



(51) МПК
C08F 4/654 (2006.01)
C08F 4/655 (2006.01)
C08F 4/02 (2006.01)
C08F 10/00 (2006.01)
C08F 210/16 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2014146224, 16.04.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 16.04.2013

Дата регистрации:
 27.11.2017

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
 19.04.2012 EP 12164770.5

(43) Дата публикации заявки: 10.06.2016 Бюл. № 16

(45) Опубликовано: 27.11.2017 Бюл. № 33

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
 национальной фазе: 19.11.2014

(86) Заявка РСТ:
 EP 2013/057935 (16.04.2013)

(87) Публикация заявки РСТ:
 WO 2013/156491 (24.10.2013)

Адрес для переписки:
 105082, Москва, Спартаковский пер., д. 2, стр. 1,
 секция 1, этаж 3, ЕВРОМАРКПАТ

(72) Автор(ы):

**БИНИ Фабьен (FR),
 ФИАСС Поль (BE),
 ЖИРАРДО Люк (FR),
 КОШ Бенуа (BE)**

(73) Патентообладатель(и):

ИНЕОС ЮРОУП АГ (CH)

(56) Список документов, цитированных в отчете
 о поиске: EP 0604850 A2, 06.07.1994. US
 6410475 B1, 25.06.2002. US 5932514 A,
 03.08.1999. WO 9400498 A1, 16.01.1994. RU
 2048478 C1, 20.11.1995.

(54) КАТАЛИЗАТОР, ПРЕДНАЗНАЧЕННЫЙ ДЛЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ, СПОСОБ
 ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения катализатора для полимеризации олефинов в газовой фазе. Способ включает образование жидкого комплекса Mg-M (M обозначает титан) при отсутствии галогенсодержащего соединения по реакции по меньшей мере одного органического кислородсодержащего соединения магния по меньшей мере с одним органическим кислородсодержащим соединением титана, пропитку подложки из диоксида кремния указанным жидким комплексом Mg-M и осаждение указанного жидкого комплекса Mg-M на диоксид кремния с использованием галогенированного алюминийорганического соединения. В ходе проведения первой стадии реакции количество молей добавляемого титана

в пересчете на 1 моль магния находится в диапазоне от 0,06 до 4, и до пропитки жидким комплексом Mg-M указанная подложка из диоксида кремния обладает остаточной концентрацией поверхностных гидроксигрупп, находящейся в диапазоне от 0,6 до 2 ммоль/(г диоксида кремния). Также описана каталитическая композиция на подложке из диоксида кремния, ее применение и способ (со) полимеризации олефинов в газовой фазе с ее присутствием. Технический результат - получение каталитической композиции, которая обладает превосходной чувствительностью по отношению к водороду, неожиданно высокой производительностью и улучшенным профилем активности. 6 н. и 17 з.п. ф-лы, 2 табл., 2 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C08F 4/654 (2006.01)
C08F 4/655 (2006.01)
C08F 4/02 (2006.01)
C08F 10/00 (2006.01)
C08F 210/16 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2014146224**, **16.04.2013**

(24) Effective date for property rights:
16.04.2013

Registration date:
27.11.2017

Priority:

(30) Convention priority:
19.04.2012 EP 12164770.5

(43) Application published: **10.06.2016** Bull. № 16

(45) Date of publication: **27.11.2017** Bull. № 33

(85) Commencement of national phase: **19.11.2014**

(86) PCT application:
EP 2013/057935 (16.04.2013)

(87) PCT publication:
WO 2013/156491 (24.10.2013)

Mail address:

**105082, Moskva, Spartakovskij per., d. 2, str. 1,
sektsiya 1, etazh 3, EVROMARKPAT**

(72) Inventor(s):

**BINI Faben (FR),
FIASS Pol (BE),
ZHIRARDO Lyuk (FR),
KOSH Benua (BE)**

(73) Proprietor(s):

INEOS YUROUP AG (CH)

(54) CATALYST DESIGNED FOR OLEFINES POLYMERIZATION, METHOD FOR ITS PRODUCTION AND APPLICATION

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: method comprises formation of a liquid complex Mg-M (M is titanium) in the absence of a halogen-containing compound by reacting of at least one organic oxygen-containing magnesium compound with at least one organic oxygen-containing titanium compound, silica support impregnation with the said liquid Mg-M complex and deposition of the said liquid Mg-M complex onto silica using a halogenated organoaluminium compound. During the first reaction step, the amount of moles of added titanium, based on 1 mole of magnesium, is in the range

of 0.06 to 4, and before impregnation with a liquid Mg-M complex, the said silica support has a residual concentration of surface hydroxy groups ranging from 0.6 to 2 mmol/(g of silica). A catalyst composition on a silica support, its use and method for (co) polymerization of olefines in a gas phase with its presence are also described.

EFFECT: preparation of a catalyst composition with excellent sensitivity to hydrogen, unexpectedly high productivity and an improved activity profile.

23 cl, 2 tbl, 2 ex

RU 2 636 660 C2

RU 2 636 660 C2

Настоящее изобретение относится к катализаторам Циглера-Натта на подложке, которые применимы для полимеризации олефинов, и, точнее, применимы для полимеризации альфа-олефинов в непрерывном режиме с использованием псевдооживленного слоя в газовой фазе и в суспензии. В настоящем изобретении

5 подробно описан способ получения таких катализаторов, а также определен способ их применения в газофазном или суспензионном способе получения полиэтилена.

Катализаторы типа Циглера-Натта хорошо известны и их используют с начала 1950-х гг. Обычно катализатор содержит соединение переходного металла, обычно титана валентности 3 или 4 (например, $TiCl_3$ или $TiCl_4$), нанесенное на подложку из

10 хлорида магния.

В некоторых случаях катализаторы получают с добавлением донора электронов, который используют для растворения $MgCl_2$ и $TiCl_3$, если их используют. Композиция подобного типа не позволяет прийти к предлагаемому в изобретении решению.

Альтернативно, катализаторы можно получить путем нанесения хлорида магния на подложку и последующего нанесения соединений Ti. И в этом случае композиция

15 подобного типа не позволяет прийти к предлагаемому в изобретении решению.

Альтернативно, катализаторы можно получить на подложке, которая предварительно обработана кремнийорганическим соединением. И в этом случае композиция подобного

20 типа не позволяет прийти к предлагаемому в изобретении решению.

Настоящее изобретение относится к способу полимеризации олефиновых полимеров, предпочтительно полимеров этилена, отличающемуся тем, что каталитическая система обладает превосходной чувствительностью по отношению к водороду, неожиданно

25 высокой производительностью, равной более 10000 г полимера в пересчете на 1 г катализатора, и улучшенным профилем активности.

Согласно изобретению неожиданно установлено, что активность катализатора и его чувствительность по отношению к водороду могут быть неожиданно высокими при использовании катализатора, предлагаемого в настоящем изобретении, полученного при определенном порядке добавления компонентов и использовании конкретных

30 компонентов катализатора.

ПОЛУЧЕНИЕ

Настоящее изобретение относится к способу получения каталитической композиции, предназначенной для полимеризации альфа-олефинов, включающему

- на первой стадии: образование жидкого комплекса Mg-M (M обозначает переходный металл) при отсутствии галогенсодержащего соединения по реакции по меньшей мере

35 одного органического кислородсодержащего соединения магния по меньшей мере с одним кислородсодержащим соединением переходного металла,

- на второй стадии: пропитку подложки из диоксида кремния указанным жидким комплексом Mg-M, и - на следующей стадии: осаждение указанного жидкого комплекса Mg-M на диоксид кремния с использованием галогенированного

40 алюминийорганического соединения,

где

- в ходе проведения первой стадии реакции количество молей добавляемого переходного металла M в пересчете на 1 моль магния находится в диапазоне от 0,06

45 до 4, и

- до пропитки жидким комплексом Mg-M указанная подложка из диоксида кремния обладает остаточной концентрацией поверхностных гидроксигрупп, находящейся в диапазоне от 0,6 до 2 ммоль/(г диоксида кремния).

ДИОКСИД КРЕМНИЯ

Подложка из диоксида кремния для катализаторов, применимых в настоящем изобретении, обычно содержит диоксид кремния, содержащий реакционноспособный боковой гидроксильный радикал. Для задач настоящего изобретения необходимо, чтобы до пропитки жидким комплексом Mg-M диоксид кремния обладал остаточной концентрацией поверхностных гидроксигрупп, находящейся в диапазоне от 0,6 до 2 ммоль/(г диоксида кремния), предпочтительно в диапазоне от 1 до 1,6 ммоль/(г диоксида кремния).

Предпочтительно, если подложка из диоксида кремния обладают сферическими и/или сфероидальными частицами. В настоящем изобретении и прилагаемой формуле изобретения сфероидальная морфология означает, что частицы обладают формой, похожей на сферическую, но не абсолютно круглые, в частности, обладают эллипсоидальной формой, которая образуется при вращении одного или большего количества эллипсов вокруг одной из его осей. Таким образом, в настоящем изобретении и прилагаемой формуле изобретения "сферическая и/или сфероидальная морфология" означает, что частицы подложки из диоксида кремния обладают сферической и/или сфероидальной морфологией. Такую сферическую и/или сфероидальную морфологию частиц указанной подложки из диоксида кремния обычно идентифицируют путем получения фотографий указанной подложки с помощью микроскопии; таким образом в настоящее время специалист в данной области техники может установить наличие сферических и/или сфероидальных частиц.

Подложку из диоксида кремния, обладающую сферическими и/или сфероидальными частицами, с успехом можно получить путем распылительной сушки промытых и состаренных частиц гидрогеля или осаждением гидрозоля путем распыления. Такие методики хорошо известны в данной области техники и при их использовании обычно получают сферические и/или сфероидальные частицы. Размер частиц можно регулировать путем выбора условий. В настоящем изобретении средний (объемный) диаметр сферических и/или сфероидальных частиц, измеренный после сушки, предпочтительно равен от 10 до 250 мкм, предпочтительно от 20 до 200 мкм и наиболее предпочтительно от 20 до 150 мкм. Для измерения указанного среднего размера частиц можно использовать международный стандарт ISO 13320:2009 ("Particle size analysis - Laser diffraction methods"). Диаметр частиц обычно измеряют с помощью методик светорассеяния. Например, с успехом можно использовать приборы для лазерной дифракции, выпускающиеся фирмой Malvern Instruments, например, Malvern Mastersizer S или Malvern Mastersizer 2000; такой прибор вместе с инструкцией по эксплуатации отвечает требованиям, приведенным в стандарте ISO 13320, или даже соответствует более строгим требованиям; предпочтительно выбрать методику влажного диспергирования Malvern (устройство для диспергирования образцов большого объема Qspec).

Полученные сферические и/или сфероидальные частицы можно дополнительно рассортировать, например, путем просеивания и получить частицы, обладающие заданным средним диаметром, а также уменьшить количества мелких и/или крупных частиц. Поскольку обращение с частицами может привести к разрушению некоторого количества частиц, частицы предпочтительно не подвергать какому-либо преднамеренному измельчению. Предпочтительно, если сферические и/или сфероидальные частицы получают осаждением гидрозоля путем распыления, предпочтительно гидрозоля диоксида кремния. Полученные сферические и/или сфероидальные частицы гидрогеля соответствующим образом промывают и состаривают, затем удаляют воду и получают частицы, обладающие подходящей

площадью поверхности и объемом пор.

Предпочтительно, если подложка из диоксида кремния обладает средним размером частиц, равным примерно от 0,1 до 150 мкм, обычно от 10 до 150 мкм, предпочтительно примерно от 20 до 100 мкм. Предпочтительно, если подложка из диоксида кремния
5 обладает большой площадью поверхности, обычно равной более примерно 100 м²/г, предпочтительно более примерно 250 м²/г, наиболее предпочтительно равной от 300 до 1000 м²/г. Предпочтительно, если подложка из диоксида кремния является пористой и может обладать объемом пор, равным примерно от 0,3 до 5,0 мл/г, обычно от 0,5 до
10 3,0 мл/г. Площадь поверхности и объем пор можно определить по объемной методике БЭТ (методика Брунауэра-Эммета-Теллера), описанной в стандарте Великобритании BS 4359/1 (1984).

Для уменьшения концентрации поверхностных гидроксигрупп (ОН) подложку из диоксида кремния можно с успехом подвергнуть термической обработке и/или
15 химической обработке. После обработки подложку можно поместить в смеситель и суспендировать в инертном растворителе или разбавителе, предпочтительно в углеводороде, и с проведением или без проведения выделения или отделения от растворителя или разбавителя ввести во взаимодействие с компонентами катализатора.

Перед проведением пропитки важно высушить подложку; однако согласно
20 изобретению установлено, что для поддержания необходимой концентрации поверхностных гидроксигрупп подложки наиболее предпочтительной является обработка в мягких условиях. Обычно подложку можно нагреть при температуре не ниже 200°C в течение до 24 ч, обычно при температуре, равной от 200 до 400°C (более предпочтительно от 250 до 350°C) в течение примерно от 2 до 20, предпочтительно от
25 4 до 10 ч. В полученной подложке не должно содержаться адсорбированной воды и она должна обладать концентрацией поверхностных гидроксигрупп, равной примерно от 0,6 до 2 ммоль/(г подложки), предпочтительно от 1 до 1,6 ммоль/(г подложки).

Диоксид кремния, подходящий для применения в настоящем изобретении, обладает большой площадью поверхности и является аморфным. Например, имеющиеся в
30 продаже диоксиды кремния продаются под торговым названием ES-70W фирмой PQ Corporation; такой диоксид кремния ES-70W представляет собой подложку, обладающую микросфероидальными частицами и следующими характеристиками: СРЧ (средний размер частиц), измеренный с помощью Mastersizer, находится в диапазоне от 35 до 47 мкм (при этом минимальное значение D10 равно 10,0 мкм и максимальное значение
35 D90 равно 85,0 мкм), объем пор (измеренный по адсорбции ИПС (изопропиловый спирт)) находится в диапазоне от 1,55 до 1,75 мл/г, и площадь поверхности (5 измерений БЭТ) находится в диапазоне от 260 до 330 м²/г. Другим диоксидом кремния, подходящим для применения в настоящем изобретении, является имеющийся в продаже диоксид кремния, продающийся под торговым названием SYLOPOL® 2408D фирмой Grace; он
40 представляет собой белое порошкообразное вещество, состоящее из синтетического аморфного диоксида кремния, обладающее следующими характеристиками: объем пор, измеренный по адсорбции азота, равен более 1,35 см³/г; площадь поверхности находится в диапазоне от 280 до 355 м²/г (при этом минимальное значение D10 равно
45 10,0 мкм и максимальное значение D90 равно 85,0 мкм).

Подложка из диоксида кремния, предназначенная для катализаторов, применимых в настоящем изобретении, обычно содержит более 98 мас. % диоксида кремния, предпочтительно более 99 мас. % диоксида кремния.

Для определения количества гидроксигрупп в диоксиде кремния известен целый ряд методик; например, методики, описанные в публикации J.B. Peri and A.L. Hensley, Jr., in J. Phys. Chem., 1968, 72 (8), pp 2926-2933, или любая из методик, описанных в публикации "The surface chemistry of amorphous silica / Zhuravlev model" (Colloids and Surfaces, A: Physiochemical and Engineering Aspects 173 (2000) pages 1-38); например, методика с использованием масс-спектрометрического термического анализа, объединенного с термопрограммированной десорбцией, или методика с использованием инфракрасного излучения (которую можно объединить с измерением адсорбции с помощью термогравиметрии и/или методикой исследования изотопного обмена), или методика химического определения, такая как описанная в публикации J.J. Fripiat and J. Uytterhoeven (J. Phys. Chem., 1962, 66 (5), pp 800-805, Hydroxyl Content In Silica Gel "Aerosil"). В настоящем изобретении и прилагаемой формуле изобретения приведенное количество гидроксигрупп в диоксиде кремния определяют по следующей методике: 2 г частично дегидратированного диоксида кремния помещают в закрытый сосуд в инертную атмосферу; при атмосферном давлении и при регулируемой температуре, равной 25°C, в сосуд добавляют 5 мл CH_3MgBr , разбавленного дибутиловым эфиром; полученную смесь перемешивают в течение 10 мин для обеспечения завершения реакции гидроксигрупп, содержащихся в диоксиде кремния, с реагентом CH_3MgBr (избыток) с соответствующим выделением CH_4 в виде газа; затем количество указанного CH_4 определяют с помощью обычной методики газовой хроматографии (ГХ). Соответствующее количество гидроксигрупп в пересчете на 1 г диоксида кремния равно количеству образовавшегося метана, измеренного с помощью ГХ, деленному на 2 (т.е. на количество граммов диоксида кремния, помещенного в сосуд).

Хотя нагревание является наиболее предпочтительной методикой частичного удаления групп ОН, которые естественным образом содержатся во многих носителях, таких как диоксид кремния, группы ОН также можно частично удалить по другим методикам удаления, таким как химические методики. Например, необходимое количество групп ОН можно ввести в реакцию с подходящим химическим реагентом, таким как алюминийсодержащее соединение, реакционноспособное по отношению к гидроксигруппам (например, триэтилалюминий).

Жидкий комплекс Mg-M для катализаторов, применимых в настоящем изобретении, получают по реакции по меньшей мере одного органического кислородсодержащего соединения магния по меньшей мере с одним кислородсодержащим соединением переходного металла.

МАГНИЙ

Соединение магния представляет собой органическое кислородсодержащее соединение. Термин "органическое кислородсодержащее соединение магния" означает любое соединение, в котором органический радикал присоединен к атому магния через атом кислорода, другими словами, любое соединение, содержащее по меньшей мере одну последовательность связей магний-кислород-органический радикал в пересчете на один атом магния. Органические радикалы, присоединенные к атому магния через атом кислорода, обычно выбраны из числа радикалов, содержащих до 20 атомов углерода, и более предпочтительно из числа радикалов, содержащих до 10 атомов углерода. Хорошие результаты получают, если эти радикалы содержат от 2 до 6 атомов углерода. Эти радикалы могут быть насыщенными или ненасыщенными, обладать разветвленной цепью или линейной цепью, или являться циклическими. Предпочтительно, если они выбраны из числа углеводородсодержащих радикалов, и

особенно предпочтительно из числа алкильных (линейных или разветвленных), алкенильных, арильных, циклоалкильных, арилалкильных и ацильных радикалов и их замещенных производных.

В дополнение к органическим радикалам, присоединенным к атому магния через атом кислорода, органические кислородсодержащие соединения магния могут содержать другие радикалы, такие как, например, $-\text{OH}$, $-(\text{SO}_4)_{1/2}$, $-\text{NO}_3$, $-(\text{PO}_4)_{1/3}$ и $-(\text{CO}_3)_{1/2}$. Ими также могут являться органические радикалы, присоединенные непосредственно к атому магния через атом углерода.

Из числа органических кислородсодержащих соединений магния, которые можно использовать, можно отметить алкоксиды (такие как этоксид и циклогексаноат), алкилалкоксиды (такие как этиленоксид), гидроксиалкоксиды (такие как гидроксиметоксид), феноксиды (такие как нафтенат) или необязательно гидратированные карбоксилаты (такие как ацетат и бензоат). Ими также могут являться азот- и кислородсодержащие соединения, другими словами, соединения, содержащие последовательность связей магний-кислород-азот-органический радикал (такие как оксиматы, предпочтительно бутилоксимат, или соли гидроксиламиновых кислот, предпочтительно производное N-нитрозо-N-фенилгидроксиламина), хелаты, другими словами, органические кислородсодержащие соединения, в которых атом магния обладает по меньшей мере одной последовательностью обычных связей типа магний-кислород-органический радикал и по меньшей мере одной координационной связью, так, что образуется гетероцикл, в который включен атом магния (такие как еноляты, предпочтительно ацетилацетонат), или силаноляты, другими словами, органические соединения, содержащие последовательность связей магний-кислород-кремния-углеводородсодержащий радикал (такие как трифенилсиланолят). В качестве примера органических кислородсодержащих соединений магния также можно отметить соединения, содержащие несколько разных органических радикалов (такие как метоксиэтоксид магния), комплекс алкоксидов и феноксидов магния и другого металла (такой как $\text{Mg}[\text{Al}(\text{OR})_4]_2$) и смеси двух или большего количества органических кислородсодержащих соединений магния, определенных выше.

Из числа всех соединений магния, которые являются подходящими, предпочтение отдается использованию тех соединений, которые содержат только связи магний-кислород-органический радикал у атома магния и исключена любая другая связь. Особенно предпочтительными являются алкоксиды магния. Наилучшие результаты получают при использовании диалкоксидов магния, предпочтительно диэтоксид магния.

ПЕРЕХОДНЫЙ МЕТАЛЛ

Соединение переходного металла (М) представляет собой органическое кислородсодержащее соединение. Термин "органическое кислородсодержащее соединение переходного металла" означает любое соединение, в котором органический радикал присоединен к атому переходного металла через атом кислорода, другими словами, любое соединение, содержащее по меньшей мере одну последовательность связей переходный металл-кислород-органический радикал в пересчете на один атом переходного металла. Органические радикалы, присоединенные к атому переходного металла через атом кислорода, обычно выбраны из числа радикалов, содержащих до 20 атомов углерода, и более предпочтительно из числа радикалов, содержащих до 10 атомов углерода. Хорошие результаты получают, если эти радикалы содержат от 2 до 6 атомов углерода. Эти радикалы могут быть насыщенными или ненасыщенными, обладать разветвленной цепью или линейной цепью, или являться циклическими.

Предпочтительно, если они выбраны из числа углеводородсодержащих радикалов, и особенно предпочтительно из числа алкильных (линейных или разветвленных), алкенильных, арильных, циклоалкильных, арилалкильных и ацильных радикалов и их замещенных производных.

5 Переходный металл ("М") обычно выбран из числа переходных металлов групп 4 или 5 Периодической системы элементов.

Предпочтительно, если переходный металл выбран из группы, включающей титан, цирконий, гафний и ванадий или их смеси. Особенно предпочтительным является титан. В случае титана, циркония или гафния предпочтение отдается использованию соединений
10 четырехвалентных переходных металлов, поскольку они обычно являются жидкими и в любом случае обычно растворимы и обладают лучшей растворимостью, чем соединения, в которых переходный металл обладает валентностью, равной меньше 4. Органические кислородсодержащие соединения переходного металла, которые можно использовать, также могут содержать связи переходный металл-кислород-переходный
15 металл.

Органические кислородсодержащие соединения переходного металла могут быть описаны общей формулой $MO_x(OR')_{m-2x}$, в которой М обозначает переходный металл, обладающий валентностью m, R' обозначает органический радикал, определенный
20 выше, и x обозначает такое число, что $0 \leq x \leq (m-1)/2$. Предпочтение отдается использованию тех соединений, в которых x является таким, что $0 \leq x \leq (m-2)/2$.

Очевидно, что органические кислородсодержащие соединения переходного металла могут содержать разные органические радикалы.

Из числа органических кислородсодержащих соединений переходного металла можно отметить алкоксиды (такие как $Ti(O-n-C_4H_9)_4$), феноксиды (такие как $Zr(OC_6H_5)_4$),
25 оксиалкоксиды (такие как $HfO(OC_2H_5)_2$), конденсированные алкоксиды (такие как $Ti_2O(O-i-C_3H_7)_6$), карбоксилаты (такие как $Zr(OOCCN_3)_4$) и еноляты (такие как ацетилацетонат гафния).

Из числа всех соединений переходного металла, которые являются подходящими,
30 предпочтение отдается использованию тех соединений, которые содержат только связи переходный металл-кислород-органический радикал у атома переходного металла и исключена любая другая связь. Особенно предпочтительными являются алкоксиды. Наилучшие результаты получают при использовании тетраалкоксидов титана или циркония, предпочтительно тетрабутоксид титана или циркония.

35 Разумеется, можно одновременно использовать несколько разных соединений магния. Аналогичным образом, также можно одновременно использовать несколько разных соединений переходного металла или несколько соединений, содержащих разные переходные металлы. На первой стадии реакцию можно провести по любой подходящей известной методике, при условии, что можно получить комплекс в жидком виде. Если
40 при условиях проведения реакции соединение магния и/или соединение переходного металла являются жидкими, то реакцию желательно проводить путем простого смешивания этих реагентов при отсутствии растворителя или разбавителя. Однако реакцию можно провести в присутствии разбавителя, если количество жидкости, содержащееся в реакционной смеси, недостаточно для завершения реакции или если
45 при условиях проведения реакции два реагента являются твердыми.

КОМПЛЕКС, стадия 1

В одном варианте осуществления настоящего изобретения первая стадия включает образование жидкого комплекса Mg-M (M обозначает переходный металл) по реакции

по меньшей мере одного органического кислородсодержащего соединения магния по меньшей мере с одним органическим кислородсодержащим соединением переходного металла. В настоящем изобретении и прилагаемой формуле изобретения на первой стадии не используют хлорированное и/или галогенированное соединение.

5 Количество используемого соединения переходного металла обычно определяют в пересчете на количество используемого соединения магния. Оно может меняться в широких пределах. Обычно оно составляет по меньшей мере 0,06 моля переходного металла, содержащегося в соединении переходного металла в пересчете на 1 моль магния, содержащегося в соединении магния, предпочтительно по меньшей мере 0,6
10 моля, более предпочтительными являются значения, равные по меньшей мере 1,5 моля. Количество обычно составляет не более 4 молей переходного металла, содержащегося в соединении переходного металла в пересчете на 1 моль магния, содержащегося в соединении магния, более предпочтительно не более 3 молей, рекомендуемыми являются значениями, равные не более 2,5 моля.

15 Температура, при которой на первой стадии получения катализатора объединяют соединение магния и соединение переходного металла, зависит от природы реагентов и предпочтительно, если она ниже температуры разложения реагентов и жидкого комплекса, получаемого в результате реакции. Она обычно не ниже -20°C , предпочтительно не ниже 0°C , чаще всего используемыми являются температуры
20 не ниже 20°C , предпочтительными являются температуры не ниже 100°C . Температура обычно не выше 200°C , более предпочтительно не выше 180°C , предпочтительными являются температуры не выше 150°C , например, равные примерно 140°C .

Длительность проведения первой стадии зависит от природы реагентов и условий проведения реакции и предпочтительно является достаточно продолжительной для
25 обеспечения завершения реакции между реагентами. Время проведения реакции обычно может меняться от 10 мин до 20 ч, более предпочтительно от 2 до 15 ч, например, от 4 до 10 ч.

Давление, при котором проводят первую стадию реакции, и скорость добавления реагентов не являются критически важными факторами. Для удобства реакцию обычно
30 проводят при атмосферном давлении; скорость добавления обычно выбирают таким образом, чтобы не произошло резкого нагревания реакционной смеси вследствие возможного самопроизвольного ускорения реакции. Реакционную смесь обычно перемешивают, чтобы в ходе проведения реакции обеспечить ее однородность. Реакцию можно провести в непрерывном или периодическом режиме. Первую стадию получения
35 катализатора предпочтительно проводят по реакции неразбавленных соединений магния и переходного металла, т.е. при отсутствии разбавителя.

После завершения первой стадии получения катализатора жидкий комплекс соединения магния и соединения переходного металла собирают и этот комплекс можно использовать на следующей стадии пропитки неорганической подложки. Перед
40 последующим использованием комплекс можно необязательно и предпочтительно разбавить разбавителем, предпочтительно инертным разбавителем. Разбавитель обычно выбирают из числа алифатических или циклоалифатических углеводородов, предпочтительно содержащих до 20 атомов углерода, таких как, например, алканы, такие как изобутан, пентан, гексан, гептан или циклогексан, или их смеси. Особенно
45 предпочтительным является гексан. Если его разбавляют, то разбавленный комплекс предпочтительно содержит от 5 до 35 мас.% разбавителя; он предпочтительно обладает вязкостью при 25°C , находящейся в диапазоне от 4 до 120, более предпочтительно от 5 до 20 мПа·с.

ПРОПИТКА, стадия 2

Перед пропиткой подложку из диоксида кремния предпочтительно разбавляют разбавителем, предпочтительно инертным разбавителем. Разбавитель обычно выбирают из числа алифатических или циклоалифатических углеводородов, предпочтительно содержащих до 20 атомов углерода, таких как, например, алканы, такие как изобутан, пентан, гексан, гептан или циклогексан, или их смеси. Особенно предпочтительным является гексан. Если ее разбавляют, то разбавленная подложка из диоксида кремния предпочтительно содержит от 50 до 90 мас. % разбавителя, более предпочтительно от 70 до 85 мас. % разбавителя. На второй стадии получения катализатора, предлагаемого в настоящем изобретении, пропитку неорганической подложки жидким комплексом можно провести по любой подходящей методике. Обычно ее проводят при температуре не ниже -10°C и, кроме того, не выше 150°C . Температура проведения пропитки обычно не ниже 20°C и не выше 100°C . Превосходные результаты получают при температуре проведения пропитки, находящейся в диапазоне от 25 до 60°C . Время и давление, при котором проводят пропитку, не являются критически важными параметрами. Пропитку обычно проводят при атмосферном давлении; хорошие результаты получают, если время проведения пропитки находится в диапазоне от 2 до 4 ч для обеспечения удовлетворительной гомогенизации.

Количество жидкого комплекса для пропитки неорганической подложки выбирают таким образом, что пропитанная подложка для катализатора содержит

- магний, содержание которого предпочтительно составляет не менее 1 ммоль и не более 2 ммоль в пересчете на 1 г подложки из диоксида кремния, и
- титан, содержание которого предпочтительно составляет не менее 2 ммоль и не более 4 ммоль в пересчете на 1 г подложки из диоксида кремния.

ОСАЖДЕНИЕ, стадия 3

На третьей стадии получения катализатора, предлагаемого в настоящем изобретении, жидкий комплекс Mg-M осаждают на диоксиде кремния с использованием галогенированного алюминийорганического соединения. Эта стадия осаждения предназначена для уменьшения валентности переходного металла и одновременно для галогенирования соединения магния и соединения переходного металла, другими словами, замещения галогенами алкоксигрупп, содержащихся в соединении магния и в соединении переходного металла, таким образом, жидкий комплекс, полученный на первой стадии, осаждается в виде твердой каталитической композиции.

Галогенированное алюминийорганическое соединение предпочтительно выбрано из числа алюминийорганических соединений, описываемых общей формулой $\text{AlR}_n\text{X}_{3-n}$, в которой R обозначает углеводородсодержащий радикал, X обозначает галоген и n меньше или равно 2.

Предпочтительно, если галогенированное алюминийорганическое соединение описывается формулой $\text{AlR}_n\text{X}_{3-n}$, в которой R обозначает углеводородсодержащий радикал, содержащий до 20 атомов углерода, X обозначает галоген и n меньше или равно 2. Предпочтительно, если радикал содержит до 6 атомов углерода. Хорошие результаты получают, если R обозначает алкильный (линейный или разветвленный), циклоалкильный, арилалкильный, арильный и алкиларильный радикал. Наилучшие результаты получают, если R обозначает линейный или разветвленный алкильный радикал. X обычно выбран из группы, включающей фтор, хлор, бром и йод. Особенно предпочтительным является хлор. Предпочтительно, n равно не больше, чем 1,5, более предпочтительно равно не больше, чем 1. В качестве примеров галогенированных алюминийорганических соединений, которые можно использовать в настоящем

изобретении, можно отметить трихлорид алюминия $[\text{AlCl}_3]$, этилдихлорид алюминия $[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2]$, этилсесквихлорид алюминия $[\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3]$ и диэтилхлорид алюминия $[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}]$. Предпочтительным является этилдихлорид алюминия или
5 изобутилдихлорид алюминия.

На третьей стадии получения каталитической композиции на неорганической подложке обработку галогенированным алюминийорганическим соединением можно провести по любой подходящей известной методике и предпочтительно путем
10 постепенно добавления галогенированного алюминийорганического соединения к неорганической подложке, пропитанной жидким комплексом, полученным на первой стадии.

Перед проведением указанной обработки галогенированное алюминийорганическое соединение предпочтительно можно разбавить разбавителем, предпочтительно инертным разбавителем. Разбавитель обычно выбирают из числа алифатических или
15 циклоалифатических углеводородов, предпочтительно содержащих до 20 атомов углерода, таких как, например, алканы, такие как изобутан, пентан, гексан, гептан или циклогексан, или их смеси. Особенно предпочтительным является гексан. Если его разбавляют, то разбавленное галогенированное алюминийорганическое соединение предпочтительно содержит от 40 до 90 мас. % разбавителя, более предпочтительно от
20 50 до 80 мас. % разбавителя.

Используемое количество галогенированного алюминийорганического соединения зависит от использующихся количеств соединения магния и соединения переходного металла и предпочтительно, если оно является достаточным для обеспечения
25 необходимой степени восстановления и необходимой степени галогенирования. На практике использование количества, большего, чем минимальное количество, необходимое для обеспечения полного восстановления, и, если это является подходящим, для полного галогенирования, не является предпочтительным, поскольку любое
30 используемое избыточное количество приводит к увеличению содержания алюминия в катализаторе, что является нежелательным. Количество обычно составляет по меньшей мере 1 моль алюминия в пересчете на 1 моль использующегося магния, предпочтительно по меньшей мере 1,5 моля, чаще всего использующимися являются количества, составляющие по меньшей мере 2 моля; обычно количество составляет не больше, чем
35 12 молей алюминия в пересчете на 1 моль использующегося магния, предпочтительно не больше, чем 8 молей, предпочтительными являются количества, составляющие не больше, чем 6 молей. Обычно количество составляет по меньшей мере 0,5 моля алюминия в пересчете на 1 моль использующегося переходного металла,
40 предпочтительно по меньшей мере 0,75 моля, чаще всего использующимися являются количества, составляющие по меньшей мере 1 моль; обычно количество составляет не больше, чем 6 молей алюминия в пересчете на 1 моль использующегося переходного металла, предпочтительно не больше, чем 4 моля, предпочтительными являются количества, составляющие не больше, чем 3 моля.

Температура, при которой проводят стадию осаждения жидкого комплекса, предпочтительно ниже температуры кипения галогенированного алюминийорганического соединения при нормальном давлении. Она обычно не ниже
45 -20°C , более предпочтительно по меньшей мере 0°C , рекомендуемыми являются температуры не ниже 20°C . Температура обычно не выше 150°C , более предпочтительно, если она не выше 100°C , чаще всего использующимися являются температуры не выше 80°C .

Предпочтительно, если время проведения стадии осаждения жидкого комплекса достаточно для полного осаждения. Оно может меняться от 1 мин до 10 ч, более предпочтительно 10 мин до 8 ч, например, от 0,5 до 5 ч.

Давление, при котором проводят стадию осаждения жидкого комплекса не является критически важным фактором. Для удобства процедуру обычно проводят при атмосферном давлении. Скорость добавления реагентов обычно выбирают таким образом, чтобы не произошло резкого нагревания реакционной смеси вследствие возможного самопроизвольного ускорения реакции. Реакционную смесь обычно перемешивают, чтобы в ходе проведения реакции обеспечить ее однородность. Реакцию можно провести в непрерывном или периодическом режиме.

После завершения стадии осаждения жидкого комплекса с использованием галогенированного алюминийорганического соединения катализатор собирают; он представляет собой гомогенный осадок (компоненты совместно осаждаются из жидкого комплекса) в основном аморфной смеси галогенида магния и галогенид переходного металла на неорганической подложке. Они представляют собой химически связанные комплексы, полученные в ходе химических реакций и не являются результатом смешивания или адсорбции. Поэтому невозможно отделить один или другой компонент этих комплексов по обычным методикам физического разделения.

После стадии осаждения жидкого комплекса предпочтительно провести обработку для дозревания, целью которой является продолжение реакции осаждения и обеспечение возможности получения катализатора, обладающего повышенной устойчивости к старению. Дозревание проводят при температуре, обычно равной или большей, чем температура, при которой происходит осаждение (например, при 40-65°C). Время проведения не является критически важным фактором и обычно оно находится в диапазоне от 5 мин до 12 ч, предпочтительно по меньшей мере 0,5 ч.

ПРЕДШЕСТВЕННИК КАТАЛИТИЧЕСКОЙ КОМПОЗИЦИИ

Настоящее изобретение также относится к каталитической композиции на подложке из диоксида кремния, которая применима для полимеризации олефинов, указанная композиция отличается тем, что

- содержание SiO_2 составляет не более 70 мас. %;
- содержание переходного металла (М) находится в диапазоне от 2,5 до 9,1 мас. %;
- содержание магния находится в диапазоне от 0,5 до 3,3 мас. %;
- содержание алюминия находится в диапазоне от 0,3 до 5 мас. % и
- содержание хлора находится в диапазоне от 5 до 30 мас. %; и где
- до добавления каталитически активных ингредиентов указанная подложка из диоксида кремния обладает остаточной концентрацией поверхностных гидроксигрупп, находящейся в диапазоне от 0,6 до 2 ммоль/(г диоксида кремния), и
- отношение количества молей переходного металла (М) к количеству молей магния находится в диапазоне от 0,3 до 2,5.

Настоящее изобретение также относится к каталитической композиции, которая применима для полимеризации олефинов, указанная композиция отличается тем, что

- содержание SiO_2 составляет не более 70 мас. %;
- содержание переходного металла (М) находится в диапазоне от 2,5 до 9,1 мас. %;
- содержание магния находится в диапазоне от 0,5 до 3,3 мас. %;
- содержание алюминия находится в диапазоне от 0,3 до 5 мас. % и
- содержание хлора находится в диапазоне от 5 до 30 мас. %;

и указанная композиция получена или ее можно получить способом получения, включающим

- на первой стадии: образование жидкого комплекса Mg-M по реакции по меньшей мере одного органического кислородсодержащего соединения магния по меньшей мере с одним кислородсодержащим соединением переходного металла,

5 - на второй стадии: пропитку подложки из диоксида кремния указанным жидким комплексом Mg-M, и

- на следующей стадии: осаждение указанного жидкого комплекса Mg-M на диоксид кремния с использованием галогенированного алюминийорганического соединения, где до пропитки жидким комплексом Mg-M указанная подложка из диоксида кремния обладает остаточной концентрацией поверхностных гидроксигрупп, находящейся в
10 диапазоне от 0,6 до 2 ммоль/(г диоксида кремния).

Содержание SiO₂ в каталитической композиции составляет не более 70 мас. %; оно предпочтительно составляет более 40 мас. %, более предпочтительно более 50 мас. %.

Содержание переходного металла (M) в каталитической композиции находится в диапазоне от 2,5 до 9,1 мас. %, предпочтительно от 3 до 8 мас. %.

15 Содержание магния в каталитической композиции находится в диапазоне от 0,5 до 3,3 мас. %, предпочтительно от 1,5 до 2,5 мас. %.

Отношение количества молей переходного металла (M) к количеству молей магния в каталитической композиции предпочтительно находится в диапазоне от 0,3 до 2,5, более предпочтительно в диапазоне от 0,4 до 2,0, наиболее предпочтительно в диапазоне
20 от 0,75 до 1,8.

Содержание алюминия в каталитической композиции находится в диапазоне от 0,3 до 5 мас. %, предпочтительно от 0,5 до 2,5 мас. %.

Содержание хлора в каталитической композиции находится в диапазоне от 5 до 30 мас. %, предпочтительно от 8 до 22 мас. %.

25 Массовое отношение (твердая каталитическая композиция)/(подложка из диоксида кремния) предпочтительно находится в диапазоне от 0,4 до 1,3, более предпочтительно от 0,5 до 1, наиболее предпочтительно от 0,55 до 0,8.

В альтернативном варианте осуществления настоящего изобретения в дополнение к заявленному катализатору и способу получения используют донор электронов;
30 примеры таких доноров электронов приведены в EP 0703247, содержание которой включено в настоящее изобретение в качестве ссылки. Однако в соответствии с настоящим изобретением предпочтительно не использовать донор электронов в каталитической композиции и при получении катализатора, предлагаемых в настоящем изобретении.

35 СОКАТАЛИЗАТОР

Катализаторы, предлагаемые в настоящем изобретении, являются особенно подходящими для полимеризации олефинов. Настоящее изобретение также относится к применению этих катализаторов в комбинации с сокатализатором, выбранным из числа металлоорганических соединений, содержащих металл групп 1, 2, 12, 13 и 14, для
40 полимеризации олефинов. Металлоорганическое соединение, которое выполняет функцию активатора катализатора, и которое общеизвестно, как "сокатализатор", может быть выбрано из числа металлоорганических соединений, содержащих литий, магний, цинк, алюминий или олово. Наилучшие результаты получают при использовании алюминийорганических соединений.

45 В качестве алюминийорганического соединения можно использовать полностью алкилированные соединения, обладающие линейными или разветвленными алкильными цепями, содержащие до 20 атомов углерода, такие как, например, н-бутиллитий, диэтилмагний, диэтилцинк, тетраэтилолово, тетрабутилолово и триалкилалюминий.

Также можно использовать алкилгидриды металлов, в которых алкильные радикалы также содержат до 20 атомов углерода, такие как диизобутилгидрид алюминия и триметилгидрид олова. Подходящими также являются алкилгалогениды металлов, в которых алкильные радикалы также содержат до 20 атомов углерода, такие как
 5 этилсесквихлорид алюминия, диэтилхлорид алюминия и диизобутилхлорид алюминия. Также можно использовать алюминийорганические соединения, полученные по реакции триалкилгидридов или диалкилгидридов алюминия, в которых алкильные радикалы также содержат до 20 атомов углерода, с олефинами, содержащими от 4 до 20 атомов углерода, и более предпочтительно соединения, известные, как изопренилалюминиевые
 10 соединения.

Предпочтение обычно отдается триалкилалюминиевым соединениям и предпочтительно тем, которые обладают линейной алкильной цепью, содержащей до 18 атомов углерода, более предпочтительно от 2 до 8 атомов углерода.

Предпочтительными являются триэтилалюминий и триизобутилалюминий.

15 Катализатор можно активировать *in situ* путем отдельного добавления активатора и катализатора на подложке в полимеризационную среду. Предшественник катализатора и активатор также можно объединить перед добавлением в полимеризационную среду, например, при температуре от примерно -40 до примерно 80°C в течение примерно до 2 ч.

20 Активатор можно использовать в подходящем активирующем количестве. Количество молей активатора в пересчете на 1 грамм-атом титана, содержащегося в катализаторе, может составлять, например, от примерно 1 до примерно 100 и предпочтительно равно более примерно 5.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

25 Описанный выше катализатор можно использовать в суспензионном способе. В суспензионном способе обычно используют инертный углеводородный разбавитель и температуры составляют примерно от 0°C до температуры, которая немного ниже температуры, при которой полученный полимер становится в основном растворимым в инертной полимеризационной среде. Подходящие разбавители включают толуол или
 30 алканы, такие как гексан, пропан или изобутан. Предпочтительными являются температуры, равные от примерно 30 до примерно 200°C, но предпочтительно примерно от 50 до 125°C. В способах суспензионной полимеризации широко используют петлевые реакторы. В петлевом реакторе циркуляцию суспензии обычно проводят с помощью насоса или перемешивающего устройства. Петлевые реакторы, заполненные жидкостью,
 35 особенно хорошо известны в данной области техники и описаны, например, в патентах U.S. №№3152872, 3242150 и 4613484. Дополнительными публикациями, в которых описаны операции с суспензиями, в которых можно с успехом использовать настоящее изобретение, являются WO 2007138257 и WO 2006056763. Суспензионную полимеризацию в петлевом реакторе обычно проводят при температурах, находящихся в диапазоне
 40 50-125°C, и при давлениях, находящихся в диапазоне 1-100 бар. Продукт-суспензию, содержащую полимер и разбавитель, а также в большинстве случаев катализатор, олефиновый мономер и сомономер, можно выгружать периодически или непрерывно.

Настоящее изобретение является особенно подходящим для способа полимеризации в газовой фазе в непрерывном режиме при давлении, равном 10 до 500 фунт-сила/дюйм²,
 45 смеси, содержащей от 0 до 60 мол. % водорода, от 0 до 35 мол. % одного или большего количества C₃-C₈ альфа-олефинов, от 15 до 100 мол. % этилена и от 0 до 75 мол. % инертного газа, такого как N₂, проводимого при температуре, равной от 50 до 125°C,

предпочтительно ниже 115°C, в присутствии катализатора и сокатализатора, описанных выше.

Таким образом, настоящее изобретение также относится к применению каталитической системы в способе полимеризации в газовой фазе в непрерывном режиме

5 при давлении, равном от 10 до 500 фунт-сила/дюйм², смеси, содержащей от 0 до 60 мол.% водорода, от 0 до 35 мол.% одного или большего количества C₃-C₈ альфа-олефинов, от 15 до 100 мол.% этилена и от 0 до 75 мол.% инертного газа, такого как N₂, проводимого при температуре, равной от 50 до 125°C, предпочтительно ниже 115°C, где каталитическая система содержит катализатор на подложке из диоксида кремния и алюминийорганический сокатализатор, указанный катализатор на подложке, содержащий хлорированный-осажденный комплекс Mg-M на диоксиде кремния, отличается тем, что

- содержание SiO₂ составляет не более 70 мас. %;
- 15 - содержание переходного металла (M) находится в диапазоне от 2,5 до 9,1 мас. %;
- содержание магния находится в диапазоне от 0,5 до 3,3 мас. %;
- содержание алюминия находится в диапазоне от 0,3 до 5 мас. % и
- содержание хлора находится в диапазоне от 5 до 30 мас. %, и где
- до добавления каталитически активных ингредиентов указанная подложка из
- 20 диоксида кремния обладает остаточной концентрацией поверхностных гидроксигрупп, находящейся в диапазоне от 0,6 до 2 ммоль/(г диоксида кремния), и
- отношение количества молей переходного металла (M) к количеству молей магния находится в диапазоне от 0,3 до 2,5.

Указанный катализатор на подложке предпочтительно получен или его можно

- 25 получить способом получения, включающим
- на первой стадии: образование жидкого комплекса Mg-M по реакции по меньшей мере одного органического кислородсодержащего соединения магния по меньшей мере с одним кислородсодержащим соединением переходного металла,
- на второй стадии: пропитку подложки из диоксида кремния указанным жидким
- 30 комплексом Mg-M, и
- на следующей стадии: осаждение указанного жидкого комплекса Mg-M на диоксид кремния с использованием галогенированного алюминийорганического соединения, где до пропитки жидким комплексом Mg-M указанная подложка из диоксида кремния обладает остаточной концентрацией поверхностных гидроксигрупп, находящейся в
- 35 диапазоне от 0,6 до 2 ммоль/(г диоксида кремния).

Полимеризация этилена в газовой фазе и, в особенности, полимеризация в газовой фазе с псевдооживленным слоем известна в течение некоторого времени. Полное общее описание способов такого типа приведено в публикации "Gas Phase Ethylene Polymerization: Production Processes, Polymer Properties, and Reactor Modeling", by TuyuXie, Kim B. McAuley, James C.C. Hsu, and David W. Bacon, Ind. Eng. Chem. Res. 1994, 33, 449-479.

Обычно мономерное сырье, содержащее по меньшей мере этилен и необязательно один или большее количество C₃-C₈-альфа-олефинов, загружают в газофазный реактор с псевдооживленным слоем или с перемешиваемым слоем. Смесь мономеров, необязательно вместе с водородом и/или инертным газом, загружают в псевдооживленный слой. В реакторе с псевдооживленным слоем скорость газа является достаточной для суспендирования слоя в жидком потоке мономера и других компонентов. В реакторе с перемешиваемым слоем для содействия суспендированию

слоя используют механическое перемешивание. Обычно реактор с псевдооживленным слоем является вертикальным и реактор с перемешиваемым слоем является горизонтальным. Одновременно с мономерами в слой загружают сокатализатор и катализатор на подложке. Мономер, пропускаемый над катализатором, полимеризуется на катализаторе и в порах катализатора, что приводит к увеличению размера частиц и их разрушению. Полученные частицы полимера продолжают расти, пока они находятся в реакторе. В корпусном реакторе с перемешиванием слой при перемешивании направляют в разгрузочную секцию и удаляют из реактора. Реактор с псевдооживленным слоем обычно содержит более узкую секцию для поддержания скорости жидкости (газа) достаточно высокой для псевдооживления слоя. В верхней части реактора находится более широкая зона для уменьшения скорости газа, проходящего через реактор, поэтому частицы полимера/катализатора возвращаются в слой. Продукт выгружают из зоны слоя в реакторе.

При использовании псевдооживленного слоя, и перемешиваемого слоя, частицы полимера, извлеченные из реактора, дегазируют для удаления любых летучих веществ и затем полученный полимер (с включенным катализатором) можно дополнительно обработать (например, добавить стабилизаторы и при необходимости гранулировать).

Газовая фаза, находящаяся в реакторе, обычно содержит мономеры, газ необходимый для подпитки системы, такой как азот, средство для регулирования молекулярной массы, такое как водород, и, в зависимости от режима, конденсирующуюся жидкость (т.е. режим конденсации, такой как раскрытый в патентах U.S. 4543399, выданном 24 сентября 1985 г. Jenkins III et al.; 4588790, выданном 15 мая 1986 г. Jenkins III et al.; и так называемый, режим суперконденсации, такой как раскрытый в патенте U.S. 5352749, выданном 4 октября 1994 г. DeChellis et al., переданном фирме Exxon Chemical Patents, Inc., и в патенте U.S. 5436304, выданном 25 июля 1995 г. Griffin et al., переданном фирме Exxon Chemical Patents, Inc.). Дополнительными публикациями, в которых описаны газофазные операции, в которых можно с успехом использовать настоящее изобретение, являются WO 9428032, WO 2010037650 и международная заявка на патент PCT/EP2011/070280.

Конденсирующейся жидкостью может являться конденсирующийся мономер, например, бут-1-ен, гекс-1-ен, 4-метилпент-1-ен, циклооктен, 1-пентен или октен, использующийся в качестве сомономера, и/или или необязательная инертная конденсирующаяся жидкость, например, инертный углеводород(ы), такой (такие) как C₄-C₈-алкан(ы) или циклоалкан(ы), предпочтительно бутан, пентан или гексан.

Парциальное давление указанной конденсирующейся жидкости при условиях проведения реакции предпочтительно равно более 2 бар.

Настоящее изобретение с успехом можно использовать при очень высоких выходах продукта за один проход за единицу времени. Выход продукта за один проход за единицу времени ("ВПВ"), выраженный в [кг/(м³×ч)], хорошо известен и означает массу полимера, полученного за единицу времени и в единице объема реактора. Предпочтительными являются ВПВ, равные или больше 100 кг/(м³×ч), и даже равные 120 кг/(м³×ч).

Смесь, находящаяся в реакторе, содержит от 0 до 60 мол. % водорода, от 0 до 35 мол. % одного или большего количества C₃-C₈-альфа-олефинов, от 15 до 100 мол. % этилена и от 0 до 75 мол. % инертного газа, такого как N₂. Олефины, которые можно сополимеризовать, включают бутен (1-бутен), 4-метил-1-пентен, пентен, гексен (1-гексен) и октен (1-октен), хотя может оказаться затруднительным поддерживать наличие значительных количеств октена в газовой фазе. Полимер может обладать плотностью,

равной от 0,905 до 0,965 г/см³, обычно от примерно 0,910 до примерно 0,960 г/см³.

Газофазные реакторы с псевдооживленным слоем, предназначенные для получения полиэтилена, обычно работают при температурах, равных от примерно 50°C до примерно 125°C (при условии, что она не превышает температуру прилипания полимера) предпочтительно равных от примерно 75°C до примерно 110°C, и при давлениях, обычно не превышающих 3,447 кПа (примерно 500 фунт-сила/дюйм²), предпочтительно не превышающих примерно 2,414 кПа (примерно 350 фунт-сила/дюйм²).

В ходе проведения способа полимеризации, предлагаемого в настоящем изобретении, также можно добавить добавки для полимеризации. Предпочтительными являются добавки для повышения активности катализатора. Например, в ходе полимеризации можно с успехом добавить галогенированный углеводород в количестве, эффективном для повышения активности катализатора, количество предпочтительно является таким, что отношение количества молей галогенированного углеводорода к количеству молей катализатора на основе переходного металла, добавленного в полимеризационную среду, составляет больше, чем 0,001, и меньше, чем 10. Указанное количество галогенированного углеводорода также можно с успехом регулировать таким образом, что отношение количества молей галогенированного углеводорода к количеству молей сокатализатора находится в диапазоне от 0,03 до 0,2. Галогенированным углеводородом может являться моно- или полигалогенированный насыщенный углеводород и он предпочтительно выбран из группы, включающей метилхлорид, хлороформ, тетрахлорид углерода, трихлор-1,1,1-этан и дихлор-1,2 этан; предпочтительно использовать моноалкилхлорид (R-Cl), такой как например, бутилхлорид. Примеры таких соединений описаны в EP 0703246, WO 0228919 и EP 1350802.

Обычно полученный полимер содержит от 85 до 100 мас. % этилена и от 0 до 15 мас. % одного или большего количества C₃-C₈-альфа-олефинов. Полимер должен обладать молекулярной массой (среднемассовая, Mw), равной более 50000 Да.

Полученные полимеры можно использовать в ряде областей применения, таких как экструзия пленки, включая экструзию пленки с отливкой и с раздувом, а также инжекционное формование и центробежное формование. Обычно полимер можно смешать с обычными добавками, включая термо- и светостабилизаторы, такие как затрудненные фенолы; УФ-стабилизаторы, такие как светостабилизаторы на основе стерически затрудненных аминов (HALS); технологические добавки, такие как жирные кислоты или их производные и фторполимеры необязательно в комбинации с обладающими низкой молекулярной массой сложными эфирами полиэтиленгликоля.

Настоящее изобретение подробно описано с помощью приведенных ниже неограничивающих примеров. Результаты, полученные при использовании катализаторов, предлагаемых в настоящем изобретении, для полимеризации в газовой фазе, явно указывают на улучшенную производительность катализатора, улучшенную чувствительность по отношению к водороду и улучшенный профиль активности; хотя, не ограничиваясь этим объяснением, авторы настоящего изобретения полагают, что такие результаты получены благодаря комбинации каталитической композиции и способа ее получения.

Примеры

Получение катализаторов

1. Катализаторы, предлагаемые в настоящем изобретении (IC1 и IC2)

а. Получение комплекса: при перемешивании при 140°C в течение 7 ч диэтоксид магния вводят в реакцию с татрабутоксидом титана при таких количествах, что

отношение количество молей титана к количеству молей магния равно 2. Перед последующим использованием полученный комплекс разбавляют гексаном; разбавленный комплекс содержит 15 мас. % гексана.

5 б. 10000 г Диоксида кремния ES70W, выпускающегося фирмой PQ Corporation, прокаливают в атмосфере азота при 300°C в течение 6 ч. Полученный диоксид кремния обладает остаточной концентрацией поверхностных гидроксигрупп, равной 1,56 ммоль/ (г диоксида кремния). Его разбавляют с помощью 55000 мл очищенного гексана в реакторе, изготовленном из нержавеющей стали, снабженном крыльчатой мешалкой.

10 с. Пропитка: в реактор при перемешивании добавляют 13700 мл разбавленного комплекса (однородная смесь $Mg(OEt)_2$ и $Ti(OBu)_4$ при $Ti/Mg=2$ моль/моль, разбавленная гексаном до концентрации, равной 85 мас. %). Суспензию на основе диоксида кремния перемешивают при 350 об/мин и при постоянной температуре, равной 50°C, в течение 3 ч.

15 d. Осаждение: хлорирующий реагент (изобутилдихлорид алюминия (ИБДХА) в случае катализатора IC1; этилдихлорид алюминия (ЭДХА) в случае катализатора IC2) в гексане при концентрации, равной 50 мас. %, добавляют в течение 1 ч при постоянной температуре, равной 40°C, для регулирования выделения тепла в ходе реакции.

Количество хлорирующего реагента выбирают таким образом, что оно соответствует отношению количеств Al/Mg, составляющему 4,2 моль/моль в случае катализатора IC1 20 и 6,5 моль/моль в случае катализатора IC2. После завершения реакции каталитическую суспензию состаривают при такой же температуре (40°C) в течение 1 ч. После состаривания катализатора реактор охлаждают до комнатной температуры и в реактор добавляют очищенный гексан до объема, равного 250000 мл. Затем перемешивающее устройство останавливают и каталитическую суспензию сливают в течение 30 мин, 25 содержащую гексан надосадочную жидкость (в которой растворены побочные продукты реакции хлорирования) откачивают до уровня твердого вещества (~125000 мл) с использованием погружной трубы. Добавляют свежий гексан (~125000 мл) до восстановления конечного объема, равного 250000 мл, и суспензию перемешивают в течение 10 мин. Последовательность сливание жидкости/экстракция повторяют 5 раз, 30 каждый раз добавляя свежий гексан.

е. После завершения последовательности промывки катализатора каталитическую суспензию переносят из реактора в оборудование для сушки в атмосфере азота и сушат в вакууме (10 бар) в течение 4 ч.

35 f. Подробное описание получения катализаторов IC1 и IC2 и их составы приведены в таблице 1.

Таблица 1

		Катализатор IC1	Катализатор IC2
40	Подложка	ES70W	ES70W
	Обработка	300	300
	Концентрация		
	поверхностных групп	1,56	1,56
	ОН		
45	Объем комплекса	13700	13700
	Ti/Mg	2	2
	Концентрация		
	комплекса	1,01	1,01

		Катализатор IC1	Катализатор IC2	
5	Полный объем	мл	68700	68700
	Масса подложки	г	10000	10000
	Концентрация суспензии для подложки	г/л	182	182
10	Количество Mg/(г подложки)	моль/г	$1,384 \cdot 10^{-3}$	$1,384 \cdot 10^{-3}$
	Количество Ti/(г подложки)	моль/г	$2,792 \cdot 10^{-3}$	$2,792 \cdot 10^{-3}$
	Хлорирующий реагент	-	ИБДХА	ЭДХА
15	Объем хлорирующего реагента	мл	21700	26700
	Количество хлорирующего реагента	моль	58,1420	89,9405
20	Al/Mg	моль/моль	4,2	6,5
	Промывочные растворы	-	6	6
	Коэффициент разбавления	-	2	2
	Температура сушки	°C	40 (в вакууме)	40 (в вакууме)
25				
	Ti	мас. %	3,18	7,5
	Mg	мас. %	1,75	2,14
	Al	мас. %	0,67	1,4
30	Cl	мас. %	9,8	16,8
	Si	мас. %	29,5	26,6
	SiO ₂	мас. %	63,3	57,0
	Ti/Mg	моль/моль	0,92	1,78
	Cl/Mg	моль/моль	3,83	5,37
35	D50	мкм	45,9	44,3
	D10	мкм	14,3	18,3
	D90	мкм	93,9	77,5
	Мелкодисперсные частицы < 15 мкм	об. %	10,4	7,8

Сравнительный катализатор (C1)

40 Катализатор представляет собой катализатор на подложке из диоксида кремния, который является таким же, как описанный в сравнительном примере 1 в WO 99/05187 (1 ммоль ДБМ (дибутилмагний))/(г диоксида кремния), 0,44 ммоль ТЭОС (тетраэтилортосиликат)/(г диоксида кремния), 1 ммоль TiCl₄/(г диоксида кремния)).

45 Реакции полимеризации

Получение сополимера этилена и 1-бутена в газовой фазе

Процедуру проводят в реакторе для полимеризации в газовой фазе, в основном состоящем из вертикального цилиндра диаметром 74 см и высотой 6 м, с расположенной сверху камерой для выделения продуктов, снабженной псевдоожижающей решеткой,

расположенной в нижней части, и каналом для рециркулирования, соединяющим верхнюю часть камеры для выделения продуктов с нижней частью реактора, канал для рециркулирования снабжен циклоном, теплообменником, сепаратором, компрессором и каналами для загрузки этилена, 1-бутена, водорода и пентана. Реактор также снабжен каналом для подачи катализатора и каналом для отвода сополимера.

В реакторе находится псевдооживленный слой образующихся частиц полимера, который обладает высотой, равной 5,4 м, и через который пропускают реакционную смесь газов, обладающую скоростью подъема, равной 50 см/с, абсолютное давление и температура являются такими, как указано в приведенной ниже таблице.

Составы реакционных смесей газов представлены в таблице. В реактор загружают катализатор, который приготовлен заранее. Отдельно в реактор загружают триэтилалюминий.

При этих условиях сополимер отводят. Характеристики полимера представлены в таблице 2. Представленные результаты показывают, что при использовании катализаторов, предлагаемых в настоящем изобретении, для полимеризации в газовой фазе обеспечивается улучшенная производительность катализатора и улучшенная чувствительность по отношению к водороду.

Таблица 2

	ПЭВП**		ПЭВП		ЛПЭНП***	
Плотность (кг/м ³)	960		953		920	
ИР* _{2,16} (г/10 мин)	7,5		27		0,9	
Катализатор	С1	IC1	С1	IC1	С1	IC2
Давление (бар)	20,3	20,3	20,7	20,7	20,3	20,3
Температура (°С)	92	92	94	94	88	88
Парциальное давление этилена (бар)	8,4	8,4	7,4	7,4	8,33	8,33

	ПЭВП**		ПЭВП		ЛПЭНП***	
Выход продукта за один проход за единицу времени (кг/(м ³ ×ч))	130	130	120	120	110	110
RH2 (моль/моль)	0,59	0,55	0,8	0,712	0,17	0,11
RC4 (моль/моль)	0,009	0,01	0,065	0,054	0,35	0,349
Парциальное давление пентана (бар)	3	3,5	4	4	1,81	2,85
Производительность (г/г)	5300	10600	7000	12200	11200	18750

$$RH2 = p_{H2}/p_{C2}$$

$$RC4 = p_{C4}/p_{C2}$$

Производительность приведена в (г полимера)/(г катализатора)

*ИР = индекс расплава

**ПЭВП = полиэтилен высокой плотности

***ЛПЭНП = линейный полиэтилен низкой плотности

(57) Формула изобретения

1. Способ получения каталитической композиции для полимеризации альфа-олефинов, включающий

- на первой стадии: образование жидкого комплекса Mg-M (M обозначает титан) при отсутствии галогенсодержащего соединения по реакции по меньшей мере одного органического кислородсодержащего соединения магния по меньшей мере с одним органическим кислородсодержащим соединением титана,

5 - на второй стадии: пропитку подложки из диоксида кремния указанным жидким комплексом Mg-M, и

- на следующей стадии: осаждение указанного жидкого комплекса Mg-M на диоксид кремния с использованием галогенированного алюминийорганического соединения, где

10 - в ходе проведения реакции первой стадии количество молей добавляемого титана в пересчете на 1 моль магния находится в диапазоне от 0,06 до 4, и

- до пропитки жидким комплексом Mg-M указанная подложка из диоксида кремния обладает остаточной концентрацией поверхностных гидроксигрупп, находящейся в диапазоне от 0,6 до 2 ммоль/(г диоксида кремния).

15 2. Способ получения каталитической композиции для полимеризации альфа-олефинов, включающий

- на первой стадии: образование жидкого комплекса Mg-M (M обозначает титан) при отсутствии галогенсодержащего соединения по реакции по меньшей мере одного органического кислородсодержащего соединения магния по меньшей мере с одним органическим кислородсодержащим соединением титана, где органические

20 кислородсодержащие соединения магния содержат только связи магний-кислород-органический радикал у атома магния и исключена любая другая связь и где органические кислородсодержащие соединения титана содержат только связи титан-кислород-органический радикал у атома титана и исключена любая другая связь,

25 - на второй стадии: пропитку подложки из диоксида кремния указанным жидким комплексом Mg-M, и

- на следующей стадии: осаждение указанного жидкого комплекса Mg-M на диоксид кремния с использованием галогенированного алюминийорганического соединения, где

30 - в ходе проведения реакции первой стадии количество молей добавляемого титана в пересчете на 1 моль магния находится в диапазоне от 0,06 до 4, и

- до пропитки жидким комплексом Mg-M указанная подложка из диоксида кремния обладает остаточной концентрацией поверхностных гидроксигрупп, находящейся в диапазоне от 0,6 до 2 ммоль/(г диоксида кремния).

35 3. Способ по п. 1 или 2, в котором до пропитки жидким комплексом Mg-M подложка из диоксида кремния обладает остаточной концентрацией поверхностных гидроксигрупп, находящейся в диапазоне от 1 до 1,6 ммоль/(г диоксида кремния).

4. Способ по п. 1 или 2, в котором пропитку комплексом (вторая стадия) проводят с использованием диоксида кремния, который подвергали термической обработке при

40 температуре не ниже 200°C в течение до 24 ч.

5. Способ по п. 4, в котором пропитку комплексом (вторая стадия) проводят с использованием диоксида кремния, который подвергали термической обработке при температуре, равной от 200 до 400°C, в течение примерно от 2 до 20 ч.

6. Способ по п. 5, в котором пропитку комплексом (вторая стадия) проводят с

45 использованием диоксида кремния, который подвергали термической обработке при температуре, равной от 250 до 350°C, в течение от 4 до 10 ч.

7. Способ по п. 1 или 2, в котором органическим кислородсодержащим соединением магния является диалкоксид магния.

8. Способ по п. 7, в котором органическим кислородсодержащим соединением магния является диэтоксид магния.

9. Способ по п. 1 или 2, в котором органическим кислородсодержащим соединением титана является тетраалкоксид титана.

5 10. Способ по п. 9, в котором алкоксидом является бутоксид.

11. Способ по п. 1 или 2, в котором в ходе проведения стадии пропитки количество жидкого комплекса для пропитки неорганической подложки выбирают таким образом, что пропитанная подложка из диоксида кремния содержит

10 - магний, содержание которого находится в диапазоне от 1 до 2 ммоль магния в пересчете на 1 г подложки из диоксида кремния, и

- титан, содержание которого находится в диапазоне от 2 до 4 ммоль титана в пересчете на 1 г подложки из диоксида кремния.

12. Способ по п. 1 или 2, в котором галогенированное алюминийорганическое соединение, используемое на стадии осаждения, выбрано из числа
15 алюминийорганических соединений, описываемых общей формулой AlR_nX_{3-n} , в которой R обозначает углеводородсодержащий радикал, содержащий до 20 атомов углерода, X обозначает галоген и n меньше или равно 2.

13. Способ по п. 12, в котором радикал R содержит до 6 атомов углерода.

14. Способ по п. 12, в котором галогенированное алюминийорганическое соединение
20 выбрано из группы, включающей этилдихлорид алюминия $[Al(C_2H_5)Cl_2]$, этилсесквихлорид алюминия $[Al_2(C_2H_5)_3Cl_3]$, диэтилалюминийхлорид $[Al(C_2H_5)_2Cl]$ или их смесь.

15. Способ по п. 14, в котором галогенированное алюминийорганическое соединение
25 выбрано из группы, включающей этилдихлорид алюминия или изобутилдихлорид алюминия.

16. Способ по п. 1 или 2, в котором в ходе проведения стадии осаждения количество молей добавляемого алюминия

30 - в пересчете на 1 моль используемого магния находится в диапазоне от 1 до 12, и

- в пересчете на 1 моль используемого титана находится в диапазоне от 0,5 до 6.

17. Каталитическая композиция на подложке из диоксида кремния, которая применима для полимеризации олефинов, указанная композиция отличается тем, что

- содержание SiO_2 составляет не более 70 мас. %;

35 - содержание титана (M) находится в диапазоне от 2,5 до 9,1 мас. %;

- содержание магния находится в диапазоне от 0,5 до 3,3 мас. %;

- содержание алюминия находится в диапазоне от 0,3 до 5 мас. % и

- содержание хлора находится в диапазоне от 5 до 30 мас. %;

и где

40 - до добавления каталитически активных ингредиентов указанная подложка из диоксида кремния обладает остаточной концентрацией поверхностных гидроксигрупп, находящейся в диапазоне от 0,6 до 2 ммоль/(г диоксида кремния), и

- отношение количества молей титана (M) к количеству молей магния находится в диапазоне от 0,3 до 2,5,

45 где указанную композицию можно получить способом получения по п. 1 или 2.

18. Каталитическая композиция, которая применима для полимеризации олефинов, отличающаяся тем, что

- содержание SiO_2 составляет не более 70 мас. %;

- содержание титана (М) находится в диапазоне от 2,5 до 9,1 мас. %;
- содержание магния находится в диапазоне от 0,5 до 3,3 мас. %;
- содержание алюминия находится в диапазоне от 0,3 до 5 мас. % и
- содержание хлора находится в диапазоне от 5 до 30 мас. %;

5 где указанную композицию можно получить способом получения по п. 1 или 2.

19. Каталитическая композиция по п. 17 или 18, где содержание диоксида кремния в каталитической композиции составляет более 40 мас. %.

20. Каталитическая композиция по п. 19, где содержание диоксида кремния в каталитической композиции составляет более 50 мас. %.

10 21. Применение каталитической композиции по п. 17 или 18 вместе с сокатализатором в способе полимеризации олефинов в суспензии в непрерывном режиме или в газовой фазе в непрерывном режиме, где сокатализатор выбран из числа металлоорганических соединений, содержащих металл групп 1, 2, 12, 13 и 14.

15 22. Применение по п. 21, в котором сокатализатором является одно или большее количество триалкилалюминиевых соединений.

23. Способ (со)полимеризации олефинов в газовой фазе в присутствии указанной каталитической композиции по п. 17, обладающей следующими характеристиками:

- содержание SiO₂ составляет не более 70 мас. %;
- содержание титана (М) находится в диапазоне от 2,5 до 9,1 мас. %;
- 20 - содержание магния находится в диапазоне от 0,5 до 3,3 мас. %;
- содержание алюминия находится в диапазоне от 0,3 до 5 мас. % и
- содержание хлора находится в диапазоне от 5 до 30 мас. %;

где

25 - до добавления каталитически активных ингредиентов указанная подложка из диоксида кремния обладает остаточной концентрацией поверхностных гидроксигрупп, находящейся в диапазоне от 0,6 до 2 ммоль/(г диоксида кремния), и

- отношение количества молей титана (М) к количеству молей магния находится в диапазоне от 0,3 до 2,5, и где производительность равна более 10000 г полимера в пересчете на 1 г катализатора, выход продукта за один проход за единицу времени

30 равен более 100 кг/(м³ × ч) и парциальное давление углеводорода, конденсирующегося при условиях проведения реакции, равно более 2 бар.

35

40

45