



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(51) МПК
B01J 37/04 (2006.01)
B01J 32/00 (2006.01)
C08F 10/02 (2006.01)
C08F 2/18 (2006.01)
C08F 4/64 (2006.01)
C08F 4/654 (2006.01)
C08F 4/656 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2006140557/04, 16.11.2006

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
16.11.2006

(45) Опубликовано: 27.03.2008 Бюл. № 9

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: RU 2257263 C1, 27.07.2005. RU 2064836
C1, 10.08.1996. RU 2002133256 A, 10.06.2004.
WO 9200332 A1, 09.01.1992. US 5773535 A,
30.06.1998.

Адрес для переписки:

630090, г.Новосибирск, пр. Акад. Лаврентьева,
5, Институт катализа им. Г.К. Борескова,
патентный отдел, Т.Д. Юдиной

(72) Автор(ы):

Микенас Татьяна Борисовна (RU),
Никитин Валентин Евгеньевич (RU),
Захаров Владимир Александрович (RU),
Мозгунова Надежда Владимировна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Институт катализа имени Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской Академии
наук (RU),
Открытое акционерное общество "Катализатор"
(RU)

(54) СПОСОБ ПРИГОТОВЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРА И ПРОЦЕСС ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭТОГО КАТАЛИЗАТОРА

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения нанесенного титанмагниевого катализатора для синтеза сверхвысокомолекулярного полиэтилена методом суспензионной полимеризации этилена в углеводородном растворителе. Описан способ получения катализатора, содержащего соединение титана на магнийсодержащем носителе, который получают взаимодействием раствора магнийорганического соединения состава: $Mg(C_6H_5)_2 \cdot nMgCl_2 \cdot mR_2O$, где: $n=0.37-0.7$, $m=2$, R_2O - простой эфир с $R=i-Am$, $n-Bu$, с соединением кремния, в качестве соединения кремния

используют продукт, полученный взаимодействием соединения состава $R^1_kSiCl_{4-k}$ с тетраэтоксидом кремния $Si(OEt)_4$, где: R^1 = метил или фенил; $k=0-1$, при мольном соотношении $R^1_xSiCl_{4-x}/Si(OEt)_4=6-40$; и процесс полимеризации этилена в присутствии катализатора, приготовленного описанным выше способом, в сочетании с сокатализатором. Технический результат - катализатор позволяет получать сверхвысокомолекулярный полиэтилен с высокой насыпной плотностью (≥ 0.39 г/см³). 2 н. и 2 з.п. ф-лы., 1 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

B01J 37/04 (2006.01)**B01J 32/00** (2006.01)**C08F 10/02** (2006.01)**C08F 2/18** (2006.01)**C08F 4/64** (2006.01)**C08F 4/654** (2006.01)**C08F 4/656** (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2006140557/04**, **16.11.2006**(24) Effective date for property rights: **16.11.2006**(45) Date of publication: **27.03.2008 Bull. 9**

Mail address:

**630090, g. Novosibirsk, pr. Akad. Lavrent'eva,
5, Institut kataliza im. G.K. Boreskova,
patentnyj otdel, T.D. Judinoj**

(72) Inventor(s):

**Mikenas Tat'jana Borisovna (RU),
Nikitin Valentin Evgen'evich (RU),
Zakharov Vladimir Aleksandrovich (RU),
Mozgunova Nadezhda Vladimirovna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Institut kataliza imeni G.K. Boreskova
Sibirskogo otdelenija Rossijskoj Akademii
nauk (RU),
Otkrytoe aktsionernoje obshchestvo
"Katalizator" (RU)**

(54) **METHOD OF PREPARING CATALYST AND ETHYLENE POLYMERIZATION PROCESS UTILIZING THIS CATALYST**

(57) Abstract:

FIELD: polymerization catalysts.

SUBSTANCE: invention relates to a method for preparing supported titanium -manganese catalyst for synthesis of super-high molecular weight polyethylene via suspension ethylene polymerization process in hydrocarbon solvent. Titanium-containing catalyst supported by magnesium-containing carrier is prepared by reaction of organomagnesium compound $Mg(C_6H_5)_2 \cdot nMgCl_2 \cdot mR_2O$, where $n=0.37-0.7$, $m=2$, R_2O represents ether wherein R is i-amyl or n-

butyl, with a silicon compound, namely product obtained by reaction of compound R^kSiCl_{4-k} (R^k is methyl or phenyl and $k=0-1$) with silicon tetraethoxide $Si(OEt)_4$ at molar ratio $R^kSiCl_{4-k}/Si(OEt)_4 = 6$ to 40. Ethylene polymerization process in presence of above-defined catalyst in combination with co-catalyst is also described, wherein obtained super-high molecular weight polyethylene has loose density ≥ 0.39 g/cc.

EFFECT: increased molecular weight and loose density of polyethylene.

4 cl, 1 tbl, 8 ex

Изобретение относится к способу получения нанесенного катализатора, содержащего в своем составе соединение титана на магнийсодержащем носителе, и предназначенного для синтеза сверхвысокомолекулярного полиэтилена с повышенной насыпной плотностью методом суспензионной полимеризации этилена в углеводородном растворителе.

5 Для получения сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) суспензионным методом могут быть использованы нанесенные катализаторы циглеровского типа, содержащие в своем составе хлориды титана и хлориды магния, получаемые различными способами. В этом случае полимеризацию этилена проводят в отсутствие водорода при температурах полимеризации $\leq 70^\circ\text{C}$ для получения ПЭ с молекулярной массой более $1 \cdot 10^6$
 10 г/моль (характеристическая вязкость, определенная в декалине при 135°C более 10 дл/г). Полимеризацию проводят в присутствии сокатализатора - триалкила алюминия. Важным требованием, предъявляемым к катализатору для синтеза СВМПЭ, является возможность получения порошка СВМПЭ со средним размером частиц менее 200 мкм, узким распределением частиц по размеру и повышенной насыпной плотностью (> 0.4 г/см³). Для
 15 этого необходимо использовать нанесенные катализаторы, имеющие средний размер частиц менее 8 мкм, узкое распределение частиц по размеру и низкую пористость.

СВМПЭ может быть синтезирован в присутствии катализатора, получаемого по методу [JP 59-53511, B01J 31/32, 1986]. Этот катализатор содержит в качестве носителя хлорид магния, полученный взаимодействием раствора соединения $\text{MgCl}_2 \cdot 3\text{i-C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$ в
 20 углеводородном разбавителе с TiCl_4 в присутствии электронно-донорного соединения (этилбензоат, этиланилат и другие). Катализатор, полученный таким способом, характеризуется размером частиц 5-10 мкм, обладает достаточно высокой активностью (до 35 кг/г ПЭ г Тi ч атм C_2H_4) и позволяет получать порошок полиэтилена с узкой гранулометрией и высокой насыпной плотностью. Недостатком этого катализатора
 25 является применение низких температур (до -20°C) при его приготовлении, использование в качестве реакционной среды больших количеств жидкого TiCl_4 , выделение при синтезе катализатора значительного количества хлористого водорода.

Известен нанесенный катализатор полимеризации этилена, получаемый взаимодействием магни-алюминий-алкильного соединения состава $\text{RMgR}' \cdot n\text{AlR}_3 \cdot m\text{D}$ с
 30 хлоруглеводородом и последующим взаимодействием полученного твердого продукта (носителя) с галогенидом титана [DE 3626060, B01J 31/32, 1987]. При этом в качестве магниорганического соединения RMgR' используют $(n\text{-Bu})\text{Mg}(i\text{-Bu})$ или $(n\text{-Bu})\text{Mg}(\text{Oct})$, растворимые в углеводородах, а в качестве хлоруглеводорода предпочтительно
 35 использовать tret-BuCl . Основным недостатком катализаторов, приготовленных этим способом, является их недостаточно высокая активность при суспензионной полимеризации этилена и большой размер частиц (более 10 мкм).

Известен способ приготовления нанесенного титанмагниевого катализатора, содержащего тетрахлорид титана на магнийсодержащем носителе, который получают взаимодействием раствора магниорганического соединения (МОС) состава
 40 $\text{MgPh}_2 \cdot n\text{MgCl}_2 \cdot m\text{R}_2\text{O}$, (где: Ph = фенил, R_2O = простой эфир с R = бутил или i-амил, $n = 0.37-0.7$, $m = 1-2$) с четыреххлористым углеродом с последующей обработкой полученного магнийсодержащего носителя тетрахлоридом титана (РФ 2064836, B01J 31/38, 10.08.96). Этот метод позволяет получать катализатор с регулируемым размером частиц в области от
 45 30 до 3 мкм. Однако для получения катализатора с размером частиц в области 7-3 мкм, требуемым для производства СВМПЭ, взаимодействие МОС с CCl_4 необходимо проводить при низких температурах (от -5°C до -15°C); при этом процесс взаимодействия МОС с CCl_4 становится труднорегулируемым, особенно при увеличении объемов аппаратуры и количества получаемого катализатора.

Известен способ приготовления нанесенного титанмагниевого катализатора, содержащего тетрахлорид титана на магнийсодержащем носителе, который получают взаимодействием раствора магниорганического соединения (МОС) состава
 50 $\text{MgPh}_2 \cdot n\text{MgCl}_2 \cdot m\text{R}_2\text{O}$, (где: Ph = фенил, R_2O = простой эфир с R = бутил или i-амил, $n =$

0.37-0.7, $m=1-2$) с $\text{Si}(\text{OEt})_4$ (РФ 2152404, С08F 4/64, 10.07.2000) с последующей обработкой носителя электронно-донорным соединением и четыреххлористым титаном. Однако этот метод позволяет получать катализаторы с размером частиц только более 10 мкм.

Наиболее близким является способ приготовления нанесенного титанмагниевого катализатора, описанный в патенте РФ 2257263, В01J 31/38, 27.07.05, в котором магнийсодержащий носитель получают взаимодействием раствора магниорганического соединения (МОС) состава $\text{MgPh}_2 \cdot n\text{MgCl}_2 \cdot m\text{R}_2\text{O}$, где: Ph = фенил, R_2O = простой эфир с R = бутил или i-амил, $n=0.37-0.7$, $m=1-2$, с алкилхлорсиланом $\text{R}_x\text{SiCl}_{4-x}$ где: R = алкил, фенил, $x=1-2$.

Основным недостатком катализаторов, полученных известным способом, является относительно низкая насыпная плотность СВМПЭ, полученного при температурах полимеризации 40-70°C.

Изобретение решает задачу разработки способа получения нанесенного титанмагниевого катализатора для синтеза методом суспензионной полимеризации сверхвысокомолекулярного полиэтилена СВМПЭ с высоким выходом и повышенной насыпной плотностью.

Задача решается тем, что носитель для нанесенного титан-магниевого катализатора получают взаимодействием раствора магниорганического соединения состава: $\text{Mg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot n\text{MgCl}_2 \cdot m\text{R}_2\text{O}$, где $n=0.37-0.7$, $m=2$, R_2O - простой эфир с R=i-Am, n-Bu, с соединениям кремния, в качестве соединения кремния используют продукт, полученный взаимодействием соединения состава $\text{R}^1_k\text{SiCl}_{4-k}$ с тетраэтоксидом кремния $\text{Si}(\text{OEt})_4$, где R^1 = метил или фенил; $k=0-1$, при мольном соотношении $\text{R}^1_x\text{SiCl}_{4-x}/\text{Si}(\text{COt})_4=6-40$, при соотношении $\text{Si}(\text{OEt})_4/\text{Mg}=0.05-0.3$ и $\text{R}^1_x\text{SiCl}_{4-x}/\text{Mg}=1.6-2.0$, при температуре 10-30°C

Предлагаемый способ получения катализатора обеспечивает получение полиэтилена с высоким выходом и с высокой насыпной плотностью в области 0.39-0.45 г/см³.

Полимеризацию проводят в режиме суспензии при температуре 40-70°C в среде углеводородного растворителя (например, гексана, гептана) давлении этилена ≥ 1 бар, в присутствии сокатализатора - триалкила алюминия (триизобутилалюминий или триэтилалюминий).

Сущность изобретения иллюстрируется следующими примерами.

Пример 1.

(А). Приготовление раствора магниорганического соединения.

В стеклянный реактор объемом 1 л, оборудованный мешалкой и термостатирующим устройством, загружают 29.2 г порошкообразного магния (1.2 моль) в 450 мл хлорбензола (4.4 моль), 203 мл дибутилового эфира (1.2 моль) и активирующий агент, представляющего собой раствор 0.05 г йода в 3 мл хлористого бутила. Реакцию проводят в атмосфере инертного газа (азот, аргон) при температуре от 80 до 100°C в течение 10 ч. По окончании реакции полученную реакционную смесь отстаивают и отделяют жидкую фазу от осадка. Жидкая фаза представляет собой раствор в хлорбензоле магниорганического соединения состава $\text{MgPh}_2 \cdot 0.49\text{MgCl}_2 \cdot 2(\text{Bu})_2\text{O}$ с концентрацией 1.0 моль Mg/л.

(Б). Синтез носителя.

200 мл полученного раствора (0.2 моль Mg) загружают в реактор с мешалкой и при температуре 15°C в течение 2,3 ч дозируют в реактор раствор смеси PhSiCl_3 (64 мл) с $\text{Si}(\text{OEt})_4$ (2.2 мл) при мольном соотношении 40:1, ($\text{Si}(\text{OEt})_4/\text{Mg}=0.05$, $\text{PhSiCl}_3/\text{Mg}=2.0$). Затем нагревают реакционную смесь до 60°C в течение 30 мин и выдерживают при этой температуре 1 ч. Удаляют маточный раствор и промывают образовавшийся осадок гептаном 4 раза по 250 мл при температуре 20°C. Получают 33 г порошкообразного магнисодержащего носителя в виде суспензии в гептане.

К полученной суспензии магнисодержащего носителя в 150 мл гептана добавляют 22 мл TiCl_4 ($\text{TiCl}_4/\text{Mg}=1$), нагревают реакционную смесь до 60°C и выдерживают при

перемешивании в течение 2 ч, затем твердый осадок отстаивают и промывают гептаном при температуре 60-70°C 5 раз по 200 мл. Получают нанесенный катализатор с содержанием титана 1.2 мас. %.

5 Полимеризацию этилена проводят в стальном реакторе объемом 0.8 л, оборудованном мешалкой и термостатирующей рубашкой. В качестве растворителя для полимеризации используют гептан (250 мл) и сокатализатор - триэтилалюминий (AlEt_3) с концентрацией 1.4 ммоль/л. Полимеризацию проводят при температуре 60°C, давлении этилена 4 атм. в течение 3 ч. Результаты полимеризации приведены в таблице.

Пример 2.

10 Катализатор получают в условиях примера 1, за исключением того, что используют смесь PhSiCl_3 с Si(OEt)_4 при мольном соотношении 18:1, $(\text{Si(OEt)}_4)/\text{Mg}=0.1$, $\text{PhSiCl}_3/\text{Mg}=1.8$. Катализатор содержит 1.2 мас. % титана. Полимеризацию этилена ведут в условиях примера, за исключением того, что температура полимеризации 70°C, а время полимеризации 3.5 ч. Результаты полимеризации приведены в таблице.

15 Пример 3.

Катализатор получают в условиях примера 2, за исключением того что температура взаимодействия смеси PhSiCl_3 с Si(OEt)_4 с магнийорганическим соединением 10°C. Катализатор содержит 1.6 мас. % титана. Полимеризацию этилена ведут в условиях примера 2, за исключением того, что вначале используют для полимеризации в течение 5 мин. смесь этилена с 5 об. % пропилена при давлении 1 атм., а затем полимеризацию ведут при давлении этилена 3 атм. 3 ч. Результаты полимеризации приведены в таблице.

Пример 4.

25 Катализатор получают в условиях примера 1, за исключением того, что используют смесь PhSiCl_3 с Si(OEt)_4 при мольном соотношении 6:1, $(\text{Si(OEt)}_4)/\text{Mg}=0.3$, $\text{PhSiCl}_3/\text{Mg}=1.8$. Катализатор содержит 2.1 мас. % титана. Полимеризацию этилена ведут в условиях примера 3 в течение 4 ч. Результаты полимеризации приведены в таблице.

Пример 5.

30 Синтез катализатора осуществляют аналогично примеру 2, за исключением того, что используют магнийорганическое соединение состава $\text{MgPh}_2 \cdot 0.49\text{MgCl}_2 \cdot 2(\text{i-Am})_2\text{O}$ с концентрацией 0.9 моль Mg/л. Катализатор содержит 1.8 мас. % титана. Полимеризацию этилена ведут в условиях примера 3, за исключением того, что температура полимеризации 60°C. Результаты полимеризации приведены в таблице.

Пример 6.

35 Синтез катализатора осуществляют аналогично примеру 5, за исключением того, что вместо PhSiCl_3 используют MeSiCl_3 и взаимодействие магнийорганического соединения со смесью $\text{MeSiCl}_3/\text{Si(OEt)}_4$ осуществляют при температуре 20°C. Катализатор содержит 2.4 мас. % титана. Полимеризацию этилена ведут в условиях примера 3 в течение 1.2 ч. Результаты полимеризации приведены в таблице.

40 Пример 7.

Синтез катализатора осуществляют аналогично примеру 2, за исключением того, что взаимодействие магнийорганического соединения со смесью $\text{PhSiCl}_3/\text{Si(OEt)}_4$ осуществляют при температуре 30°C, и используют смесь PhSiCl_3 с Si(OEt)_4 при мольном соотношении 16:1, $(\text{Si(OEt)}_4)/\text{Mg}=0.1$, $\text{PhSiCl}_3/\text{Mg}=1.6$. Катализатор содержит 2.0 мас. % титана. Полимеризацию этилена ведут в условиях примера 3 в течение 3.3 ч. Результаты полимеризации приведены в таблице.

Пример 8 (сравнительный).

45 Катализатор получают в соответствии с патентом РФ №2257263 в условиях примера 5, за исключением того, что для взаимодействия с магнийорганическим соединением при получении носителя используют PhSiCl_3 при соотношении $\text{Si}/\text{Mg}=1.8$. Катализатор содержит 1.0 мас. % титана. Полимеризацию этилена ведут в условиях примера 5 в течение 2 ч. Результаты полимеризации приведены в таблице.

Из представленных примеров и таблицы видно, что катализатор, приготовленный по способу, предлагаемому в изобретении, позволяет получать СВМПЭ с повышенной

насыпной плотностью ПЭ \geq 0.39 г/см³ по сравнению с катализатором, приготовленным по прототипу (PhSiCl₃ в качестве хлорирующего агента без добавок тетраэтоксисилана; сравнительный пример 8). В последнем случае получают полимер с более низкой насыпной плотностью (сравни опыты 5 и 8, проведенные при одинаковых условиях полимеризации).

Таблица

№ при мера	Эфир в составе МОС	$\frac{R_xSiCl_{4-x}}{Si(OEt)_4}$	$\frac{Si(OEt)_4}{Mg}$	$\frac{R_xSiCl_{4-x}}{Mg}$	T ₁ ¹⁾ °C	Ti, мас. %	РС ₂ H ₄ атм	T ₂ ²⁾ °C	Время, ч	Выход, Кг ПЭ/ Г кат	Насыпной вес ПЭ, г/см ³	D ³⁰ ПЭ, мкм	d ³⁰ кат, мкм	S P A N
1	ДБЭ	40	0.05	2.0	15	1.2	4	60	3	11.7	0.39	120	5.3	0.61
2	ДБЭ	18	0.1	1.8	15	1.2	4	70	3.5	12.1	0.40	150	6.7	0.84
3	ДБЭ	20	0.1	2.0	10	1.6	3	70	3	10.0	0.44	122	5.7	0.52
4	ДБЭ	6	0.3	1.8	15	2.1	3	70	4	9.0	0.41	130	6.3	0.73
5	ДИАЭ	18	0.1	1.8	15	1.8	3	60	4	29.8	0.45	122	4.0	0.90
6	ДИАЭ	18	0.1	1.8	20	2.4	3	70	1.2	14.0	0.40	85	3.5	0.95
7	ДБЭ	16	0.1	1.6	30	20	3	70	33	12.0	0.44	162	7.1	0.95
8	ДИАЭ	-	-	1.8	15	1.0	3	60	2	14.4	0.33	150	5.6	0.61

1) температура взаимодействия МОС с соединением кремния

2) температура полимеризации

Формула изобретения

1. Способ получения нанесенного катализатора для синтеза сверхвысокомолекулярного полиэтилена в режиме суспензии в среде углеводородного растворителя, содержащего
 5 соединение титана на магнийсодержащем носителе, который получают взаимодействием раствора магнийорганического соединения состава: $Mg(C_6H_5)_2 \cdot nMgCl_2 \cdot mR_2O$, где $n=0,37-0,7$, $m=2$, R_2O - простой эфир с $R=i-Am$, $n-Bu$, с соединением кремния, отличающийся тем, что в качестве соединения кремния используют продукт, полученный взаимодействием
 10 соединения состава $R^1_kSiCl_{4-k}$ с тетраэтоксидом кремния $Si(OEt)_4$, где R^1 = метил или фенил; $k=0-1$, при мольном соотношении $R^1_kSiCl_{4-k}/Si(OEt)_4=6-40$.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что взаимодействие магнийорганического соединения с соединением кремния вышеупомянутого состава проводят при температуре 10-30°C.

15 3. Способ по п.1, отличающийся тем, что соотношение $Si(OEt)_4/Mg=0,05-0,3$ и $R^1_xSiCl_{4-x}/Mg=1,6-2,0$.

4. Процесс полимеризации этилена в режиме суспензии в среде углеводородного растворителя в присутствии катализатора, содержащего в своем составе соединение
 20 титана на магнийсодержащем носителе, отличающийся тем, что используют катализатор, приготовленный по любому из пп.1-3 в сочетании с сокатализатором - триалкилом алюминия.

25

30

35

40

45

50