

(12) МЕЖДУНАРОДНАЯ ЗАЯВКА, ОПУБЛИКОВАННАЯ В СООТВЕТСТВИИ С
ДОГОВОРом О ПАТЕНТНОЙ КООПЕРАЦИИ (РСТ)

(19) Всемирная Организация
Интеллектуальной Собственности
Международное бюро



(43) Дата международной публикации
22 мая 2008 (22.05.2008)

РСТ

(10) Номер международной публикации
WO 2008/060189 A2

(51) Международная патентная классификация:
B01J 37/04 (2006.01) **C08F 2/18** (2006.01)
B01J 32/00 (2006.01) **C08F 4/16** (2006.01)
C08F 110/02 (2006.01)

(21) Номер международной заявки: РСТ/RU2007/000623

(22) Дата международной подачи:
15 ноября 2007 (15.11.2007)

(25) Язык подачи: Русский

(26) Язык публикации: Русский

(30) Данные о приоритете:
2006140557 16 ноября 2006 (16.11.2006) RU

(71) Заявитель (для всех указанных государств, кроме
US): ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА ИМЕНИ Г. К.
БОРЕСКОВА СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК (INSTI-
TUT KATALIZA IMENI G.K. BORESKOVA
SIBIRSKOGO OTDELENIYA ROSSISKOI
AKADEMIИ NAUK) [RU/RU]; проспект Академика
Лаврентьева, д. 5, Новосибирск, 630090, Novosibirsk
(RU).

(72) Изобретатели; и

(75) Изобретатели/Заявители (только для US):
МИКЕНАС Татьяна Борисовна (MIKENAS,
Tatiana Borisovna) [RU/RU]; ул. Арбузова, д. 8,
кв. 34, Новосибирск, 630128 Novosibirsk (RU).
НИКИТИН Валентин Евгеньевич (NIKITIN,

Valentin Evgenyevich) [RU/RU]; ул. Арбузова, д. 8, кв.
34, Новосибирск, 630128 Novosibirsk (RU). ЗАХАРОВ
Владимир Александрович (ZHAROV, Vladimir
Aleksandrovich) [RU/RU]; ул. Академическая, д.
6, кв. 48, Новосибирск, 630090 Novosibirsk (RU).
МОЗГУНОВА Надежда Владимировна (MOZ-
GUNOVA, Nadezhda Vladimirovna) [RU/RU]; ул.
Сиреневая, д. 37, кв. 20, Новосибирск, 630058, Novosi-
birsk (RU).

(74) Общий представитель: ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА
ИМЕНИ Г. К. БОРЕСКОВА СИБИРСКОГО
ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ
НАУК (INSTITUT KATALIZA IMENI G.K.
BORESKOVA SIBIRSKOGO OTDELENIYA ROSSI-
ISKOI AKADEMIИ NAUK); проспект Академика
Лаврентьева, д. 5, Новосибирск, 630090, Novosibirsk
(RU).

(81) Указанные государства (если не указано иначе, для
каждого вида национальной охраны): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ,
CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ,
EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,
HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ,
LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG,
MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM,
PG, PH, PL, PT, RO, RS, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM,
SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Указанные государства (если не указано иначе, для
каждого вида региональной охраны): ARIPO (BW, GH,

[продолжение на следующей странице]

(54) Title: CATALYST PRODUCING METHOD AND A POLYETHYLENE POLYMERISATION PROCESS USING SAID CATALYST

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

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing an applied titanium-magnesium catalyst used for synthesising an ultra-high molecular polyethylene by means of a method for suspension polymerisation of ethylene in a hydrocarbon solvent. The inventive method for producing a catalyst, containing a titanium compound on a magnesium-containing carrier, consists in interacting the solution of a magnesium-containing compound of $Mg(C_6H_5)_2 \cdot nMgCl_2 \cdot mR_2O$, wherein $n=0.37-0.7$, $m=1-2$, R_2O is simple ether with $R=i-Am, n-Bu$, with a silicon compound, wherein said silicon compound is embodied in the form of a product obtainable by the interaction of a $R^1_kSiCl_{4-k}$ compound with silicon tetraethoxide $Si(OEt)_4$, wherein R^1 is methyl or phenyl, $k=0-1$, at a molar ratio $R^1_xSiCl_{4-x}/Si(OEt)_4=6-40$. The process for polymerising ethylene in the presence of the catalyst, which is prepared according to the above method in combination with a co-catalyst, is also disclosed.

(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: $n=0.37-0.7$, $t=1-2$, 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 $R^1_xSiCl_{4-x}ZSi(OEt)_4=6-40$. Описан процесс полимеризации этилена в присутствии катализатора, приготовленного описанным выше способом, в сочетании с сокатализатором.

WO 2008/060189 A2



GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), евразийский (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), европейский патент (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Опубликована:

— *без отчёта о международном поиске и с повторной публикацией по получении отчёта*

5

Способ приготовления катализатора и процесс полимеризации этилена с использованием этого катализатора.

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.

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 $1 \cdot 10^6$ 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 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, B01J31/32, 1986]. Этот катализатор содержит в качестве носителя хлорид магния, полученный взаимодействием раствора соединения $\text{MgCl}_2 \cdot 3i\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$ в 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 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 магний-алюминий-алкильного соединения состава $\text{RMgR}' \cdot n\text{AlR}_3 \cdot m\text{D}$ с хлоруглеводородом и последующим взаимодействием полученного твердого продукта (носителя) с галогенидом титана [DE 3626060, B01J31/32, 1987]. При этом в качестве магнийорганического 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 использовать $t\text{-ret-BuCl}$. 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 магнийорганического 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, $n = 0.37\text{-}0.7$, $m = 1\text{-}2$) с четыреххлористым углеродом с последующей обработкой полученного магнийсодержащего носителя тетрахлоридом титана (RU 2064836, B01J31/38, 10.08.96). Этот метод позволяет получать катализатор с регулируемым размером частиц в области от 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 магнийорганического 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, $n = 0.37\text{-}0.7$, $m = 1\text{-}2$) с $\text{Si}(\text{OEt})_4$ (RU

2152404, C08F4/64, 10.07.2000) с последующей обработкой носителя электроно-донорным соединением и четыреххлористым титаном. Однако этот метод позволяет получать катализаторы с размером частиц только более 10 мкм.

5 Наиболее близким является способ приготовления нанесенного титанмагниевого катализатора, описанный в патенте RU 2257263, B01J31/38, 27.07.05, в котором магнийсодержащий носитель получают взаимодействием раствора магнийорганического соединения (МОС) состава $MgPh_2 \cdot nMgCl_2 \cdot mR_2O$, где: Ph = фенил, R_2O = простой эфир с R = бутил или i-амил, $n = 0.37-0.7$, $m = 1-2$, с алкилхлорсиланом R_xSiCl_{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.

15 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 магнийорганического соединения состава $Mg(C_6H_5)_2 \cdot nMgCl_2 \cdot mR_2O$, где: $n = 0.37-0.7$, $m = 1-2$, R_2O - простой эфир с R = i-Am, n-Bu, с соединениям 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 $R^1_xSiCl_{4-x}/Si(OEt)_4 = 6-40$, при соотношении $Si(OEt)_4/Mg = 0.05-0.3$ и $R^1_xSiCl_{4-x}/Mg = 1.6- 2.0$, при температуре 10 - 30°C

Предлагаемый способ получения катализатора обеспечивает получение полиэтилена с высоким выходом и с высокой насыпной плотностью в области 30 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 магнийорганического соединения.

В стеклянный реактор объемом 1л, оборудованный мешалкой и термостатирующим устройством, загружают 29.2г 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 0.05г 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 магнийорганического соединения состава $MgPh_2 \cdot 0.49MgCl_2 \cdot 2(Bu)_2O$ 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 $Si(OEt)_4$ (2.2 мл) при мольном соотношении 40:1, ($Si(OEt)_4/Mg = 0.05$, $PhSiCl_3/Mg = 2.0$). 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 33г порошкообразного магнийсодержащего носителя в виде суспензии в гептане.

К полученной суспензии магнийсодержащего носителя в 150 мл гептана добавляют 22 мл $TiCl_4$ ($TiCl_4/Mg = 1$), 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.%.

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.

Катализатор получают в условиях примера 1, за исключением того, что используют смесь PhSiCl_3 с $\text{Si}(\text{OEt})_4$ при мольном соотношении 18:1, $(\text{Si}(\text{OEt})_4/\text{Mg} = 0.1, \text{PhSiCl}_3/\text{Mg} = 1.8$. Катализатор содержит 1.2 мас.% титана.

5 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.

Пример 3.

Катализатор получают в условиях примера 2, за исключением того что температура взаимодействия смеси PhSiCl_3 с $\text{Si}(\text{OEt})_4$ 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.

Катализатор получают в условиях примера 1, за исключением того, что используют смесь PhSiCl_3 с $\text{Si}(\text{OEt})_4$ при мольном соотношении 6:1, $(\text{Si}(\text{OEt})_4/\text{Mg} = 0.3, \text{PhSiCl}_3/\text{Mg} = 1.8$. Катализатор содержит 2.1 мас.% титана.

20 Полимеризацию этилена ведут в условиях примера 3 в течение 4 ч. Результаты полимеризации приведены в таблице.

Пример 5.

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.

30 Синтез катализатора осуществляют аналогично примеру 5, за исключением того, что вместо PhSiCl_3 используют MeSiCl_3 и взаимодействие магнийорганического соединения со смесью $\text{MeSiCl}_3/\text{Si}(\text{OEt})_4$ 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.

Пример 7.

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

Пример 8 (сравнительный).

Катализатор получают в соответствии с патентом **RU 2257263** в
условиях примера 5, за исключением того, что для взаимодействия с
магнийорганическим соединением при получении носителя используют PhSiCl_3
15 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,
20 приготовленный по способу, предлагаемому в изобретении, позволяет получать
СВМПЭ с повышенной насыпной плотностью ПЭ ≥ 0.39 г/см³ по сравнению с
катализатором, приготовленным по прототипу (PhSiCl_3 в качестве
хлорирующего агента без добавок тетраэтоксисилана; сравнительный пример
8). В последнем случае получают полимер с более низкой насыпной
25 плотностью (сравни опыты 5 и 8, проведенные при одинаковых условиях
полимеризации).

Таблица

№ пр	Эфир в составе МОС	$R_xSiCl_{4-x}Si(OEt)_4$	$Si(OEt)_4/Mg$	R_xSiCl_{4-x}/Mg	$T_1^{1)}$, °C	$T_2^{2)}$, °C	Время, ч	Выход, Кг ПЭ/Г кат	Насыпной вес ПЭ, г/см ³	D^{30} , мкм	d^{50} кат, мкм	S P A N
1	ДБЭ	40	0.05	2.0	15	60	3	11.7	0.39	120	5.3	0.61
2	ДБЭ	18	0.1	1.8	15	70	3.5	12.1	0.40	150	6.7	0.84
3	ДБЭ	20	0.1	2.0	10	70	3	10.0	0.44	122	5.7	0.52
4	ДБЭ	6	0.3	1.8	15	70	4	9.0	0.41	130	6.3	0.73
5	ДИАЭ	18	0.1	1.8	15	60	4	29.8	0.45	122	4.0	0.90
6	ДИАЭ	18	0.1	1.8	20	70	1.2	14.0	0.40	85	3.5	0.95
7	ДБЭ	16	0.1	1.6	30	70	33	12.0	0.44	162	7.1	0.95
8	ДИАЭ	-	-	1.8	15	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
5 сверхвысокомолекулярного полиэтилена в режиме суспензии в среде углеводородного
растворителя, 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: $n = 0.37-0.7$, $m = 1-2$, R_2O - простой эфир с $R = i-$
Am, n-Bu, с соединением кремния, **отличающийся** тем, что в качестве соединения
10 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 $R^1_xSiCl_{4-x}/Si(OEt)_4 = 6 - 40$.

2. Способ по п.1, **отличающийся** тем, что взаимодействие магнийорганического
соединения с соединением кремния вышеупомянутого состава проводят при
15 температуре $10-30^\circ C$.

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 п. п. 1-3 в сочетании с сокатализатором -
триалкилом алюминия.