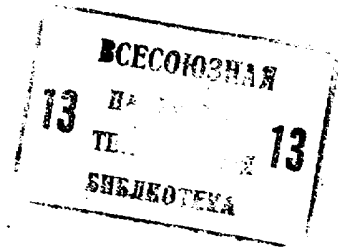




ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ



- (21) 3388047/23-05
(22) 18.01.82
(46) 23.03.88. Бюл. № 11
(71) Юнион Карбид Корпорейшн (US)
(72) Беркхард Эрик Вагнер, Джордж Леонард Гоек, Фредерик Джон Карл и Катлин Франчес Джордж (US)
(53) 678,742.2.02(088.8)
(56) Патент США № 4124532, кл. С 08 F 4/64, опублик. 1980.
Патент Великобритании № 1525381, кл. С 08 F 4/64, опублик. 1980.
Европейский патент № 0012147, кл. С 08 F 10/02, опублик. 1980.
Европейский патент № 0012148, кл. С 08 F 10/02, опублик. 1980.
(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА
(57) Изобретение относится к катализаторам полимеризации этилена. Цель

изобретения - повышение термостабильности катализатора, обеспечивающее его использование в высокотемпературных процессах полимеризации. Катализатор готовят последовательным растворением в тетрагидрофуране (ТГФ) хлорида магния и тетрахлорида титана и пропиткой полученным раствором двуокиси кремния, содержащей 4 мас. % три- C_2-C_6 -алкилалюминия или диэтилцинка, с последующей сушкой полученного продукта. Массовое соотношение хлорида магния, тетрахлорида титана, ТГФ и двуокиси кремния 1,51:1,00:80,30:18,50 соответственно. Осушенный продукт предварительно обрабатывают трихлоридом бора или этилдихлоридом бора при молярном соотношении соединения бора и ТГФ в осушенном продукте 0,75:1,00. 1 ил., 2 табл.

Изобретение относится к промышленности пластмасс, а именно к катализаторам полимеризации этилена.

Цель изобретения - повышение термостабильности катализатора.

На чертеже представлен реактор для полимеризации в псевдооживленном слое.

Реактор состоит из реакционной зоны и зоны в уменьшении скорости.

Реакционная зона содержит слой растущих полимерных частиц и небольшое количество частиц катализатора, псевдооживленных за счет пропускания через реакционную зону непрерывного потока полимеризуемого мономера. Чтобы поддерживать полноценный псевдооживленный слой, скорость потока газовой массы через слой должна быть в 1,5-10 раз выше минимального значения, необходимого для оживления.

При запуске реактор обычно загружают носителем из отдельных частиц полимера до начала пропускания потока газа. Такие частицы могут быть одинаковы по природе с получаемым полимером либо могут быть отличными от него. Если они отличны от него, то их выводят из реактора вместе с целевыми образующимися полимерными частицами, полученными в виде первого продукта.

Частично активированную или неактивированную каталитическую композицию, используемую в псевдооживленном слое, хранят в резервуаре в атмосфере инертного газа (азот или аргон).

Восполняющий газ подают в слой со скоростью, которая равна скорости выведения измельченного полимерного продукта. Состав пополняющего газа определяют с помощью газоанализатора, размещенного над слоем. Газоанализатор определяет состав рециркулируемого газа, и состав пополняющего газа соответственно регулируют, чтобы поддерживать существенно равновесный газовый состав в реакционной зоне.

Чтобы обеспечить полное псевдооживление, рециркулируемый газ и, если нужно, часть пополняющего газа возвращают по линии рециркулирования газа в реактор, в точку под слоем. Над этой точкой возвращения расположена газораспределительная пластина, которая способствует оживлению слоя.

Часть газового потока, которая не реагирует в слое, образует рециркулируемый газ, который выводят из поли-

меризационной зоны, путем пропускания его через зону уменьшения скорости над слоем, в которой захваченные частицы получают возможность возвратиться в слой.

Рециркулируемый газ сжимают в компрессоре, а затем пропускают через теплообменник в котором от газа отбирают теплоту реакции перед возвращением его в слой. Температуру слоя поддерживают постоянной при равновесных условиях посредством постоянного удаления теплоты реакции. В верхней части слоя отсутствует заметный температурный градиент, он существует в нижней части слоя, в слое толщиной 15,24-30,48 см, от температуры входящего газа до температуры остальной части слоя. Рециркулируемый газ затем возвращают в реактор в его основание и в псевдооживленный слой через газораспределительную пластину. Ниже по потоку от теплообменника можно также расположить компрессор.

Распределительная пластина играет важную роль в работе реактора. Псевдооживленный слой содержит растущие и образующиеся несвязанные частицы полимера, а также частицы катализатора. Полимерные частицы являются горячими и потенциально активными, поэтому они не должны оседать, так как, если допустить существование неподвижной массы, то содержащийся в ней активный катализатор может продолжать реагировать и вызвать сплавление. Поэтому важно пропускать рециркулируемый газ через слой с достаточной скоростью, чтобы поддерживать псевдооживление во всей толще слоя. Распределительная пластина служит для этой цели, она может представлять собой сито, пластину с прорезями, пластину с отверстиями, пластину с отформованными колпачками и т.п. Элементы пластины все могут быть неподвижными либо пластина может быть подвижного типа. Независимо от ее конструкции, она должна обеспечивать рассеяное прохождение рециркулируемого газа через частицы в основании слоя, чтобы поддерживать слой в псевдооживленном состоянии, а также служить опорой неподвижного слоя полимерных частиц, когда реактор не работает. Мобильные элементы пластины можно использовать для того, чтобы убирать полимерные

частицы, застрявшие в пластине или на ней.

Водород используют в качестве агента переноса цепи в полимеризации. Используемое отношение водорода и этилена может изменяться от 0,1 до 0 моль водорода на 1 моль мономера в потоке газа.

В газовом потоке может также присутствовать любой газ, который инертен по отношению к катализатору и к реагентам. Активатор предпочтительно добавлять в реакционную систему ниже по потоку от теплообменника. Таким образом, активатор можно подавать в систему рециркулирования газа из раздаточного устройства по трубопроводу.

Соединение структуры $Zn(R_a)(R_b)$, где R_a и R_b означают одинаковые или различные алифатические или ароматические углеводородные радикалы, содержащие 1-14 углеродных атомов, можно использовать в сочетании с водородом, в качестве средств регулирования молекулярной массы или в качестве агентов переноса цепи, т.е. для увеличения значений индекса расплава получаемых полимеров.

Соединения цинка можно использовать в газовом потоке реактора 0 - 100 моль, предпочтительно 20-30 моль, на 1 моль соединений титана в реакторе. Соединение цинка можно вводить в реактор в виде разбавленного раствора (2-30 мас.%) в углеводородном растворителе или в адсорбированном виде на твердом материале разбавителя, на таком, как двуокись кремния, в количествах 10 - 50 мас.%. Эти композиции могут быть пирофорными. Соединение цинка можно добавлять само по себе либо в сочетании с дополнительными порциями активатора.

Реактор с псевдооживленным слоем должен работать при температуре ниже температуры спекания частиц полимера, чтобы спекания не происходило. Для получения высокоплотных полимеров, обладающих высокими индексами расплава и низкими отношениями текучести расплава, предпочтительна рабочая температура 90-115°С.

Реактор с псевдооживленным слоем работает при давлениях вплоть до 70 атм и предпочтительно при давлениях 7-21 атм, причем работа при более высоких давлениях в таких пределах способствует переносу теплоты, пос-

кольку увеличение давления приводит к увеличению теплоемкости единицы объема газа.

Частично активированный или неактивированный катализатор подают в слой в точке, расположенной над распределительной пластиной. Предпочтительно катализатор подавать в некоторой точке внутри оживленного слоя, где происходит хорошее смешивание полимерных частиц.

При определенных рабочих условиях оживленный слой поддерживают при постоянной высоте за счет выведения части слоя в качестве продукта со скоростью, равной скорости образования частиц полимерного продукта. Поскольку скорость выделения теплоты прямо связана с образованием продукта, измерение повышения температуры газа, проходящего через реактор (разность температур подаваемого газа и выходящего газа), является мерой скорости образования частиц полимера при постоянной скорости газа.

Частицы полимерного продукта (предпочтительно непрерывно) выводят в точке или вблизи распределительной пластины в виде суспензии с некоторой частью газового потока, который выпускают при осаждении частиц, чтобы уменьшить до минимума последующую полимеризацию и спекание, когда частицы достигнут зоны конечного сбора. Суспендирующий газ можно также использовать для перемещения продукта из одного реактора в другой.

Полимерный продукт в виде частиц выводят через последовательно работающую пару клапанов, ограничивающих зону расслоения. Пока один клапан закрыт, другой клапан открыт, пропуская массу газа и продукта в зону между клапанами. Один из клапанов закрывают, а другой открывают, чтобы пропустить продукт в зону выведения наружу. Затем открытый клапан закрывают, дожидаясь следующего цикла выведения продукта. Удаляемый газ, содержащий непрореагировавшие мономеры, можно вывести из зоны по трубопроводу, повторно сжать в компрессоре и направить через очиститель по трубопроводу в линию рециркулирования газа в точку, расположенную выше рециркуляционного компрессора.

Пример 1. В 12-литровую колбу, снабженную механической мешалкой, помещают 41,8 г (0,439 моль) безводного $MgCl_2$ и 2,5 л тетрагидрофурана. К этой смеси добавляют в течение 1/2 ч 27,7 г (0,146 моль) $TiCl_4$. Смесь нагревают при $60^\circ C$ в течение примерно 1/2 ч, чтобы полностью ее растворить.

500 г двуокиси кремния обезвоживают путем прокаливании при $800^\circ C$ и затем суспендируют в 3 л изопентана. Суспензию перемешивают при одновременном добавлении 142 мл 20%-ного раствора триэтилалюминия в гексане в течение 1/4 ч. Смесь высушивают при азотной продувке при $60^\circ C$ в течение 4 ч, чтобы получить безводный сыпучий порошок, содержащий 4 мас.% алкилалюминия.

Двуокись кремния высушивают и обрабатывают аналогичным способом раствором три-н-гексилалюминия или диэтилцинка, чтобы получить обработанную двуокись кремния, содержащую 4 мас.% алкилалюминия. Обработанную двуокись кремния затем добавляют к полученному выше раствору и перемешивают в течение 1/4 ч. Смесь высушивают при азотной продувке при $60^\circ C$ в течение 4 ч, чтобы получить безводный, пропитанный, сыпучий порошок, имеющий размер частиц, как у двуокиси кремния.

Пример 2. 500 г двуокиси кремния, пропитанной композицией, полученной согласно примеру 1, суспендируют в 3 л изопентана и перемешивают в течение 1/4 ч при одновременном добавлении 1 М раствора треххлористого бора в метилendisхлориде. Двуокись кремния, пропитанную композицией, и раствор треххлористого бора используют в количествах, которые обеспечивают молярное отношение бора к электронодонорному соединению, равное 0,75:1. Смесь высушивают при азотной продувке при $60^\circ C$ в течение 4 ч, чтобы получить сухой сыпучий порошок, имеющий размер частиц, как у двуокиси кремния.

Пример 3. 500 г двуокиси кремния, пропитанной композицией, полученной согласно примеру 1, суспендируют в 3 л изопентана и перемешивают в течение 1/4 ч при одновременном добавлении 10%-ного раствора ди-

хлорэтилбора в гептане. Двуокись кремния, пропитанную композицией, и раствор дихлорэтилбора используют в таких количествах, которые обеспечивают молярное отношение бора к электронодонорному соединению 0,75:1. Смесь высушивают азотной продувкой при $60^\circ C$ в течение 4 ч, чтобы получить сухой сыпучий порошок, имеющий размер частиц, как у двуокиси кремния.

Пример 4. После обработки борогалоидным соединением согласно примерам 2 и 3 нужные весовые количества каждого образца двуокиси кремния, пропитанной композициями, полученными в соответствии с примерами 1-3, суспендируют в безводном изопентане вместе с количеством активатора, соответствующем молярному отношению Al и Ti 4:1.

Содержимое суспензионной системы тщательно перемешивают при комнатной температуре в течение 1/4 - 1/2 ч. Каждую суспензию затем сушат в потоке безводного азота при $65 \pm 10^\circ C$ в течение 4 ч, чтобы удалить изопентановый разбавитель. Получают свободно-текущий материал в виде частиц.

Примеры 5-8. В серии из четырех опытов полимеризуют этилен, используя описанный реактор с псевдоожиженным слоем. Полимеризационный реактор имеет нижнюю часть высотой 3 м, диаметром 34,3 см, верхнюю часть высотой 4 м 88 см и диаметром 60 см.

Каждую реакцию полимеризации проводят в течение 24 ч при $105^\circ C$, давлении 21 атм, молярном отношении H_2 и C_2 0,35-0,42.

В первой полимеризации (пример 5) двуокись кремния, пропитанную композицией, полученной в соответствии с примером 1, подают в полимеризационный реактор вместе с 5%-ным раствором триэтилалюминия в изопентане с тем, чтобы получить полностью активированный катализатор в реакторе, имеющий молярное отношение Al и Ti от 15:1 до 30:1.

В примерах 6-8 двуокись кремния, пропитанную композицией, полученной в соответствии с примером 1, сначала обрабатывают борогалоидным соединением согласно примеру 2 или 3 перед подачей ее в полимеризационный реактор. Активирование осуществляют, как и в первом примере полимеризации.

В табл.1 сведены реакционные условия, используемые в каждом примере, свойства полимеров, полученных в этих примерах, величина гидрогенизации, происходящей во время полимеризации, и производительность каждой каталитической системы.

В примерах 1-3 массовое соотношение хлорид магния:тетрахлорид титана:тетрагидрофуран:диоксид кремния составляет 1,51:1,00:80,30:18,50.

Молярное соотношение соединения бора и тетрагидрофурана в осушенном продукте 0,75:1,00.

Пример 9-12. В серии из четырех опытов полимеризуют этилен, применяя реакционную систему с ожженным слоем, которую используют в примерах 5-8.

В этой серии полимеризаций диоксид кремния, пропитанную композицией, получают в соответствии с примером 1 и частично активируют, как описано в примере 4, перед подачей ее в реактор. В первых двух опытах (примеры 9 и 10) катализатор не обрабатывают борогалоидным соединением перед его частичной активацией. В следующих двух опытах (примеры 11 и 12) катализатор обрабатывают треххлористым бором в соответствии с примером 2 перед его частичной активацией.

В каждом случае активирование завершают в реакторе путем добавления в реактор 5%-ного раствора алкилалюминия в изопентане, чтобы обеспечить в полностью активированном катали-

заторе молярное отношение Al и Ti от 15:1 до 30:1.

Каждую полимеризацию проводят в течение 24 ч при 105°C и давлении 21 атм с выходом продукта за один проход в единицу времени на единицу объема контактного пространства от примерно 3,3 до 5,0 и при молярном отношении H_2 и C_2 0,40 - 0,51.

В табл.2 сведены реакционные условия, используемые в примерах 9-12, и свойства полимеров, полученных в этих примерах.

Ф о р м у л а и з о б р е т е н и я

Способ получения катализатора полимеризации этилена путем последовательного растворения в тетрагидрофуране хлорида магния и тетрахлорида титана, пропиткой полученным раствором диоксида кремния, содержащей 4 мас.% три- C_2-C_6 -алкилалюминия или диэтилцинка, с последующей сушкой полученного продукта, причем процесс проводят при массовом соотношении хлорида магния, тетрахлорида титана, тетрагидрофурана и диоксида кремния 1,51:1,00:80,30:18,50 соответственно, отличающийся тем, что, с целью повышения термостабильности катализатора, осуществляют дополнительную обработку осушенного продукта трихлоридом бора или этилдихлоридом бора при молярном соотношении соединения бора и тетрагидрофурана в осушенном продукте 0,75:1,00.

Т а б л и ц а 1

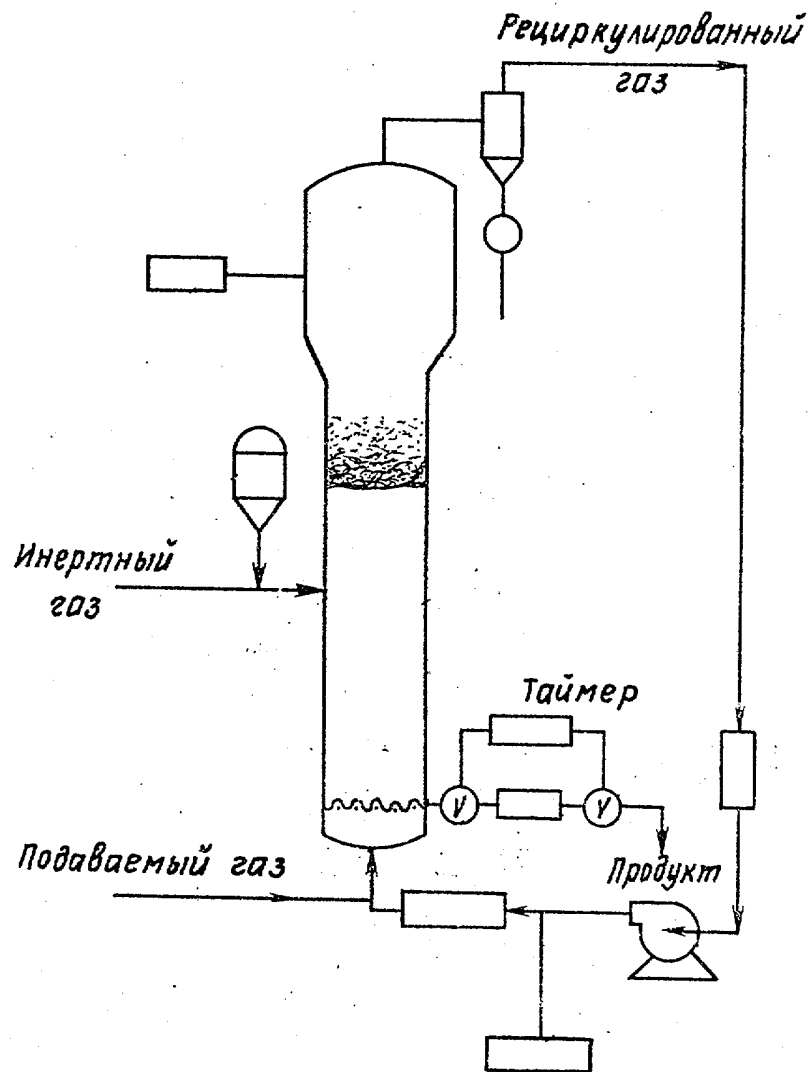
Характеристики способа	Показатели по примеру			
	5	6	7	8
Предварительная обработка диоксида кремния	Et_3Al	Et_3Al	Et_2Zn	Et_3Al
Борогалоидное соединение	Нет	BCl_3	BCl_3	$EtBCl_2$
Условия полимеризации:				
активатор	Et_3Al	Et_3Al	Et_3Al	Et_3Al
температура, °C	105	105	105	105
давление, атм	21	21	21	21
молярное соотношение H_2/C_2	0,42	0,36	0,35	0,39

Продолжение табл.1

Характеристики способа	Показатели по примеру			
	5	6	7	8
Свойства полимера:				
индекс расплава, г/10 мин	7	8	8	9
отношение текучести расплава	30	27	27	26
плотность, г/см ³	0,968	0,967	0,966	0,967

Т а б л и ц а 2

Характеристики способа	Показатели по примеру			
	9	10	11	12
Предварительная обработка диоксида кремния	Et ₃ Al	Et ₃ Al	(C ₆ H ₁₃) ₃ Al	Et ₃ Al
Борогалоидное соединение	Нет	Нет	BC	BC
Частичная активация (вне реактора)	(C ₆ H ₁₃) ₃ Al	(C ₆ H ₁₃) ₃ Al	(C ₆ H ₁₃) ₃ Al	(C ₆ H ₁₃) ₃ Al
Полная активация (внутри реактора)	Et ₃ Al	Et ₃ Al	Et ₃ Al	(CH ₃) ₃ Al
Условия полимеризации:				
температура, °C	105	105	105	105
давление, атм	21	21	21	21
молярное отношение H ₂ и C ₂	0,45	0,51	0,41	0,40
Свойства полимера:				
индекс расплава, г/10 мин	9	13	9	9
отношение текучести расплава	27	27	25	25
плотность, г/см ³	0,969	-	0,967	0,967



Составитель Н. Котельникова

Редактор М. Бланар

Техред М. Моргентал

Корректор М. Демчик

Заказ 2299

Тираж 434

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР
по делам изобретений и открытий
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Производственно-полиграфическое предприятие, г. Ужгород, ул. Проектная, 4