



ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К ПАТЕНТУ

- (21) 3338297/23-04
(22) 28.06.81
(31) 163959
(32) 30.06.80
(33) US
(46) 07.03.87. Бюл. № 9
(71) Юнион Карбид Корпорейшн (US)
(72) Кюу Хи Ли и Гари Стэнли Киелос-
зик (US)
(53) 66.097.3(088.8)
(56) Патент СССР № 1055320,
кл. В 01 J 31/38, 1979.

Европейский патент № 4647,
кл. С 08 F 10,02, опублик. 1979.
(54) КАТАЛИТИЧЕСКАЯ КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ
СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА С БУТЕНОМ-1
(57) Изобретение относится к катали-
тической химии, в частности к ката-
литической композиции (КТК) для со-
полимеризации этилена с бутеном-1 и
получения сополимера, обладающего вы-
сокими механическими и оптическими
свойствами. Для повышения качества
сополимера в КТК предусматривается
использование кремнезема с определен-
ным распределением частиц по размерам

и другого соотношения алюминия и ти-
тана. Состав КТК на основе титана,
магния, хлора, тетрагидрофурана (ЕД),
пористого кремнезема и три-н-гексил-
алюминия имеет общую формулу $TiMg_{3,6}Cl_{10}$
(ЕД)₆. Используемый кремнезем имеет
распределение частиц по размерам от
2 до 44 мкм и средний размер частиц
22-35 мкм, причем на 1 мас.ч. компо-
зиции указанной формулы используют
3,8 мас.ч. кремнезема при молярном
отношении Al/Ti, равном 5. Приготов-
ление КТК ведут нагреванием смеси
 $MgCl_2$ (безводного) в тетрагидрофура-
не, к которой постепенно прикапывают
 $TiCl_4$. Температура нагрева - до 60°C,
время 0,5 ч. Далее обезвоженный крем-
незем (при 600-800°C) обрабатывают
1-8 мас.% $Al(C_2H_5)_3$ и добавляют к
указанному выше раствору. После вы-
сушивания в токе азота при 60-80°C
получают легкосыпучий порошок, име-
ющий такой же размер частиц, как крем-
незем. Свойства сополимера, получен-
ного в присутствии нового КТК, лучше
свойств известного. 6 табл.

Изобретение относится к каталитической композиции для сополимеризации этилена с бутеном-1 с получением этиленового сополимера, используемого в виде пленки, обладающей высокими механическими и оптическими свойствами.

Цель изобретения - улучшение свойств сополимера за счет содержания кремнезема, имеющего определенное распределение частиц по размерам, за счет определенного соотношения композиции предшествующего вещества и кремнезема и молярного отношения алюминия к титану.

Приготовление каталитической композиции.

В колбу емкостью 12 л, для приготовления предшествующего вещества, оборудованную механической мешалкой помещают 41,8 г (0,439 моль) безводного хлористого магния и 2,5 л тетрагидрофурана (ТГФ). К этой смеси по каплям добавляют 27,7 г (0,146 моль) $TiCl_4$ в течение 1/2 ч. Для полного растворения материала смесь нагревают до 60°C в течение 1/2 ч.

Композиция предшествующего вещества может быть выделена из раствора путем кристаллизации или осаждения. На этой стадии она может быть проанализирована на содержание магния и титана, поскольку некоторая часть соединений магния и/или титана может быть утеряна в процессе выделения композиции предшествующего вещества. Количество электронодонорного соединения определяют хроматографическим методом.

500 г кремнеземного носителя, обезвоженного при 600 - 800°C и обработанного 1-8 мас.% триэтилалюминия, добавляют к указанному раствору и перемешивают в течение 1/4 ч. Смесь высушивают в потоке азота при 60-80°C приблизительно в течение 3-5 ч, для того, чтобы получить сухой легкотекучий порошок, который имеет средний размер частиц, равный размеру частиц кремнезема. Композиция полученного предшествующего вещества имеет состав: $TiMg_{3,0}Si_{1,0}$ (ТГФ)₆₋₈.

Приготовление пропитанного предшественника из предварительно полученной композиции предшествующего вещества.

В колбе емкостью 12 л оборудованной механической мешалкой растворяют

130 г предшествующей композиции в 2,5 л сухого ТГФ. Раствор может быть нагрет до 60°C для того, чтобы облегчить растворение. 500 г кремнеземного носителя, дегидратированного при 600-800°C и обработанного 1-8 мас.% триэтилалюминия, добавляют к раствору и смесь перемешивают в течение 1/4 ч. Смесь высушивают в потоке азота при 60-80°C приблизительно в течение 3-5 ч для того, чтобы получить сухой легкотекучий порошок, который имеет размер частиц, равный размеру частиц кремнезема.

Активацию проводят по следующей методике.

В емкость для смешения добавляют требуемые количества пропитанной композиции предшествующего вещества и соединения активатора в сочетании с достаточным количеством разбавителя - безводного алифатического углеводорода, например как изопентана, для того, чтобы получить суспензионную систему.

Соединение активатора и предшествующего вещества используют в таких количествах, чтобы получить частично активированную композицию предшествующего вещества, в котором отношение Al/Ti равно 5.

Затем содержимое суспензионной системы тщательно перемешивают при комнатной температуре и атмосферном давлении приблизительно в течение 1/4 - 1/2 ч. Образовавшуюся суспензию высушивают в токе сухого инертного газа, например азота или аргона, при атмосферном давлении и температуре приблизительно 65±10°C, для того, чтобы удалить углеводородный разбавитель. Процесс продолжают около 3-5 ч. Полученный катализатор существует в виде частично активированной композиции предшествующего вещества, которая пропитывает поры кремнезема. Этот материал представляет собой легкотекучий гранулированный материал, который имеет размер и форму частиц кремнезема. Он не пирофорен, если содержание алкилалюминия не превышает 10 мас.%, и хранится в атмосфере сухого инертного газа, например азота или аргона, до последующего применения.

Когда в реактор полимеризации поступает дополнительный активатор с целью завершения активации компози-

ции предшествующего вещества, его подают в реактор в виде разбавленного раствора в углеводородном растворителе, например изопентане. Эти разбавленные растворы содержат приблизительно 2-30 мас.% соединения активатора.

Соединение активатора добавляют в реактор полимеризации для того, чтобы поддерживать отношение Al/Ti в реакторе на уровне приблизительно от $>10:1$ до $400:1$, предпочтительно $15:1-60:1$.

Сополимеризацию этилена с бутеном-1 проводят следующим образом.

Примеры 1-6.

В каждом из примеров 1-6 используемый катализатор образуется для того, чтобы получить пропитанный кремнеземный катализатор, содержащий на 1 мас.ч. композиции предшествующего вещества 3,8 мас.ч. кремнезема. Используемый в примере 1 кремнезем представляет собой непросеянный кремнезем MSID, сорт 952.

Кремнезем в примере 2 представляет собой крупную фракцию кремнезема "Дэвисон MSID, сорт 952", которая после фракционирования удерживается на ситах размером 60, 80 и 120 меш. (по стандартам США).

В примере 3 применяют мелкую фракцию кремнезема "Дэвисон MSID, сорт 952", которая проходит через сито размером 230 меш. В примерах 4-6 используют непросеянный кремнезем фирмы "Кросфилд Компани Лтд., сорт EP-10" фирмы Акцо Хеми Лтд, сорт "Кетджен F-7" и "Полипор" фирмы Ю-Эс-Ай Кемикл Ко соответственно. Используемые в каждом из примеров кремнеземные носители, а также средний размер их частиц и распределение частиц по размерам для таких носителей приведены в табл. 1 наряду с содержанием титана и ТГФ в пропитанных носителях.

В каждом примере пропитанный композицией предшествующего вещества кремнезем частично активируют три-н-гексилалюминием, как описано в методике, для того, чтобы получить каталитическую композицию с молярным отношением Al/Ti , равным 5 ± 1 . Активацию композиции предшествующего вещества завершают в реакторе полимеризации с помощью раствора, содержащего 5 мас.% триэтилалюминия в изопентане; для того, чтобы получить полнос-

тью активированный катализатор в реакторе с молярным отношением Al/Ti 25-40.

Каждую реакцию полимеризации проводят в течение 48 ч при $85^\circ C$ под давлением 300 фунт/кв.дюйм (21 ати), при скорости газа приблизительно в 3-6 раз больше, чем скорость псевдоожижения (Gmf) и объемной производительности катализатора приблизительно 77-104 кг/ч/м³ в системе реактора с кипящим слоем.

В табл. 2 приведены молярные отношения бутен-1 (этилен и H_2), этилен и используемые в каждом примере величины объемной производительности катализатора (в фунт/ч/куб. фут объема слоя), а также различные свойства полимеров, полученных в этих примерах, и различные свойства образцов пленок, полученных из таких полимеров.

Примеры 7-9. В этих примерах повторяют методики примеров 1-6 при давлении 28 ати, используя в качестве носителя предшествующего соединения частицы кремнезема различных размеров.

В примере 7 используют непросеянный кремнезем Дэвисон MSID, сорт 952.

В примере 8 используют среднюю фракцию кремнезема Дэвисон MSID, сорт 952, которая проходит через стандартное сито с размером 120 меш. и удерживается на стандартных ситах 170 и 230 меш.

В примере 9 применяется мелкая фракция кремнезема Дэвисон MSID, сорт 952, которая проходит через стандартное сито 230 меш.

В табл. 3 приведены кремнеземные носители, используемые в каждом из примеров, а также средний размер частиц и распределение частиц по размеру для таких носителей, а также содержание титана и ТГФ в пропитанных носителях.

В табл. 4 приведены молярные отношения бутен-1 (этилен и водород), этилен, а также объемная производительность слоя катализатора, применяемая в каждом примере, кроме того, различные свойства полимеров, полученных в этих примерах, и различные свойства образцов пленок, полученных из таких полимеров.

Пример 10 и 11. В обоих примерах повторяют методику примеров 1-6 в большом промышленном реакторе при давлении 19 атм, применяя в качестве носителя предшествующего вещества кремнезем с различным размером частиц.

В примере 10 используют непросеянный кремнезем Дэвисон MSID, сорт 952.

В примере 11 применяется мелкая фракция кремнезема Дэвисон MSID, сорт 952, которая была выделена путем воздушной классификации. Эта выделенная фракция проходит через стандартное сито размером 230 меш.

В табл. 5 обобщены кремнеземные носители, применяемые в каждом из примеров, а также средний размер частиц и распределение частиц по размеру для таких носителей наряду с содержанием титана и ТГФ в пропитанных носителях.

В табл. 6 приведены молярные отношения бутен-1 (этилен и водород), этилен, а также величины объемной производительности катализатора, применяемые в каждом примере, кроме того, различные свойства полимеров, полученных по примерам, и различные свой-

ства образцов пленок, полученных из этих полимеров.

В табл. 1-6 по примерам 1-11 приведены различные сорта кремнезема: а - непросеянный сорт; б - круглая фракция MSID, сорт 952; с - мелкая фракция; д - непросеянный, сорт EP-10; е - непросеянный "Кеджен" F-7; ф - непросеянный "Полипор".

Ф о р м у л а и з о б р е т е н и я

Каталитическая композиция для сополимеризации этилена с бутеном-1, содержащая композицию предшествующего вещества, включающего титан, магний, хлор и тетрагидрофуран и имеющего состав: $TiMg_{3,0}Cl_{10}(ED)_6$, где ED - тетрагидрофуран, пористый кремнезем и три-н-гексилалюминий, отличающаяся тем, что, с целью улучшения свойств сополимера, каталитическая композиция содержит кремнезем, имеющий распределение частиц по размерам от 2 до 44 мкм и средний размер частиц 22 или 35 мкм, при следующем содержании компонентов: на 1 мас.ч. композиции предшествующего вещества 3,8 мас.ч. кремнезема, и при молярном отношении Al/Ti, равном 5.

Т а б л и ц а 1

| Параметры | Пример | | | | | |
|---|--------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Кремнеземный носитель | а | в | с | д | е | ф |
| Ситовой анализ, мас.%, при размере сита, меш. (мкм) | | | | | | |
| 60 (297) | 0 | | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 80 (177) | 5,0 | 100 | 0 | 8,4 | 12,0 | 9,7 |
| 120 (125) | 5,5 | | 0 | 27,0 | 16,0 | 23,0 |
| 170 (88) | 20,0 | 0 | 0 | 41,8 | 31,0 | 39,1 |
| 230 (63) | 34,5 | 0 | 0 | 18,4 | 21,0 | 17,1 |
| 325 (44) | 17,5 | 0 | | 4,1 | 11,0 | 6,4 |
| отсев 2 мкм | 17,5 | 0 | 100 | 0,3 | 9,0 | 4,7 |
| Средний размер частиц, мкм | 81 | 180 | 35 | 115 | 105 | 114 |
| Пропитанный носитель, ммоль/г | 0,234 | 0,242 | 0,236 | 0,234 | 0,242 | 0,221 |
| ТГФ, мас.% | 12,94 | 9,93 | 9,14 | 11,22 | 10,07 | 10,86 |

| Характеристика | Пример | | | | | |
|---|--------|--------|--------|------------|------------|------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Рабочие условия | | | | | | |
| молярное отношение C_4/C_2 | 0,382 | 0,365 | 0,356 | 0,347 | 0,352 | 0,344 |
| H_2/C_2 | 0,171 | 0,159 | 0,177 | 0,183 | 0,181 | 0,170 |
| объемная производи- тельность катализа- тора; кг/ч/м ³ объ- ема псевдоожженного слоя | 104 | 95 | 85 | 77 | 80 | 80 |
| Свойства полимера | | | | | | |
| индекс расплава по- лимера | 2,15 | 1,5 | 1,90 | 2,68 | 2,60 | 1,95 |
| показатель текучести расплава | 25,7 | 27,2 | 24,5 | 28,5 | 24,3 | 26,1 |
| плотность, г/см ³ | 0,9212 | 0,9215 | 0,9229 | 0,9214 | 0,9223 | 0,9214 |
| T_i , ч/млн | 7 | 6 | 3 | 5 | 2 | 3 |
| зола, % | 0,05 | 0,05 | 0,019 | 0,043 | - | 0,011 |
| Гранулометрические свой- ства | | | | | | |
| насыпная плотность, кг/м ³ | 336 | 344 | 402 | 268 | 276 | 392 |
| ситовой анализ, мас. % | | | | | | |
| размер отверстий сита, меш. (мкм) | | | | | | |
| 10 (2000) | 7,1 | 9,7 | 0,6 | 37,8 | 32,7 | 6,5 |
| 18 (1000) | 45,6 | 54,0 | 7,2 | 48,0 | 48,7 | 49,9 |
| 35 (500) | 40,2 | 32,9 | 55,1 | 12,1 | 17,4 | 39,1 |
| 60 (250) | 6,7 | 3,4 | 34,7 | 1,5 | 1,2 | 4,5 |
| 120 (125) | 0,4 | 0 | 2,2 | 0,6 | 0 | 0 |
| 200 (74) | 0 | 0 | 0,2 | 0 | 0 | 0 |
| поддон | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| средний размер частиц, мкм | 1150 | 1278 | 632 | 1862 | 1735 | 1168 |
| Свойства пленки | | | | | | |
| оценка вида пленки | -30 | -30 | +10 | -25 -30 | -30 -40 | -10 -20 |

Т а б л и ц а 3

| Параметры | Пример | | |
|--|--------|-------|-------|
| | 7 | 8 | 9 |
| Кремнеземный носитель Ситовой анализ, мас.%, при размере сита, меш. (мкм) | а | в | с |
| 60 (297) | 0 | 0 | 0 |
| 80 (177) | 5,0 | 0 | 0 |
| 120 (125) | 5,5 | 0 | 0 |
| 170 (88) | 20,0 | | |
| 230 (63) | 34,5 | 100 | 0 |
| 325 (44) | 17,5 | 0 | |
| отсев 2 мкм | 17,5 | 0 | 100 |
| Средний размер частиц, мкм | 81 | 86 | 35 |
| Пропитанный носитель, ммоль/г | 0,235 | 0,231 | 0,230 |
| ТГФ, мас.% | 11,18 | 9,00 | 9,56 |

Т а б л и ц а 4

| Характеристика | Пример | | |
|---|--------|-------|-------|
| | 7 | 8 | 9 |
| Рабочие условия | | | |
| молярное отношение | | | |
| C_4/C_2 | 0,352 | 0,366 | 0,353 |
| H_2/C_2 | 0,169 | 0,166 | 0,154 |
| объемная производи- тельность катализатора, кг/ч/м ³ объема псевдо- ожигенного слоя | 101 | 95 | 101 |
| Свойства полимера | | | |
| индекс расплава | 2,0 | 2,50 | 2,40 |
| показатель текучести | | | |

| Характеристика | Пример | | |
|------------------------------|--------|--------|--------|
| | 7 | 8 | 9 |
| расплава | 24,3 | 25,2 | 2,40 |
| плотность, г/см ³ | 0,9223 | 0,9216 | 0,9221 |
| Ti, ч/млн | 2 | 5 | 3 |
| зола, % | 0,026 | 0,068 | 0,04 |

Гранулометрические свойства

| | | | |
|---------------------------------------|------|------|------|
| насыпная плотность, кг/м ³ | 364 | 329 | 416 |
| ситовой анализ, мас. % | | | |
| размер отверстия сита, меш. (мкм) | | | |
| 10 (2000) | 15,5 | 0,4 | 0 |
| 18 (1000) | 52,9 | 27,4 | 7,9 |
| 35 (500) | 28,7 | 55,5 | 54,1 |
| 60 (250) | 2,9 | 16,2 | 36,4 |
| 120 (125) | 0 | 0,5 | 1,6 |
| 200 (74) | 0 | 0 | 0 |
| поддон | 0 | 0 | 0 |
| средний размер частиц, мкм | 1392 | 846 | 622 |

Свойства пленки

| | | | |
|--------------------|-----|-----|-----|
| оценка вида пленки | -10 | -20 | +25 |
|--------------------|-----|-----|-----|

Т а б л и ц а 5

| Параметры | Пример | |
|-------------------------------|--------|-------|
| | 10 | 11 |
| Кремнеземный носитель | а | в |
| Размер сита, меш. (мкм) | | |
| 60 (297) | 0 | 0 |
| 80 (177) | 5,0 | 0 |
| 120 (125) | 5,5 | 0 |
| 170 (88) | 20,0 | 0 |
| 230 (63) | 35,5 | 0 |
| 325 (44) | 17,5 | 100 |
| отсев 2 мкм | 17,5 | 100 |
| Средний размер частиц, мкм | | |
| Пропитанный носитель, ммоль/г | 0,215 | 0,217 |
| ТГФ, мас.% | 10,0 | 9,6 |

Т а б л и ц а 6

| Характеристика | Пример | |
|--|--------|------|
| | 10 | 11 |
| Рабочие условия | | |
| молярное отношение | | |
| C_4/C_2 | 0,47 | 0,48 |
| H_2/C_2 | 0,18 | 0,18 |
| объемная производительность катализатора, кг/ч/м ³ объема | | |

Продолжение табл. 6

| Характеристика | Пример | |
|--|--------|-------|
| | 10 | 11 |
| 5 псевдооживленного слоя | 96 | 96 |
| 10 Свойства полимера | | |
| индекс расплава | 1,7 | 2,2 |
| 15 показатель текучести расплава | 26,5 | 26,0 |
| плотность, г/см ³ | 0,920 | 0,920 |
| 20 Ti, ч/млн | 3 | 2 |
| зола, % | 0,031 | 0,020 |
| 25 Гранулометрические свойства | | |
| насыпная плотность, кг/м ³ | 408 | 424 |
| 30 ситовой анализ, мас.%, при размере сита, меш. (мкм) | | |
| 35 10 (2000) | 4,0 | 3,2 |
| 18 (1000) | 36,1 | 8,4 |
| 35 (500) | 36,4 | 24,4 |
| 40 60 (250) | 17,0 | 20,9 |
| 120 (125) | 6,0 | 2,6 |
| 45 200 (74) | 0,5 | 2,6 |
| поддон | 0 | 0,1 |
| 50 средний размер частиц, мкм | 963 | 572 |
| Свойства пленки | | |
| оценка вида пленки | 0 | +40 |
| 55 | | |

ВНИИПИ Заказ 629/63

Тираж 511

Подписное

Произв.-полигр. пр-тие, г. Ужгород, ул. Проектная, 4