nhôm etoxit, dimetyl nhôm clorua, dietyl nhôm clorua, diisobutyl nhôm clorua, metyl nhôm diclorua, etyl nhôm diclorua, isobutyl nhôm diclorua, nhôm triclорua, hoặc hỗn hợp của chúng.
13. Phương pháp điều chế chất xúc tác theo điểm 12, trong đó hợp chất hữu cơ-nhôm là trietyl nhôm.
14. Phương pháp điều chế chất xúc tác theo điểm bất kỳ trong số các điểm 1, 12 và 13, trong đó tỷ lệ phân tử gam của nhôm và titan để xử lý ở bước (d) nằm trong khoảng từ 1 đến 10.
15. Phương pháp điều chế chất xúc tác theo điểm 14, trong đó tỷ lệ phân tử gam của nhôm và titan để xử lý ở bước (d) nằm trong khoảng từ 1 đến 5.
16. Phương pháp điều chế chất xúc tác theo điểm bất kỳ trong số các điểm 1, và từ 12 đến 15, trong đó nhiệt độ xử lý ở bước (d) nằm trong khoảng từ 0°C đến nhiệt độ trong phòng.
17. Phương pháp điều chế chất xúc tác theo điểm 16, trong đó nhiệt độ xử lý là nhiệt độ môi trường.

18. Phương pháp điều chế chất xúc tác theo điểm bất kỳ trong số các điểm 1, và từ 12 đến 17, trong đó thời gian xử lý ở bước (d) nằm trong khoảng từ 2 đến 3 giờ.
19. Phương pháp điều chế chất xúc tác theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó phương pháp này còn bao gồm bước làm khô.

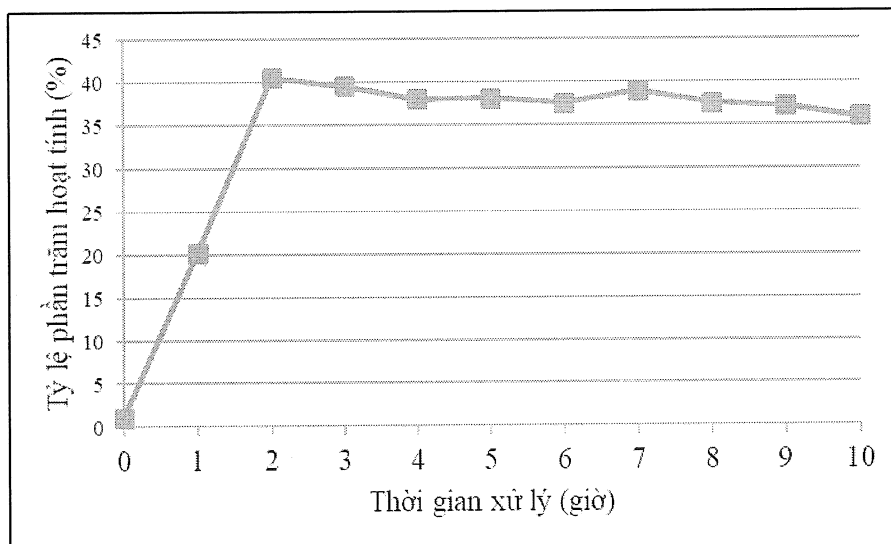


Fig.1

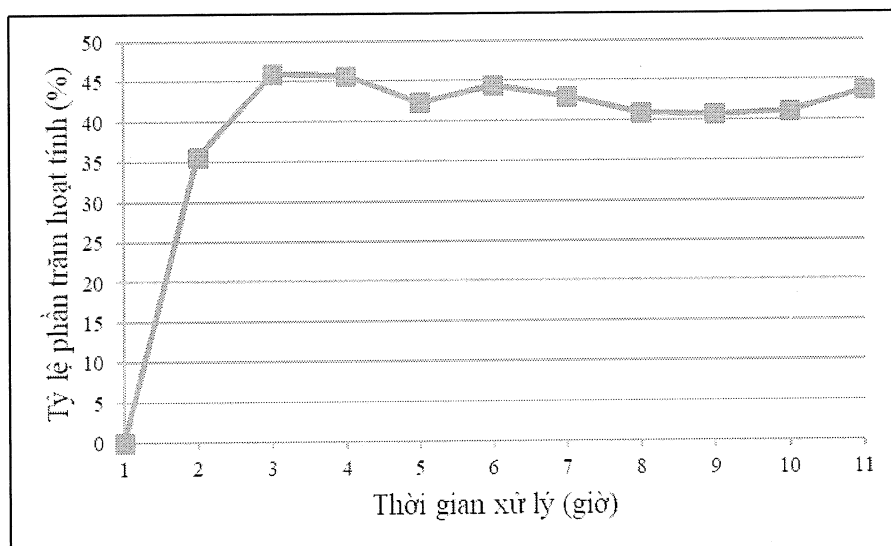


Fig.2

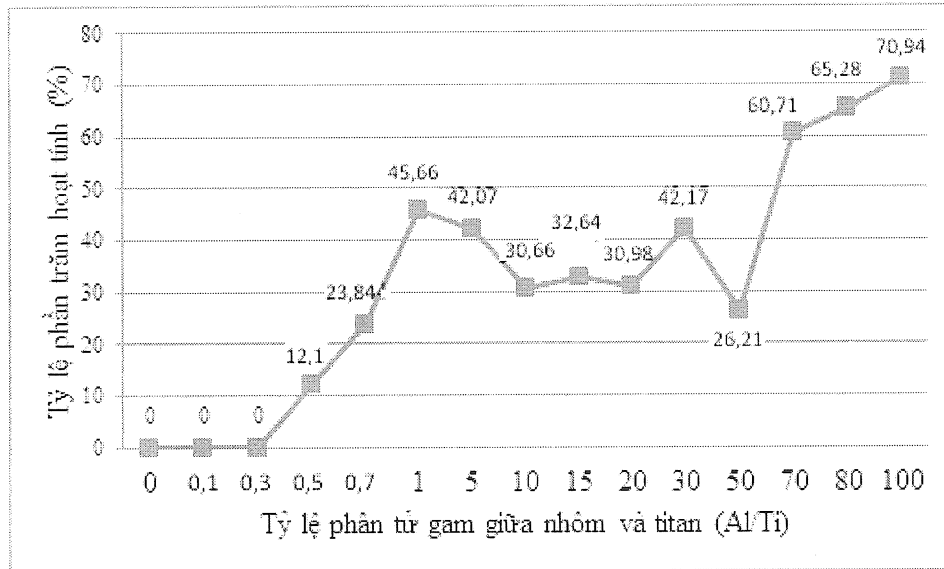


Fig.3

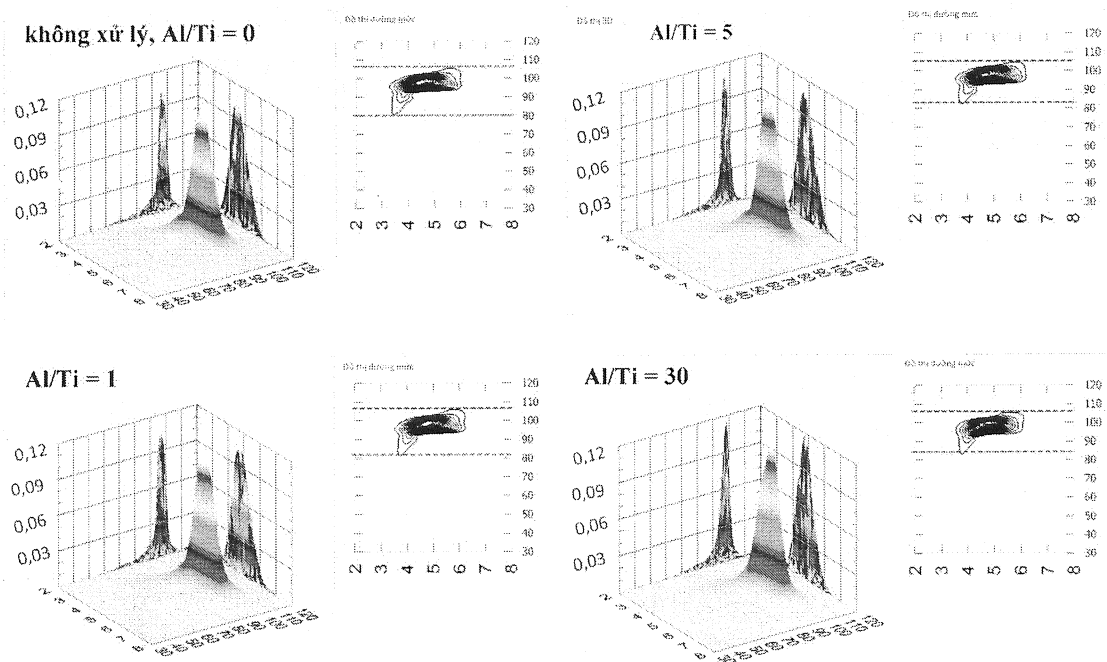


Fig. 4

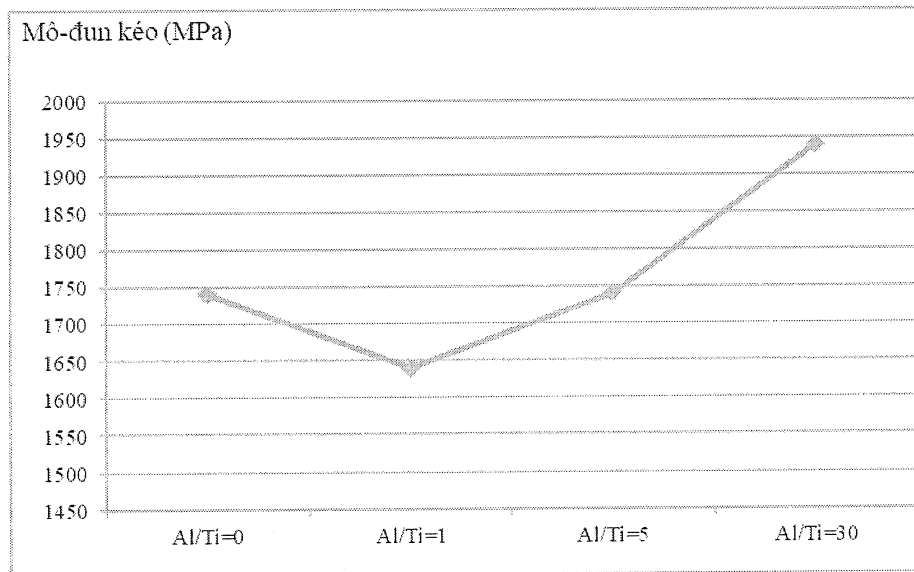


Fig. 5

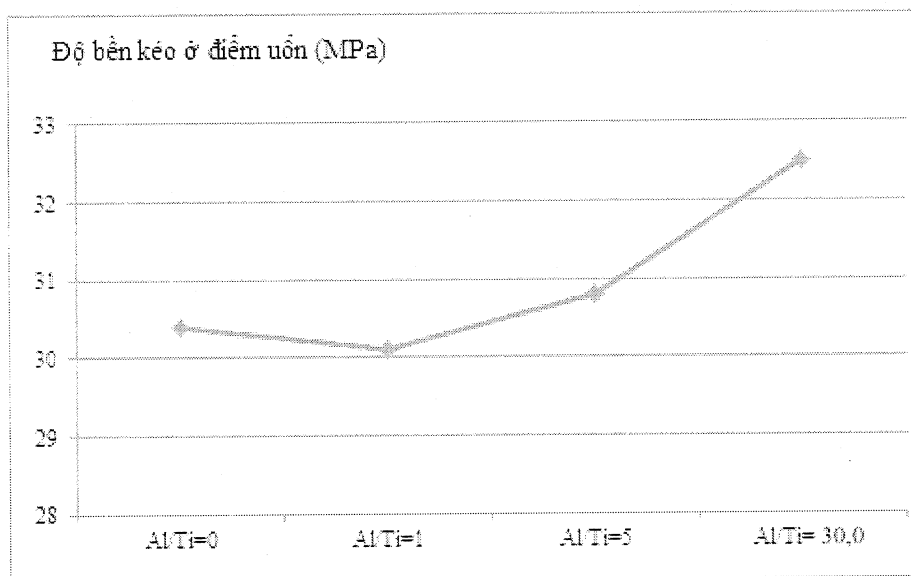


Fig. 6