

Союз Советских
Социалистических
Республик



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е
ИЗОБРЕТЕНИЯ
К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(11) 726702

(61) Дополнительное к авт. свид-ву -

(22) Заявлено 16.02.78 (21) 2579872/23-04

с присоединением заявки № -

(23) Приоритет -

Опубликовано 07.08.81, Бюллетень № 29

Дата опубликования описания 09.08.81

(51) М. Кл.³

B 01 J 31/38
C 08 F 4/64
C 08 F 10/02

(53) УДК 66.097.
.3(088.8)

(72) Авторы
изобретения

В. А. Захаров, С. И. Махтарулин, Ю. И. Ермаков
и В. Е. Никитин

(71) Заявители

Ордена Трудового Красного Знамени институт катализа
Сибирского отделения АН СССР и Специальное конструкторско-
технологическое бюро по катализаторам

(54) КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА

Изобретение относится к твердым катализаторам полимеризации этилена (C_2H_4), содержащим соединения титана и магния.

Известны катализаторы для полимеризации C_2H_4 , содержащие 20-30 вес.% $TiCl_3$ (6,2-9,4 вес.% Ti) и $MgCl_2$ [1].

Эти катализаторы получают восстановлением $TiCl_4$ несольватированным алкилмагниихгалогенидом $RMgX$, где R - алкил, X - галоген. Активность таких катализаторов невысока и составляет 12 кг ПЭ/г Ti ч. атм.

Известен также катализатор, содержащий $TiCl_3$, получаемый восстановлением $TiCl_4$ твердым бутилмагнийхлоридом [2].

Активность такого катализатора, содержащего 0,4 вес.% Ti (1,3 вес.% $TiCl_3$) также невысока и составляет 30 кг ПЭ/г Ti ч. атм.

Ближайшим решением аналогичной задачи является катализатор для полимеризации C_2H_4 , содержащий $TiCl_4$ и

соединение магния - безводный галогенид магния в активированной форме [3].

$MgCl_2$ в активированной форме характеризуется достаточно высокой удельной поверхностью ($> 10 м^2/г$) и разупорядоченной кристаллической структурой. Активность известного катализатора, содержащего 1,4 вес.% Ti (5,5 вес.% $TiCl_4$), составляет 14 кг ПЭ/г Ti ч. атм.

Основным недостатком известного катализатора является недостаточно высокая активность.

Целью изобретения является повышение активности катализатора.

Цель достигается тем, что катализатор для полимеризации C_2H_4 , содержащий четыреххлористый титан и соединение магния, содержит в качестве последнего соединения состава $Mg_mCl_nC_pH_q$, где $m = 0,80-0,95$; $n = 1,60-1,90$; $p = 0,60-1,60$; $q = 1,40-3,40$, при следующем соотношении компонентов, вес.%:

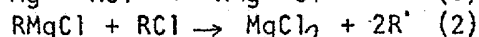
Четыреххлористый титан 1,40-7,20
Соединение магния со-
става $Mg_mCl_nC_pH_q$ Остальное
Отличительным признаком изобре-
тения является использование в качестве

соединения магния соединения состава $Mg_mCl_nC_pH_q$ при указанном выше соотношении компонентов катализатора.
Соединение состава $Mg_mCl_nC_pH_q$ не
содержит химических связей Mg-C и
представляет собой практически рентге-
ноаморфный $MgCl_2$; сокристаллизованный
с углеводородным полимером $[C_pH_q]_x$
($x = 10-30$).

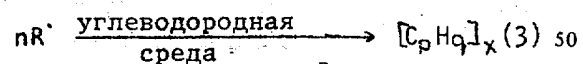
Катализатор согласно изобретению
обладает повышенной активностью по
сравнению с активностью известного ка-
тализатора. Так, активность настоя-
щего катализатора, содержащего
1,8 вес.% Ti (7,2 вес.% $TiCl_4$) состав-
ляет 82 кг ПЭ/г Ti ч.атм.

Приготовление катализатора включа-
ет две основные стадии - получение
соединения магния и собственно ката-
лизатора.

Соединение магния состава $Mg_mCl_nC_pH_q$
получают реакцией металлического по-
рошкообразного магния с хлористым ал-
килом RCI ($R-C_2H_5$, C_4H_9) в среде угле-
водородного растворителя (гексан, геп-
тан, циклогексан) с использованием
в качестве активатора элементарного
иода. Процесс проводят в избытке RCI
($RCI/Mg = 2,2-5,0$) при 68-100°C. При
взаимодействии магния с RCI в указан-
ных условиях протекают следующие ре-
акции:



Образующиеся в реакции (2) угле-
водородные радикалы взаимодействуют меж-
ду собой и углеводородными соединени-
ями реакционной среды, образуя наряду
с низкомолекулярными продуктами (бу-
тан в случае хлористого этила и ок-
тан в случае хлористого бутила) также
набор углеводородных полимеров $[C_pH_q]_x$,
где $x = 10-30$.



Образующиеся в реакции (3) угле-
водородные полимеры $[C_pH_q]_x$ включают-
ся ввидимому в структуру $MgCl_2$. При
этом образуется твердое порошкообраз-
ное нерастворимое в алифатических уг-
леводородах соединение состава Mg_m
 $Cl_nC_pH_q$, не содержащее химических свя-
зей Mg-C. Экстракция полученного соеди-

нения кипящим n-гептаном приводит толь-
ко к частичному уменьшению органичес-
кой составляющей его, но не удаляет ее
полностью, что свидетельствует о проч-
ной связи ее с $MgCl_2$. Это свойство
полученного соединения не позволяет
выделить отдельно полимерную часть
 $[C_pH_q]_x$ и исследовать детально его
структуру и молекулярный вес. По ли-
тературным данным (4) полимеры, обра-
зующиеся по реакции (3), имеют слож-
ный состав со средним молекулярным ве-
сом до 560. Молекулярный вес и моль-
ное отношение H/C этих полимеров за-
висит от условий проведения реакций
(1) - (3).

Полученное соединение состава
 $Mg_mCl_nC_pH_q$ имеет высокую удельную
поверхность (20-50 м²/г). На его
рентгенограмме имеется только два
уширенных дифракционных максимума при
параметрах решетки (d) 2,56 и 5,85 Å,
что свидетельствует о высокой степе-
ни разупорядоченности (аморфизации)
структуры этого соединения.

К суспензии соединения состава
 $Mg_mCl_nC_pH_q$ в алифатическом углеводо-
родном разбавителе добавляют $TiCl_4$ при
комнатной температуре (15-25°C), пере-
мешивают при этой же температуре в те-
чение 2-4 ч, разбавитель отделяют
декантацией и катализатор сушат в ва-
кууме или в токе инертного газа при
20-100°C. При необходимости можно ис-
пользовать суспензию катализатора в
разбавителе без высушивания.

Настоящие катализаторы используют
для полимеризации C_2H_4 в присутствии
сокатализатора - гидрида или металлор-
ганического производного элементов
I-III группы периодической системы при
температуре 50-200°C и давлении
1-100 атм в среде углеводородного
растворителя. В качестве регулятора
молекулярного веса используют газо-
образный водород (5-50 об.%).

Полимеризацию C_2H_4 проводят в реак-
торе из нержавеющей стали объемом
0,7 л, снабженном термостатом и элект-
ромагнитной мешалкой. Растворитель -
n-гексан (300 мл), сокатализатор -
 $Al(C_2H_5)_3$, концентрация в автоклаве
0,2-0,3 г/л. Давление 4 атм, темпе-
ратура 80°C, время реакции 1 ч.

Пример 1. В сухой стеклянный
реактор, продутый аргоном, загружают
2,4 г порошкообразного магния, 0,2 г
иода, 50 мл n-гексана и 15 мл хлорис-

того бутила BuCl , нагревают до 65°C и после обесцвечивания раствора в течение 1 ч добавляют еще 18 мл BuCl в 50 мл н-гексана (мольное отношение $\text{BuCl}/\text{Mg} = 3$). Выдерживают при 65°C в течение 2 ч, охлаждают до комнатной температуры. Получают 11 г твердого соединения состава $\text{Mg}_{0,94}\text{Cl}_{1,78}\text{C}_{0,95}\text{H}_{2,20}$ суспендированного в гексане.

К суспензии добавляют 1 мл TiCl_4 и перемешивают 1 ч при 20°C . Катализатор отделяют декантацией и сушат при комнатной температуре. Он содержит 1,8 вес.% Ti (7,2 вес.% TiCl_4).

При навеске катализатора 0,011 г получают 57 г ПЭ. Активность 5,2 кг ПЭ/г кат.ч или 82 кг/г Ti ч.ат. C_2H_4 .

Полимеризацию проводят в присутствии водорода в качестве регулятора молекулярного веса при 80°C , общем давлении 4 ати и давлении водорода 0,5 ата. При навеске катализатора 0,015 г получают 52,5 г ПЭ. Активность 3,5 кг ПЭ/г кат.ч или 65 кг/г Ti ч.ат. C_2H_4 . Индекс расплава полимера 0,4 г/10 мин при 190°C и нагрузке 5 кг.

Пример 2. В сухой стеклянный реактор, продуваемый аргоном, загружают 20 г порошка магния, 0,3 г иода, 10 мл BuCl и 30 мл гексана, нагревают при перемешивании до 70°C . После исчезновения фиолетовой окраски раствора постепенно в течение 3 ч заливают 240 мл BuCl в 350 мл гексана (мольное отношение $\text{BuCl}/\text{Mg} = 2,5$). После подачи всего BuCl выдерживают еще 2 ч при 70°C и интенсивном перемешивании. Получают 98 г твердого соединения состава $\text{Mg}_{0,80}\text{Cl}_{1,60}\text{C}_{1,60}\text{H}_{3,40}$ суспендированного в гексане. К суспензии при комнатной температуре добавляют 1,5 мл TiCl_4 и перемешивают 1 ч. Катализатор отделяют декантацией и сушат при комнатной температуре. Он содержит 0,4 вес.% Ti (1,4 вес.% TiCl_4).

При навеске катализатора 0,023 г получают 66 г ПЭ. Активность 2,9 кг/г кат.ч, или 180 кг/г Ti ч.ат. C_2H_4 .

Пример 3. В стальной реактор, продуваемый аргоном, загружают 10 г порошкообразного магния, 0,5 г иода, 800 мл циклогексана и 20 г

хлористого этила EtCl , нагревают до 100°C и перемешивают 2 ч. При этой же температуре в течение 20 ч дозируют 110 г EtCl (мольное отношение $\text{EtCl}/\text{Mg} = 5$). Перемешивают при 100°C еще 10 ч и охлаждают до комнатной температуры. Получают 46 г твердого соединения состава $\text{Mg}_{0,95}\text{Cl}_{1,90}\text{C}_{0,60}\text{H}_{1,40}$, суспендированного в циклогексане. К суспензии приливают 5 мл TiCl_4 и перемешивают 1 ч при комнатной температуре. Твердый катализатор отделяют декантацией и сушат в вакууме при комнатной температуре. Он содержит 0,35 вес.% Ti (1,4 вес.% TiCl_4).

При навеске катализатора 0,020 г получают 18 г ПЭ. Активность 0,9 кг/г кат.ч, или 73 кг/г Ti ч.ат. C_2H_4 .

Из примеров видно, что предлагаемые катализаторы имеют более высокую активность, чем известные ранее, как на единицу веса твердого катализатора, так и на единицу веса титана. Это позволяет эффективно применять их даже при низком давлении (менее 5 ати), которое используется на существующих производствах полиэтилена.

Формула изобретения

Катализатор для полимеризации этилена, содержащий четыреххлористый титан и соединение магния, отличающийся тем, что, с целью увеличения активности катализатора, в качестве соединения магния катализатор содержит соединение состава $\text{Mg}_m\text{Cl}_n\text{C}_p\text{H}_q$, где $m = 0,80-0,95$; $n = 1,60-1,90$; $p = 0,60-1,60$; $q = 1,40-3,40$, при следующем соотношении компонентов, вес. %:

Четыреххлористый титан 1,40-7,20
Соединение магния со-

става $\text{Mg}_m\text{Cl}_n\text{C}_p\text{H}_q$ Остальное

Источники информации,

принятые во внимание при экспертизе

1. Патент Франции № 2172862, кл. С 08 F 1/00, опублик. 1973.

2. Патент ФРГ № 2218692, кл. С 08 F, опублик. 1972.

3. Патент СССР № 398044, кл. С 08 F 3/06, В 01 J 31/38, 1969 (прототип).

4. J. Organomet.Chem, 4, 349, 1965.

ВНИИПИ Заказ 5844/45 Тираж 567 Подписное

Филиал ИПИ "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4