



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2009110764/04, 03.08.2007

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
03.08.2007

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
25.08.2006 EP 06119571.5

(43) Дата публикации заявки: 27.09.2010 Бюл. № 27

(45) Опубликовано: 27.04.2012 Бюл. № 12

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: WO 00/47638 A2, 17.08.2000. EP 1671697
A1, 21.06.2006. SU 1080731 A3, 15.03.1984. RU
2258712 C2, 20.08.2005. RU 2247602 C2,
10.03.2005. US 4158571 A, 19.06.1979.

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 25.03.2009

(86) Заявка РСТ:
EP 2007/058087 (03.08.2007)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2008/022900 (28.02.2008)

Адрес для переписки:

129090, Москва, ул.Б.Спаская, 25, стр.3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры", пат.пов. Е.Е.Назиной

(72) Автор(ы):

**ПЕДРИАЛИ Лорелла (ИТ),
ФЛАММИНИ Роберто (ИТ),
БЕНЕТТИ Деренцио (ИТ),
ФАИТ Анна (ИТ),
ПАТРОНЧИНИ Джованни (ИТ)**

(73) Патентообладатель(и):

**БАЗЕЛЛЬ ПОЛИОЛЕФИН ИТАЛИЯ
С.Р.Л. (ИТ)**

(54) ПОЛУЧЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ПАСТЫ ДЛЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ

(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к способу получения каталитической композиции в форме частиц катализатора диспергированных в полужидкой матрице. Описан способ получения каталитической композиции для полимеризации олефинов в форме дисперсии частиц катализатора в полужидкой матрице, отличающийся тем, что он содержит стадии, где: а) образуют суспензию частиц катализатора в масле путем загрузки при непрерывном перемешивании порошка сухого катализатора в бак, содержащий указанное

масло, причем скорость загрузки порошка катализатора на м² поверхности раздела масла меньше чем 800 кг/ч·м²;

б) добавляют при перемешивании расплавленный загуститель, имеющий точку плавления в диапазоне от 30 до 70°С, поддерживая суспензию катализатора в масле при температуре такой, что указанный загуститель затвердевает при контакте с указанной суспензией, причем указанное масло имеет динамическую вязкость при 100°С в диапазоне от 1 до 12 сантипуаз (сП), а указанные частицы катализатора, введенные в

бак на стадии а), представляют собой каталитические компоненты Циглера-Натта на основе галогенида титана, нанесенного на галогенид магния. Также описан способ полимеризации олефинов, осуществляемый в присутствии твердого катализатора полимеризации, в котором указанный твердый катализатор полимеризации обрабатывают и переносят в реактор полимеризации с помощью следующих стадий, где: а) образуют суспензию частиц катализатора в масле путем загрузки при непрерывном перемешивании порошка сухого катализатора в бак, содержащий указанное масло, причем скорость загрузки порошка катализатора на м² поверхности раздела масла составляет меньше 800 кг/ч·м²; б) добавляют при перемешивании расплавленный загуститель, имеющий точку плавления в диапазоне от 30°C до 70°C, поддерживая суспензию катализатора в масле при такой температуре, что указанный загуститель затвердевает при контакте с

указанной суспензией; с) приводят в контакт каталитическую пасту, поступающую со стадии б), с алюминийорганическим соединением в присутствии инертного углеводорода, возможно электроно-донорного соединения, при температуре от 5°C до 30°C; д) полимеризуют один или несколько α-олефинов с формулой $\text{CH}_2=\text{CHR}$, где R обозначает водород или углеводородный радикал, имеющий 1-12 атомов углерода, в одном или нескольких реакторах полимеризации в присутствии катализатора, поступающего со стадии с), причем указанное масло имеет динамическую вязкость при 100°C в диапазоне от 1 до 12 сантипуаз (сП), а указанные частицы катализатора, введенные в бак на стадии а), представляют собой каталитические компоненты Циглера-Натта на основе галогенида титана, нанесенного на галогенид магния. Технический результат - сохранение морфологии каталитических частиц. 2 н. и 15 з.п., 2 табл., 1 ил., 6 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

C08F 110/00 (2006.01)*C08F 4/649* (2006.01)*C08F 4/642* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2009110764/04, 03.08.2007**(24) Effective date for property rights:
03.08.2007

Priority:

(30) Convention priority:
25.08.2006 EP 06119571.5(43) Application published: **27.09.2010 Bull. 27**(45) Date of publication: **27.04.2012 Bull. 12**(85) Commencement of national phase: **25.03.2009**(86) PCT application:
EP 2007/058087 (03.08.2007)(87) PCT publication:
WO 2008/022900 (28.02.2008)

Mail address:

**129090, Moskva, ul.B.Spaskaja, 25, str.3, OOO
"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery",
pat.pov. E.E.Nazinoj**

(72) Inventor(s):

**PEDRIALI Lorella (IT),
FLAMMINI Roberto (IT),
BENETTI Derentsio (IT),
FAIT Anna (IT),
PATRONCHINI Dzhovanni (IT)**

(73) Proprietor(s):

BAZELL' POLIOLEFIN ITALIJa S.R.L. (IT)**(54) PREPARATION OF CATALYST PASTE FOR OLEFIN POLYMERISATION**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: present invention relates to a method of producing a catalyst composition in form of catalyst particles dispersed in a semi-liquid matrix. Described is a method of producing a catalyst composition for polymerisation of olefins in form of a dispersion of catalyst particles in a semi-liquid matrix, characterised by that said method comprises steps for: forming a suspension of catalyst particles in oil by loading, while stirring continuously, dry catalyst powder into a tank containing said oil, wherein the rate of loading the catalyst powder per metre of the oil boundary surface is less than 800 kg/h*m²; adding, while stirring, molten thickener having melting point ranging from 30 to 70°C, while holding the catalyst suspension in oil at such a temperature that said thickener solidifies upon contact with said suspension, wherein said oil has

dynamic viscosity at 100°C ranging from 1 to 12 cP, and said catalyst particles fed into the tank at step a) are Ziegler-Natta catalyst components based on a titanium halide deposited on a magnesium halide. Described also is an olefin polymerisation method, which is realised in the presence of a solid polymerisation catalyst, wherein said solid polymerisation catalyst is treated and transferred into a polymerisation reactor through the following steps for: a) forming a suspension of catalyst particles in oil by loading, while stirring continuously, dry catalyst powder into a tank containing said oil, wherein the rate of loading the catalyst powder per m² of the oil boundary surface is less than 800 kg/h*m²; b) adding, while stirring, molten thickener having melting point ranging from 30°C to 70°C, while holding the catalyst suspension in oil at such a temperature that said thickener solidifies upon contact with said suspension; c) the

catalyst paste from step b) is brought into contact with an organoaluminium compound in the presence of an inert hydrocarbon, possibly an electron-donor compound, at temperature from 5°C to 30°C; d) polymerisation of one or more α -olefins of formula $\text{CH}_2=\text{CHR}$, where R denotes hydrogen or a hydrocarbon radical having 1-12 carbon atoms, in one or more polymerisation reactors in the presence of

the catalyst from step c), wherein said oil has dynamic viscosity at 100°C ranging from 1 to 12 cP, and said catalyst particles which are fed into the tank at step a) are Ziegler-Natta catalyst components based on a titanium halide deposited on a magnesium halide.

EFFECT: preserving morphology of catalyst particles.

17 cl, 2 tbl, 1 dwg, 6 ex

R U 2 4 4 8 9 8 5 C 2

R U 2 4 4 8 9 8 5 C 2

Настоящее изобретение касается способа получения каталитической композиции в форме каталитических частиц, диспергированных в полужидкой матрице, причем данная каталитическая композиция пригодна для переноса и подачи в реактор для полимеризации олефинов.

Настоящее изобретение также касается способа полимеризации олефинов, осуществляемой в присутствии катализатора полимеризации, содержащего твердый каталитический компонент, диспергированный в полужидкой матрице.

В данной области техники широко известно, что каталитические компоненты типа Циглера/Натта, содержащие соединение титана, нанесенное на хлорид магния, демонстрируют высокую активность в полимеризации олефинов. Эти каталитические компоненты действительно наиболее широко применяются в полимеризации таких олефинов, как этилен, пропилен и т.д., и получают в виде порошка путем реакции соединения титана, содержащего, по меньшей мере, одну титан-галогеновую связь, с твердым носителем, содержащим галогенид магния.

В непрерывном способе полимеризации олефинов остро ощущается необходимость непрерывной подачи частиц катализатора при постоянной скорости потока в реактор полимеризации. Кроме того, твердые каталитические компоненты необходимо переносить в реактор полимеризации без существенной модификации их морфологии и других таких физических свойств, как пористость, площадь поверхности и т.д., также пытаясь достичь их однородного распределения внутри газовой или жидкой среды, используемой в качестве носителя.

Способ переноса частиц твердого катализатора в аппарат полимеризации состоит из образования суспензии каталитических частиц в жидком углеводороде и последующего нагнетания полученной суспензии в герметичную реакционную систему. Однако этот способ не позволяет точно дозировать частицы катализатора в аппарате полимеризации и, кроме того, он может вызывать разрушение некоторых каталитических частиц либо во время перемешивания суспензии, либо во время последующего нагнетания. Разрушение катализатора с последующим образованием частиц меньшего размера (мелочь) является особенно вредным, так как частицы катализатора должны иметь заданную морфологию, которая строго коррелирует с морфологией целевого получаемого полимера.

Чтобы облегчить его дозировку и перенос, порошок катализатора может объединяться с воском, что делает возможной непрерывную подачу воскового катализатора в реактор полимеризации. В качестве примера дается ссылка на патент US 4158571 и патент US 4182817, описывающих способ подачи частиц твердого катализатора в систему реакции полимеризации. Эти патенты описывают получение полутвердой пасты, содержащей дисперсии, по меньшей мере, одного функционального материала, такого как катализатор полимеризации, равномерно диспергированного по непрерывной твердой фазе. Указанная непрерывная твердая фаза имеет реологические признаки бингхэмовской жидкости и состоит, по существу, из тесной смеси воска и жидкого углеводорода. Получение этой каталитической пасты включает первую стадию нагрева и смешения вместе требуемых пропорций расплавленного воска и жидкого углеводорода в перемешиваемом сосуде, и последующую стадию, включающую добавление мелкоизмельченного твердого катализатора к полученной выше смеси. Смесь взбалтывают с достаточной интенсивностью, чтобы равномерно диспергировать мелкоизмельченный твердый катализатор по расплаву, после чего всю композицию охлаждают до ее затвердевания. Предпочтительными восками, применяемыми в вышеописанном способе получения,

являются нефтяные парафины.

Хотя полученная композиция полезна для достижения точной дозировки и переноса диспергированного катализатора в аппарат полимеризации, способ, описанный в патенте US 4158571 и патенте US 4182817, таков, что небольшие количества воска могут легко проникать внутрь пор и на поверхность каталитических частиц: вследствие этого полученная каталитическая паста демонстрирует недостатки на последующей стадии активации алюминийорганическими соединениями, а также в случае преполимеризации ($T=20-30^{\circ}\text{C}$), так как закупоривание, даже частичное, пор и поверхности катализатора, вызванное затвердеванием воска, вызывает проблемы в достижении удовлетворительной активации каталитических центров, что ведет к низкой каталитической активности в полимеризации.

Другие недостатки связаны с получением полутвердой каталитической пасты. Например, способ, описанный в патенте US 4898847, использует парафиновый углеводород с точкой плавления $50-70^{\circ}\text{C}$ или атактический полипропилен, который осаждается на катализатор, суспензированный в углеводородном растворителе. Впоследствии согласно описанию этого патента преимущественно удаляют указанный углеводородный растворитель, например, декантацией или испарением с перемешиванием для достижения равномерного покрытия нанесенного катализатора вышеуказанным парафиновым углеводородом. Эта дополнительная стадия испарения приводит к значительному увеличению затрат способа, связанных с получением вышеуказанной каталитической композиции.

WO 00/47638 касается системы катализатора полимеризации, полученной с помощью способа, включающего первую стадию активации, где твердое соединение переходного металла контактирует с первым алюминийорганическим соединением в присутствии масла, образуя первую реакционную смесь, и вторую стадию активации, включающую в себя контактирование указанной первой реакционной смеси со вторым алюминийорганическим соединением. Согласно альтернативному варианту осуществления первая стадия активации может выполняться в присутствии масла, смешанного вместе с компонентом, выбранным из воска, жира или твердого парафина. Целью данного способа, описанного в WO 00/47638, является достижение мягкой активации твердого соединения переходного металла с помощью алюминийорганического соединения. Путем добавления некоторого количества масла на первой стадии активации достигается контролируемая реакция между твердым соединением переходного металла и первым алюминийорганическим соединением. Описание WO 00/47638 касается стадии предварительной активации компонентов катализатора в присутствии масла и воска/парафина: в этом патенте не обеспечено подходящее описание того, как сохранить морфологию катализатора в линии, соединяющей хранилище порошка катализатора и реактор полимеризации.

Было бы очень желательно преодолеть вышеуказанные недостатки, связанные со способами предшествующего уровня техники, в получении каталитической пасты, обеспечив альтернативный способ получения, способный сохранять морфологию катализатора в линии, соединяющей хранилище порошка катализатора и реактор полимеризации.

Настоящий заявитель обнаружил, что непрерывное дозирование и перенос частиц твердого катализатора в реактор полимеризации могут успешно выполняться без существенного изменения их морфологии и пористости путем внедрения частиц катализатора в подходящую полужидкую матрицу.

Следовательно, первой целью настоящего изобретения является способ получения

каталитической композиции для полимеризации олефинов в форме дисперсии частиц катализатора в полужидкой матрице, отличающийся тем, что он содержит стадии:

а) образования суспензии частиц катализатора в масле путем загрузки при непрерывном перемешивании порошка сухого катализатора в бак, содержащий указанное масло, причем скорость загрузки порошка катализатора на м^2 поверхности раздела масла меньше чем $800 \text{ кг/ч}\cdot\text{м}^2$;

б) добавления при перемешивании расплавленного загустителя, имеющего точку плавления в диапазоне от 30 до 70°C , поддерживая суспензию катализатора в масле при температуре такой, что указанный загуститель затвердевает при контакте с указанной суспензией.

Согласно данному изобретению "поверхность раздела масла" означает поверхность, отделяющую жидкую маслянистую фазу от вышеуказанной газовой фазы в баке на стадии а) при поддержании масла в неподвижных условиях. В случае обычного бака с круглым сечением поверхность раздела масла, следовательно, задается площадью круга, имеющего внутренний диаметр бака в качестве его диаметра.

Согласно способу данного изобретения бак смешения сначала заполняют маслом. Если катализатор очень чувствителен к кислороду и влаге, масло, загруженное в бак смешения, дегазируют путем хранения в инертной атмосфере и сушат в токе азота: это удаляет следы влаги и кислорода.

Порошок катализатора сохраняют внутри барабана в инертной атмосфере, и из этого барабана катализатор выгружают и заряжают в бак, содержащий масло.

Согласно предпочтительному варианту осуществления данного изобретения частицы твердого катализатора, введенные в бак, содержащий масло на стадии а), представляют собой каталитические компоненты Циглера-Натта на основе галогенида титана, предпочтительно TiCl_4 , нанесенного на галогенид магния.

Масло и загустители, используемые в настоящем изобретении, обязательно являются инертными соединениями по отношению к системе катализатора, то есть масло и загустители не могут реагировать с компонентами катализатора, такими как твердый компонент, донорные соединения и активаторы катализатора.

Порошок катализатора медленно добавляют к маслу, чтобы содействовать немедленному диспергированию катализатора в масле и, прежде всего, избежать накопления твердого катализатора на верхней поверхности масла. Было обнаружено, что высокая скорость загрузки катализатора вредит достижению приемлемой дисперсии частиц катализатора в масле, так как она вызывает агломерацию твердых частиц с образованием большого числа комков, трудно диспергируемых в масле.

Поэтому на стадии а) скорость загрузки катализатора на м^2 поверхности раздела масла поддерживают на величине меньше чем $800 \text{ кг/ч}\cdot\text{м}^2$, предпочтительно в диапазоне от 200 до $500 \text{ г/ч}\cdot\text{м}^2$.

Вышеуказанная скорость загрузки порошка катализатора может регулироваться с помощью воронкообразного отвода в днище барабана, содержащего порошок катализатора. Согласно предпочтительному варианту осуществления данного изобретения вышеуказанная скорость загрузки катализатора регулируется с помощью L-клапана, в котором скорость потока катализатора, поступающего в бак смешения стадии а), поддерживается на желаемой величине посредством регулирования потока азота.

Образование суспензии катализатора в масле (стадия а) обычно выполняют при

непрерывном перемешивании, поддерживая температуру выше 50°C, предпочтительно в диапазоне от 60°C до 90°C, в инертной атмосфере. Подача масла и катализатора на стадии а) такова, чтобы получать суспензию частиц катализатора в масле с концентрацией твердого вещества в диапазоне от 80 до 500 г/л, предпочтительно 150-350 г/л.

Интенсивность перемешивания суспензии предпочтительно является минимально необходимой, чтобы избежать осаждения порошка катализатора. Окружную скорость перемешивающего устройства обычно поддерживают на величине меньше чем 0,7 м/с, предпочтительно в диапазоне от 0,4 до 0,6 м/с.

Масло определяется как углеводород или смесь углеводородов, которая является жидкой при комнатной температуре и имеет относительно низкое давление пара. Масло, применяемое для получения суспензии катализатора на стадии а), может быть выбрано из минеральных масел, синтетических масел с условием инертности в отношении компонентов катализатора.

Предпочтительными минеральными маслами являются парафиновые белые масла и, среди них, вазелиновые масла. Белые масла являются бесцветными смесями без запаха и вкуса из насыщенных парафиновых или нафтеновых углеводородов. Эти практически химически инертные масла фактически свободны от азота, серы, кислорода и ароматических углеводородов. Подходящими белыми маслами являются OB22 AT, Winog 70, Fina Vestan A 360B и Shell Ondina 64.

Синтетические масла могут быть получены, например, путем олигомеризации децена, фракционирования продукта до, в среднем, 30 атомов углерода и последующего гидрирования.

Было обнаружено, что низкая вязкость масла способствует сохранению неизменного распределения размера частиц катализатора во время стадий а) и б) настоящего изобретения. Поэтому динамическая вязкость масла при 20°C предпочтительно составляет от 10 до 400 сП, более предпочтительно от 20 до 200 сП. Обычно подходящие масла, используемые в настоящем изобретении, имеют динамическую вязкость при 100°C от 1 до 12 сП, предпочтительно от 2 до 10 сП.

После подачи порошка катализатора в масло, смесь поддерживают при перемешивании в течение времени предпочтительно от 30 минут до 3 часов, чтобы гарантировать полное смачивание и дисперсию частиц катализатора. В случае, когда каталитические компоненты содержат большое количество летучих соединений, стадия а) может благоприятно выполняться под вакуумом.

После получения суспензию масло/катализатор предпочтительно охлаждают при температуре обычно от 2 до 25°C перед добавлением расплавленного загустителя на стадии б), причем этот компонент предварительно дегазируют путем выдерживания в инертной атмосфере для устранения следов влаги и кислорода.

Загуститель, используемый в настоящем изобретении, представляет собой твердое или полутвердое вещество при комнатной температуре, имеющее точку плавления в диапазоне от 30 до 70°C. Подходящие соединения выбирают из петролатума и восков с точкой плавления в диапазоне от 30 до 70°C.

Петролатум является природной смесью микрокристаллического воска и масла, получаемой путем фракционной дистилляции нефти в качестве побочного продукта фракции самых тяжелых смазочных масел. Полностью очищенный, он становится микрокристаллическим воском.

Предпочтительными восками, используемыми в настоящем изобретении, являются парафиновые воски, в частности вазелин (обычно также называемый "вазелиновая

смазка"). Парафиновые воски содержат C_{18} - C_{75} углеводороды, главным образом н-алканы с меньшими количествами изоалканов и циклоалканов. Вазелин имеет точку плавления от 40 до 60°C и динамическую вязкость при 50°C (расплавленная фаза) от 30 до 300 сП.

Способ данного изобретения предпочтительно использует расплавленный вазелин в качестве загустителя на стадии b). Указанный компонент подают в бак, содержащий суспензию катализатора в масле, при температуре подачи в диапазоне от 75°C до 110°C, предпочтительно от 85 до 105°C. Расплавленный загуститель медленно подают при перемешивании смеси масло/катализатор с окружной скоростью перемешивающего устройства, как указано для стадии а). Вследствие низкой температуры суспензии катализатора расплавленный загуститель затвердевает почти мгновенно в хлопьевидные частицы, которые диспергируются в масле, дополнительно смазывая всю систему. Теплоемкость суспензии достаточна, чтобы гарантировать мгновенное затвердевание загустителя во время его постепенной подачи в суспензию. Для этой цели предпочтительно охлаждать суспензию катализатора в масле во время стадии b), поддерживая ее температуру в диапазоне от 2°C до 25°C, избегая какого-либо увеличения температуры, которое затруднило бы быстрое затвердевание загустителя. В конце добавления загустителя получается полутвердая каталитическая паста, в которой не наблюдается разделения фаз (масляной фазы и твердой фазы).

Количество расплавленного загустителя, добавляемого во время стадии b), является достаточным для образования устойчивой полужидкой матрицы, в которой частицы катализатора остаются суспензированными. Массовая доля загустителя относительно полного количества масла и загустителя обычно составляет от 0,15 до 0,5 при концентрациях катализатора в каталитической пасте от 50 до 500 г/л. Предпочтительно, указанная массовая доля составляет от 0,3 до 0,4 при концентрациях катализатора от 200 до 300 г/л. Ясно, что меньшие концентрации катализатора предполагают более высокую массовую долю загустителя, так как катализатор сам действует как загуститель.

В конце добавления загустителя полужидкую каталитическую пасту дополнительно охлаждают, всегда при перемешивании, до температуры обычно ниже чем 25°C, предпочтительно от 0°C до 15°C. В этих условиях каталитическая композиция может переноситься в мерные шприцы, подходящие для обеспечения подачи катализатора в реакционную систему с точно регулируемой скоростью потока.

Способ согласно настоящему изобретению позволяет получать полужидкую каталитическую пасту со многими связанными техническими преимуществами.

Стадию а) данного изобретения выполняют при конкретных рабочих условиях, чтобы гарантировать полное смачивание частиц катализатора, включая поры частиц, так что вставка масляного слоя препятствует случайному прямому трению между частицами катализатора. Это способствует сохранению морфологических свойств каталитических частиц во время получения каталитической композиции, предотвращая нежелательное образование частиц полимера слишком малого размера (мелочь) во время последующей предварительной полимеризации и полимеризации α -олефинов.

Кроме того, добавление загустителя во время стадии b) не влияет на поверхность и поры частиц катализатора. Последние, следовательно, отделены от матрицы масло/загуститель посредством масляного слоя, который легко и быстро удаляется на последующих стадиях активации катализатора, предварительной полимеризации и полимеризации.

Другие преимущества и признаки настоящего изобретения иллюстрируются в последующем подробном описании со ссылкой на приложенный чертеж, который является типичным и не ограничивает объем данного изобретения.

Фигура 1 показывает предпочтительный вариант осуществления настоящего изобретения, где L-клапан используют, чтобы регулировать скорость подачи порошка катализатора на стадии а).

Также на фиг.1 схематично показаны устройства и линии, подходящие для передачи каталитической композиции данного изобретения в реактор полимеризации, а также стадии активации катализатора и предварительной полимеризации.

На фигуре 1 твердый каталитический компонент сохраняется в виде сухого порошка внутри барабана 1, тогда как сосуд 2 содержит масло, и сосуд 3 содержит загуститель (3).

Бак 4, оборудованный перемешивающим устройством 5, используется для получения суспензии катализатора на стадии а). Бак 4 сначала заполняют маслом, поступающим из сосуда 2 по линии 6. Затем частицы катализатора выпускаются из барабана 1 по линии 7 и поступают в L-клапан 8, который используется для регулирования скорости подачи катализатора в бак смешения 4. Скорость потока порошка катализатора, вводимого в бак смешения 4, поддерживают на желаемой величине с помощью регулирующего клапана 9, регулирующего поток азота, который поступает в L-клапан 8 по линии 10.

Когда подача порошка катализатора в бак 4 завершается, смесь поддерживают при перемешивании в течение подходящего времени, чтобы гарантировать полное смачивание и диспергирование частиц катализатора в масле. После получения суспензию масло/катализатор постепенно охлаждают, и затем расплавленный загуститель, поступающий из сосуда 3, подается в бак 4 по линии 11. Расплавленный загуститель медленно подается при постоянном перемешивании смеси масло/катализатор внутри бака 4. Вследствие низкой температуры суспензии катализатора расплавленный загуститель затвердевает почти мгновенно в хлопьевидные частицы, которые диспергируются в масле.

Когда подача загустителя завершается, получается устойчивая полутвердая каталитическая паста, в которой не наблюдается разделения фаз (масляной фазы и твердой фазы): каталитические частицы остаются суспензированными в полутвердой пасте. Каталитическую пасту затем дополнительно охлаждают, всегда при перемешивании, при подходящей температуре для переноса на последующие стадии активации катализатора и предварительной полимеризации.

Как показано на фиг.1, каталитическую пасту отводят из бака смешения 4, избегая применения выпускного клапана, например шарового клапана, но используя устройство, способное выпускать дисперсию катализатора в полутвердой матрице без грубых движений. Дозирующий шприц 12 используют для мягкого отвода каталитической пасты из бака 4 и мягкого проталкивания ее в линии 13a и 13b. Кроме того, пару дозирующих шприцов 14 и 15 применяют для обеспечения непрерывной и тонкой мерной подачи каталитической пасты на последующую стадию активации катализатора. Когда шприц 14 заполняется каталитической пастой, поступающей по линии 13a, второй шприц 15 толкает и переносит каталитическую пасту в линию 16. Аналогично, когда шприц 15 заполняется каталитической пастой, поступающей по линии 13b, первый шприц 14 толкает и переносит каталитическую пасту в линию 16 и затем в активационный сосуд 17.

Алюминийорганическое соединение в качестве активатора катализатора подается

по линии 18 в активационный сосуд 17. Также углеводородный растворитель, такой как пропан, удобно подается в активационный сосуд 17 по линии 19, возможно вместе с электронно-донорным соединением.

5 Система активированного катализатора затем выгружается из активационного сосуда 17 и подается по линии 20 в петлевой реактор, используемый для проведения предварительной полимеризации катализатора. Линия 20 соединяется с подборщиком 22 олефина, который представляет собой линию подачи олефина в петлевой реактор 21. Система преполимеризованного катализатора затем подается по
10 линии 23 в реактор полимеризации (не показан).

Как объясняется в связи с фиг.1, полужидкая каталитическая паста, полученная с помощью способа данного изобретения, является особенно подходящей для переноса и нагрева на одной или нескольких последующих стадий, чтобы иметь
15 регулируемую скорость потока системы катализатора, вводимого в реактор полимеризации.

Поэтому второй целью данного изобретения является способ полимеризации олефинов, осуществляемый в присутствии твердого катализатора полимеризации, причем данный способ отличается тем, что указанный твердый катализатор
20 полимеризации обрабатывают и переносят в реактор полимеризации с помощью следующих стадий:

а) образование суспензии частиц катализатора в масле путем загрузки при непрерывном перемешивании порошка сухого катализатора в бак, содержащий
25 указанное масло, причем скорость загрузки порошка катализатора на м^2 поверхности раздела масла составляет меньше $800 \text{ кг/ч} \cdot \text{м}^2$;

б) добавление при перемешивании расплавленного загустителя, имеющего точку плавления в диапазоне от 30°C до 70°C , поддерживая суспензию катализатора в масле при такой температуре, что указанный загуститель затвердевает при контакте с
30 указанной суспензией;

с) контактирование каталитической пасты, поступающей со стадии б), с алюминийорганическим соединением в присутствии инертного углеводорода, возможно электронно-донорного соединения, при температуре от 5°C до 30°C ;

д) полимеризация одного или нескольких α -олефинов с формулой $\text{CH}_2=\text{CHR}$, где R обозначает водород или углеводородный радикал, имеющий 1-12 атомов углерода, в
35 одном или нескольких реакторах полимеризации в присутствии катализатора, поступающего со стадии с).

Что касается катализатора полимеризации, твердый каталитический компонент на основе соединения титана, нанесенного на галогенид магния, предпочтительно
40 используют для осуществления полимеризации олефинов в настоящем изобретении.

Как показано на фиг.1, каталитическую пасту предпочтительно выпускают со стадии б) с помощью дозирующего шприца, и переносят и отмеряют в бак активации
45 стадии с) с помощью двух дозирующих шприцов, работающих последовательно.

Жидкий углеводород, который инертен к реакции полимеризации, предпочтительно C_3 - C_6 алкан, обычно подают в активационный сосуд стадии с). Указанный жидкий углеводород имеет двойную функцию удаления масляного слоя с частиц катализатора, а также переноса каталитического компонента в реактор полимеризации.

50 Активированный катализатор, отводимый со стадии с), может необязательно подвергаться предварительной полимеризации в петлевом реакторе перед подачей в реактор полимеризации стадии d).

Как объясняется, способ настоящего изобретения предполагает, что присутствие

загустителя ограничено полутвердой матрицей, которая поддерживает частицы катализатора в устойчивой дисперсии. В отличие от каталитических паст, описанных в патентах предшествующего уровня техники, данный загуститель не проникает внутрь пор и на поверхность каталитических частиц: это позволяет каталитическим частицам эффективно активироваться посредством контакта с алюминийорганическим соединением, способным достигать каталитических центров внутри пор частиц. Кроме того, каталитические частицы поступают в реакционную систему в непосредственно активной форме даже в случае осуществления преполимеризации системы катализатора, которую обычно выполняют при низкой температуре в диапазоне от 20 до 40°C.

Низкая концентрация твердого катализатора относительно мономеров и низкое количество масла и загустителя (по сравнению с катализатором) позволяют вводить только следы загустителя и масла в реактор полимеризации, причем указанные следы не вызывают какой-либо проблемы во время полимеризации олефинов. Активированный катализатор полимеризации, полученный со стадии с), является пригодным для введения в любую установку полимеризации, содержащую один или несколько реакторов жидкофазной и/или газофазной полимеризации.

Дополнительные признаки и характеристики настоящего изобретения будут видны из последующих примеров, которые не предназначены ограничивать объем данного изобретения.

ПРИМЕРЫ

Характеризация

Динамическая вязкость

ASTM D445-IP 71

Индекс плавления L (MPL)

ASTM B 1238 способ L

Определение показателя растворимости (XS)

2,50 г полимера растворяли в 250 мл о-ксилола при перемешивании при 135°C в течение 30 минут, затем раствор охлаждали до 25°C, и после 30 минут нерастворенный полимер отфильтровывали. Полученный раствор выпаривали в потоке азота, и остаток сушили и взвешивали, определяя процент растворимого полимера (%).

Распределение размера частиц (PPЧ) порошка катализатора

Анализ распределение размера частиц катализатора проводили с моделью лазерного анализатора Malvern Instrument 2600. С этим инструментом измерение распределения диаметра отдельных твердых частиц катализатора основано на принципе оптического преломления монохроматического света лазера. Область инструмента, покрываемая тремя разными линзами, составляла 1,2-564 мкм.

Анализ содержал добавление образца в потоке азота в измерительную ячейку, содержащую гексан и оборудованную мешалкой и циркуляционным насосом, имеющим скорость потока от 70 до 100 л/ч. Измерение проводили в то время, когда суспензия циркулировала. Центральный процессорный элемент анализатора позволял принимать сигналы и вычислять распределение размера частиц (PPЧ) образца на группах разного диаметра.

Распределение размера частиц (PPЧ) полимера

Разделение полиолефиновых сфер на последовательности из шести сит выполняли для определения распределения размера частиц (PPЧ), среднего диаметра частиц и количества мелочи (частицы меньше чем 500 мкм диаметром).

Получение твердого каталитического компонента

Аддукт $\text{MgCl}_2/3\text{EtOH}$ в сферической форме готовили согласно способу, описанному

в примере 2 патента US 4399054, но при скорости перемешивания 3000 об/мин вместо 10000 об/мин. Аддукт частично термически деалкоголировали при увеличении температуры от 30°C до 180°C в токе N₂ до получения мольного отношения EtOH/MgCl₂, равного 1.

В реактор с перемешиванием в атмосфере азота добавляли 625 г TiCl₄ и 25 г частично деалкоголированного аддукта. Смесь медленно нагревали до 100°C в течение 1 часа, добавляя диизобутилфталат (ДИБФ) в мольном отношении Mg/ДИБФ=8, когда температура достигала 40°C. Температуру поддерживали при 100°C в течение двух часов, суспензию декантировали, и горячую жидкость удаляли сифонированием.

Затем добавляли 550 мл TiCl₄ и суспензию нагревали до 120°C в течение 1 часа. Суспензию оставляли оседать и горячую жидкость удаляли сифонированием. Твердый остаток промывали шесть раз количествами по 200 мл безводного гексана при 60°C и три раза при комнатной температуре.

Затем твердое вещество сушили под вакуумом. Тонкоразделенный и сферический твердый каталитический компонент имел содержание Ti 2,2% по массе, пористость (Hg) 0,261 см³/г, площадь поверхности 66,5 м²/г и средний диаметр частиц 75 мкм при распределении размера частиц от 20 до 128 мкм.

Анализ распределения размера частиц катализатора показал процентное содержание частиц, имеющих средний диаметр меньше чем 32 мкм, 0,6% по массе.

Пример 1А - Получение каталитической пасты - СТАДИЯ А) -

Бак с перемешиванием с внутренним диаметром 0,8 м использовали для получения суспензии твердого катализатора в масле. Этот бак оборудовали якорной мешалкой, внешней водяной рубашкой для регулирования температуры, термометром и криостатом.

Белое масло OB22 AT, поставленное Conqord Oil и имеющее динамическую вязкость 2,0 сП при 100°C, использовали в данном примере.

75 кг этого белого масла загружали в бак с перемешиванием при комнатной температуре. Температуру масла увеличивали до достижения величины 70°C внутри бака с перемешиванием при непрерывном перемешивании со скоростью перемешивания 15 об/мин.

Затем 40 кг сухого порошка катализатора, полученного с помощью вышеописанной процедуры, загружали в бак с перемешиванием за время 20 минут. Принимая во внимание, что площадь поверхности раздела масла была приблизительно 0,5 м², скорость загрузки катализатора на м² поверхности раздела масла была равна 240 кг/м²·ч, то есть величине согласно описанию настоящего изобретения.

В конце загрузки катализатора суспензию катализатора непрерывно подвергали перемешиванию при 15 об/мин в течение 1 часа, поддерживая температуру при 70°C. Затем суспензию катализатора охлаждали до 20°C путем циркуляции охлаждающей воды во внешней рубашке бака с перемешиванием.

- СТАДИЯ В) -

32,1 кг расплавленного вазелина BF, произведенного и поставленного Conqord Oil, подавали в бак, содержащий суспензию катализатора, при температуре подачи 95°C. Добавление расплавленного вазелина выполняли из верхней части бака, поддерживая бак при перемешивании при 15 об/мин. В конце добавления расплавленного вазелина температуру каталитической пасты снижали до 10°C: при этой температуре

каталитическая паста, содержащая приблизительно 250 кг/м^3 порошка твердого катализатора, была еще достаточно текучей, чтобы выпускать ее из бака с перемешиванием с помощью дозирующего шприца.

Проводили анализ распределения размера частиц (РРЧ) порошка катализатора, суспензированного в полужидкой каталитической пасте. Для этой цели 10 г каталитической пасты, непосредственно полученной из донного спуска бака с перемешиванием, добавляли к 50 см^3 гексана и анализировали перемешанную суспензию в гексане.

Гранулометрическое распределение катализатора в каталитической пасте давало те же результаты, как были получены сразу после получения твердого каталитического компонента с процентным содержанием частиц, имеющих средний диаметр $<32 \text{ мкм}$, 0,6% по массе.

В таблице 1 суммированы основные рабочие параметры стадий А) и В).

Пример 1В - Жидкофазная полимеризация

Активация катализатора и предварительная полимеризация

Как показано на приложенной фиг.1, каталитическую пасту выгружали из бака с перемешиванием с помощью дозирующего шприца и затем непрерывно переносили с помощью двух дозирующих шприцов в активационный сосуд катализатора.

Триэтилалюминий (TEAL) в качестве сокатализатора и циклогексилметилдиметоксисилан (ЦГММС) в качестве внешнего донора вводили в активационный сосуд с массовым отношением TEAL/(твердый катализатор), равным 10,5, и массовым отношением TEAL/ЦГММС, равным 25. Пропан в качестве разбавителя также подавали в сосуд 17 активации. Пропан также имел функцию способствовать удалению масляного слоя из частиц катализатора, позволяя сокатализатору проникать внутрь пор и достигать каталитических центров.

Вышеуказанные компоненты предварительно контактировали в сосуде активации при температуре 10°C в течение 20 минут.

Активированный катализатор, выпускаемый из активационного сосуда, непрерывно подавали в петлевой реактор преполимеризации вместе с жидким пропиленом. Преполимеризацию в петлевом реакторе выполняли при температуре 20°C и времени пребывания 10 минут. Выход преполимеризации составлял приблизительно 150 г на грамм твердого компонента катализатора.

- Полимеризация -

Преполимеризованный катализатор выгружали из петлевого преполимеризатора и непрерывно подавали в жидкостный петлевой реактор для получения полипропилена.

Пропилен полимеризовали в петлевом реакторе, используя H_2 в качестве регулятора молекулярной массы. Никакого сомономера не подавали в этот реактор. Подхваченный пропилен и водород в качестве регулятора молекулярной массы непрерывно подавали в петлевой реактор. Полимеризацию пропилена проводили при температуре 70°C и давлении 3,4 МПа.

Суспензию полипропилена в пропилене непрерывно выпускали из петлевого реактора и подвергали нагреву в трубе с рубашкой до температуры 85°C перед входом в испарительный барабан, где выполняли испарение мономера и выделение полимера из суспензии.

Пробег катализатора составлял 40 кг полимера на г катализатора, и полученный полипропилен имел индекс плавления $\text{MIL } 66 \text{ г/10'}$, как указано в таблице 2.

Образец полученного полимера сушили при 70°C в токе азота в течение 3 часов и затем подвергали РРЧ анализу: получали сферические частицы полипропилена со

средним диаметром от 0,1 мм до 4 мм и количеством мелочи (диаметр <0,5 мм) 0,4% по массе.

**Пример 2А - Получение каталитической пасты
- СТАДИЯ А) -**

Белое масло Winog 70 (поставщик Tudapetrol), имеющее динамическую вязкость 8,5 сП при 100°C, использовали в данном примере.

Тот же бак с перемешиванием из примера 1А использовали для получения каталитической пасты согласно способу данного изобретения. 165,7 кг белого масла Winog 70 загружали в бак с перемешиванием при комнатной температуре. Температуру масла увеличивали до достижения величины 70°C внутри бака с перемешиванием при непрерывном перемешивании со скоростью перемешивания 15 об/мин.

Затем 85 кг сухого порошка катализатора загружали в бак с перемешиванием в течение 20 минут. Принимая во внимание, что площадь поверхности раздела масла была приблизительно 0,5 м², скорость загрузки катализатора на м² поверхности раздела масла была равна 510 кг/м²·ч, то есть величине согласно описанию настоящего изобретения.

В конце загрузки катализатора суспензию катализатора непрерывно подвергали перемешиванию при 15 об/мин в течение 1,5 часов, поддерживая температуру при 70°C. Затем суспензию катализатора охлаждали до 20°C путем циркуляции охлаждающей воды во внешней рубашке бака с перемешиванием.

- СТАДИЯ В) -

71 кг расплавленного вазелина Pioneer 17122 (поставщик Tudapetrol) подавали в бак, содержащий суспензию катализатора, при температуре подачи 90°C. Добавление расплавленного вазелина выполняли из верхней части бака, поддерживая бак при перемешивании при 15 об/мин. В конце добавления расплавленного вазелина температуру каталитической пасты снижали до 10°C: при этой температуре каталитическая паста, содержащая приблизительно 250 кг/м³ порошка твердого катализатора, была еще достаточно текучей, чтобы выпускать ее из бака с перемешиванием с помощью дозирующего шприца.

Проводили анализ распределения размера частиц (РРЧ) порошка катализатора, суспензированного в полужидкой каталитической пасте. Гранулометрическое распределение катализатора в каталитической пасте давало те же результаты, как были получены сразу после получения твердого каталитического компонента с процентным содержанием частиц, имеющих средний диаметр <32 мкм, 0,02% по массе.

Пример 2В - Жидкофазная полимеризация

Активация катализатора и предварительная полимеризация

Каталитическую пасту выгружали из бака с перемешиванием с помощью дозирующего шприца и затем непрерывно переносили с помощью двух дозирующих шприцов в активационный сосуд катализатора. Триэтилалюминий (TEAL) в качестве сокатализатора и циклогексилметилдиметоксисилан (ЦГММС) в качестве внешнего донора вводили в активационный сосуд с массовым отношением TEAL/(твердый катализатор), равным 10,5, и массовым отношением TEAL/ЦГММС, равным 25. Пропан в качестве разбавителя также подавали в активационный сосуд.

Вышеуказанные компоненты предварительно контактировали в сосуде активации при температуре 10°C в течение 20 минут.

Активированный катализатор, полученный из активационного сосуда, непрерывно подавали в петлевой реактор преполимеризации вместе с жидким пропиленом.

Преполимеризацию в петлевом реакторе выполняли при температуре 20°C и времени пребывания 10 минут. Выход преполимеризации составлял приблизительно 150 г на грамм твердого компонента катализатора.

- Полимеризация -

Преполимеризованный катализатор выгружали из преполимеризатора и непрерывно подавали в жидкостный петлевой реактор для получения полипропилена.

Пропилен полимеризовали в петлевом реакторе, используя H_2 в качестве регулятора молекулярной массы. Этилен также подавали в петлевой реактор в количестве 0,3 % мол.

Свежеприготовленный пропилен и водород в качестве регулятора молекулярной массы непрерывно подавали в петлевой реактор. Полимеризацию пропилена проводили при температуре 70°C и давлении 3,4 МПа.

Суспензию полипропилена в пропилене непрерывно выпускали из петлевого реактора и подвергали нагреву в трубе с рубашкой до температуры 85°C перед входом в испарительный барабан, где выполняли испарение мономера и выделение полимера из суспензии.

Пробег катализатора составлял 29 кг полимера на г катализатора. Полученный сополимер этилена/пропилена имел индекс плавления MIL 0,7 г/10' и фракционную растворимость в ксилоле (**XS**) 5,2 по массе, как указано в таблице 2.

Образец полученного полимера сушили при 70°C в токе азота в течение 3 часов и затем подвергали РРЧ анализу: получали сферические частицы полипропилена со средним диаметром от 0,1 мм до 4 мм и количеством мелочи (диаметр <0,5 мм) 0,3% по массе.

Пример 3А - Получение каталитической пасты
- **СТАДИЯ А)** -

Тот же бак с перемешиванием из примера 1А использовали для получения каталитической пасты согласно способу данного изобретения.

126,8 кг белого масла OB22 AT загружали в бак с перемешиванием при комнатной температуре. Температуру масла увеличивали до достижения величины 70°C внутри бака с перемешиванием при непрерывном перемешивании со скоростью перемешивания 15 об/мин.

Затем 85 кг сухого порошка катализатора, полученного с помощью вышеописанной процедуры, загружали в бак с перемешиванием за время 40 минут. Принимая во внимание, что площадь поверхности раздела масла была приблизительно 0,5 м², скорость загрузки катализатора на м² поверхности раздела масла была равна 255 кг/м²·ч, то есть величине согласно описанию настоящего изобретения.

В конце загрузки катализатора суспензию катализатора непрерывно подвергали перемешиванию при 15 об/мин в течение 1,5 часов, поддерживая температуру при 70°C. Затем суспензию катализатора охлаждали до 20°C путем циркуляции охлаждающей воды во внешней рубашке бака с перемешиванием.

- **СТАДИЯ В)** -

54,3 кг расплавленного вазелина BF подавали в бак, содержащий суспензию катализатора, при температуре подачи 90°C. Добавление расплавленного вазелина выполняли из верхней части бака, поддерживая бак при перемешивании при 15 об/мин. В конце добавления расплавленного вазелина температуру каталитической пасты снижали до 10°C: при этой температуре каталитическая паста, содержащая приблизительно 300 кг/м³ порошка твердого катализатора, была еще достаточно

текучей, чтобы выпускать ее из бака с перемешиванием с помощью дозирующего шприца.

Проводили анализ распределения размера частиц (РРЧ) порошка катализатора, суспензированного в полужидкой каталитической пасте. Гранулометрическое
5 распределение катализатора в каталитической пасте давало те же результаты, как были получены сразу после получения твердого каталитического компонента с процентным содержанием частиц, имеющих средний диаметр <32 мкм, 0,6% по массе.

Пример 3В - Газофазная полимеризация

Активация катализатора и предварительная полимеризация

Каталитическую пасту выгружали из бака с перемешиванием с помощью дозирующего шприца и затем непрерывно переносили с помощью двух дозирующих шприцов в активационный сосуд катализатора. Триэтилалюминий (TEAL) в качестве
15 сокатализатора и дициклопентилдиметоксисилан (ДЦПМС) в качестве внешнего донора вводили в активационный сосуд с массовым отношением TEAL/(твердый катализатор), равным 5, и массовым отношением TEAL/ДЦПМС, равным 5. Пропан в качестве разбавителя также подавали в активационный сосуд. Вышеуказанные компоненты предварительно контактировали в сосуде активации при температуре
20 25°C в течение 10 минут.

Активированный катализатор, полученный из активационного сосуда, непрерывно подавали в петлевой реактор преполимеризации вместе с жидким потоком пропилена и пропана. Преполимеризацию в петлевом реакторе выполняли с отношением
25 C_3H_8/C_3H_6 , равным 1,28, при температуре 20°C и времени пребывания 30 минут.

Выход преполимеризации составлял приблизительно 200 г на грамм твердого компонента катализатора.

- Полимеризация -

Преполимеризованный катализатор выгружали из петлевого реактора и
30 непрерывно подавали в газофазный реактор с псевдоожиженным слоем для получения полипропилена.

Пропилен полимеризовали в реакторе с псевдоожиженным слоем, используя H_2 в качестве регулятора молекулярной массы, и в присутствии пропана в качестве инертного разбавителя. Никакой сомономер не подавали в этот реактор.

Подхваченный пропан, пропилен и водород в качестве регулятора молекулярной
35 массы подавали в линию рециклового газа реактора. Полимеризацию пропилена проводили при температуре 80°C и давлении 2,0 МПа.

Пробег катализатора составлял 20 кг полимера на г катализатора. Из таблицы 2
40 можно видеть, что полипропиленовая смола имела MIP 7,6 г/10' и фракционную растворимость в ксилоле (XS) 4,8% по массе.

Образец полученного полимера сушили при 70°C в токе азота в течение 3 часов и затем подвергали РРЧ анализу: получали сферические частицы полипропилена со
45 средним диаметром от 0,1 мм до 4 мм и количеством мелочи (диаметр <0,5 мм) 2,2% по массе.

Пример 4А (сравнительный) - Получение каталитической пасты - СТАДИЯ А) -

В тот же бак с перемешиванием из предыдущих примеров подавали 75 кг белого масла OB22 AT при 60°C и 32,1 кг расплавленного вазелина BF при 90°C, поддерживая
50 бак при перемешивании при 20 об/мин. Масло и вазелин смешивали вместе в течение времени, необходимого для достижения внутренней температуры в баке 70°C.

Снизив скорость мешалки до 12 об/мин, 40 кг порошка катализатора из примера 1

загружали в бак с перемешиванием за время 20 минут.

В конце добавления порошка катализатора мешалку снова включали на 20 об/мин, и суспензию катализатора гомогенизировали в течение 1,5 часов при 70°C. Получали композицию, содержащую 250 кг/м³ катализатора. Затем температуру каталитической пасты снижали до 10°C: при этой температуре каталитическая паста была еще достаточно текучей, чтобы выпускать ее из бака с перемешиванием с помощью дозирующего шприца.

Проводили анализ распределения размера частиц (РРЧ) порошка катализатора, суспензированного в полужидкой каталитической пасте, показывая, что процентное содержание частиц катализатора, имеющих средний диаметр <32 мкм, составляло 1,9% по массе вместо 0,6% по массе в исходном порошке катализатора. Процедура, описанная в этом сравнительном примере, не сохраняет исходное РРЧ частиц катализатора.

Пример 4В (сравнительный) - Жидкофазная полимеризация

Активация катализатора и предварительная полимеризация

Каталитическую пасту выгружали из бака с перемешиванием с помощью дозирующего шприца и затем непрерывно переносили с помощью двух дозирующих шприцов в активационный сосуд катализатора. Триэтилалюминий (TEAL) в качестве сокатализатора и циклогексилметилдиметоксисилан (ЦГММС) в качестве внешнего донора подавали в активационный сосуд. Использовали такие же рабочие условия, как в примере 1В.

Активированный катализатор, полученный из активационного сосуда, непрерывно подавали в петлевой реактор преполимеризации вместе с жидким потоком пропилена и пропана: использовали такие же рабочие условия для преполимеризации, как в примере 1В.

- Полимеризация -

Преполимеризованный катализатор выгружали из петлевого преполимеризатора и непрерывно подавали в жидкостный петлевой реактор вместе с пропиленом в качестве мономера и водородом в качестве регулятора молекулярной массы. Полимеризацию пропилена проводили согласно таким же рабочим условиям, как в примере 1В (70°C, p=3,4 МПа).

Суспензию полипропилена в пропилене непрерывно выпускали из петлевого реактора и подвергали нагреву в трубе с рубашкой до температуры 85°C перед входом в испарительный барабан, где выполняли испарение мономера и выделение полимера из суспензии.

Пробег катализатора составлял 40 кг полимера на г катализатора, и полученный полипропилен имел индекс плавления M_{IL} 68 г/10', как указано в таблице 2.

Образец полученного полимера сушили при 70°C в токе азота в течение 3 часов и затем подвергали РРЧ анализу: получали сферические частицы полипропилена со средним диаметром от 0,1 мм до 4 мм и очень высоким содержанием мелочи (диаметр <0,5 мм)=15% по массе.

Пример 5А (сравнительный) - Получение каталитической пасты

- СТАДИЯ А) -

Тот же бак с перемешиванием из примера 1А использовали для получения каталитической пасты.

59,7 кг белого масла OB22 AT загружали в бак с перемешиванием при комнатной температуре. Температуру масла увеличивали до достижения величины 70°C внутри бака с перемешиванием при непрерывном перемешивании со скоростью

перемешивания 15 об/мин.

Затем 40 кг сухого порошка катализатора, полученного с помощью вышеописанной процедуры, загружали в бак с перемешиванием за время 4 минуты. Принимая во внимание, что площадь поверхности раздела масла была
5 приблизительно $0,5 \text{ м}^2$, скорость загрузки катализатора на м^2 поверхности раздела масла была равна $1200 \text{ кг/м}^2 \cdot \text{ч}$, то есть вне диапазона, заявленного в настоящем изобретении.

В конце загрузки катализатора суспензию катализатора непрерывно подвергали
10 перемешиванию при 15 об/мин в течение 1 часа, поддерживая температуру при 70°C . Затем суспензию катализатора охлаждали до 20°C путем циркуляции охлаждающей воды во внешней рубашке бака с перемешиванием.

- СТАДИЯ В) -

25,6 кг расплавленного вазелина BF подавали в бак, содержащий суспензию
15 катализатора, при температуре подачи 95°C . Добавление расплавленного вазелина выполняли из верхней части бака, поддерживая бак при перемешивании при 15 об/мин. В конце добавления расплавленного вазелина температуру каталитической пасты снижали до 10°C : при этой температуре каталитическая паста, содержащая
20 приблизительно 300 кг/м^3 порошка твердого катализатора, была еще достаточно текучей, чтобы выпускать ее из бака с перемешиванием с помощью дозирующего шприца.

Проводили анализ распределения размера частиц (РРЧ) порошка катализатора, суспензированного в полужидкой каталитической пасте. Гранулометрическое
25 распределение катализатора в каталитической пасте давало отрицательный результат, показывающий большое количество мелких частиц: вследствие разрушения частиц во время получения пасты, фракция, имеющая $d < 32 \text{ мкм}$, была равна 3% по массе. Кроме того, наблюдали другие недостатки, вызванные неприемлемым РРЧ катализатора:

- агломерация мелких частиц в грубые частицы, забивающие линии подачи активационного сосуда катализатора и реактора предполимеризации;
- увеличение подаваемого давления для достижения эффективной работы дозирующих шприцов.

Таблица 1

Получение каталитической пасты					
	Масло	Скорость загрузки катализатора ($\text{кг/м}^2 \cdot \text{ч}$)	Загуститель	Концентрация катализатора (кг/м^3)	РРЧ $d < 32 \text{ мкм}$ (мас.%)
Пример 1А	ОВ22 АТ	240	вазелин BF	250	0,6
Пример 2А	Winog 70	510	вазелин Pionier	250	0,02
Пример 3А	ОВ22 АТ	255	вазелин BF	300	0,6
Пример 4А (сравн.)	ОВ22 АТ	-	вазелин BF	250	1,9
Пример 5А (сравн.)	ОВ22 АТ	1200	вазелин BF	300	3,0

Таблица 2

Полимеризация						
	Темп. ($^\circ\text{C}$)	Давление (МПа)	Пробег катализатора (кг/г кат.)	MIL (г/10')	XS (% масс)	РРЧ $d < 32 \text{ мкм}$ (мас.%)
Пример 1В	70	3,4	40	66	-	0,4
Пример 2В	70	3,4	29	0,7	5,2	0,3
Пример 3В	80	2,0	20	7,6	4,8	2,2
Пример 4В (сравн.)	70	3,4	40	68	-	15

Формула изобретения

1. Способ получения каталитической композиции для полимеризации олефинов в форме дисперсии частиц катализатора в полужидкой матрице, отличающийся тем, что он содержит стадии, где:

а) образуют суспензию частиц катализатора в масле путем загрузки при непрерывном перемешивании порошка сухого катализатора в бак, содержащий указанное масло, причем скорость загрузки порошка катализатора на м^2 поверхности раздела масла меньше, чем $800 \text{ кг/ч}\cdot\text{м}^2$;

б) добавляют при перемешивании расплавленный загуститель, имеющий точку плавления в диапазоне от 30 до 70°C , поддерживая суспензию катализатора в масле при температуре, такой, что указанный загуститель затвердевает при контакте с указанной суспензией,

причем указанное масло имеет динамическую вязкость при 100°C в диапазоне от 1 до 12 сантипуаз (сП), а указанные частицы катализатора, введенные в бак на стадии а), представляют собой каталитические компоненты Циглера-Натта на основе галогенида титана, нанесенного на галогенид магния.

2. Способ по п.1, где скорость загрузки порошка катализатора на стадии а) находится в диапазоне от 200 до $500 \text{ кг/ч}\cdot\text{м}^2$.

3. Способ по п.1, где указанную скорость загрузки на стадии а) регулируют с помощью L-клапана.

4. Способ по любому из пп.1-3, где образование указанной суспензии катализатора в масле на стадии а) выполняют при непрерывном перемешивании, поддерживая температуру в диапазоне от 60 до 90°C , в инертной атмосфере.

5. Способ по п.1, где на стадии а) готовят суспензию частиц катализатора в масле с концентрацией твердого вещества в диапазоне от 80 до 500 г/л .

6. Способ по любому одному из пп.1, 2, 3 или 5, где указанное масло выбирают из минеральных масел, синтетических масел.

7. Способ по п.6, где указанное масло представляет собой парафиновое белое масло.

8. Способ по п.1, где указанный расплавленный загуститель на стадии б) выбирают из петролатума, восков с точкой плавления в диапазоне от 30 до 70°C .

9. Способ по п.8, где указанный расплавленный загуститель выбирают из парафиновых восков.

10. Способ по п.1, где указанный загуститель подают в бак, содержащий суспензию катализатор/масло, при температуре подачи в диапазоне от 75 до 110°C .

11. Способ по любому одному из пп.1, 2, 3, 5, 7, 8, 9 или 10, где указанная температура, при которой суспензию катализатора в масле поддерживают во время стадии б), находится в диапазоне от 2 до 25°C .

12. Способ по п.1, где массовое отношение между указанным загустителем и полным количеством масла и загустителя составляет от $0,15$ до $0,5$.

13. Способ по любому одному из пп.1, 2, 3, 5, 7, 8, 9, 10 или 12, где со стадии б) получают каталитическую пасту с концентрациями катализатора от 50 до 500 г/л .

14. Способ полимеризации олефинов, осуществляемый в присутствии твердого катализатора полимеризации, где данный способ отличается тем, что указанный твердый катализатор полимеризации обрабатывают и переносят в реактор полимеризации с помощью следующих стадий, где:

а) образуют суспензию частиц катализатора в масле путем загрузки при непрерывном перемешивании порошка сухого катализатора в бак, содержащий указанное масло, причем скорость загрузки порошка катализатора на м^2 поверхности

раздела масла составляет меньше $800 \text{ кг/ч}\cdot\text{м}^2$;

5 б) добавляют при перемешивании расплавленный загуститель, имеющий точку плавления в диапазоне от 30 до 70°C, поддерживая суспензию катализатора в масле при такой температуре, что указанный загуститель затвердевает при контакте с
указанной суспензией;

с) приводят в контакт каталитическую пасту, поступающую со стадии б), с алюминийорганическим соединением в присутствии инертного углеводорода, возможно электроно-донорного соединения, при температуре от 5 до 30°C;

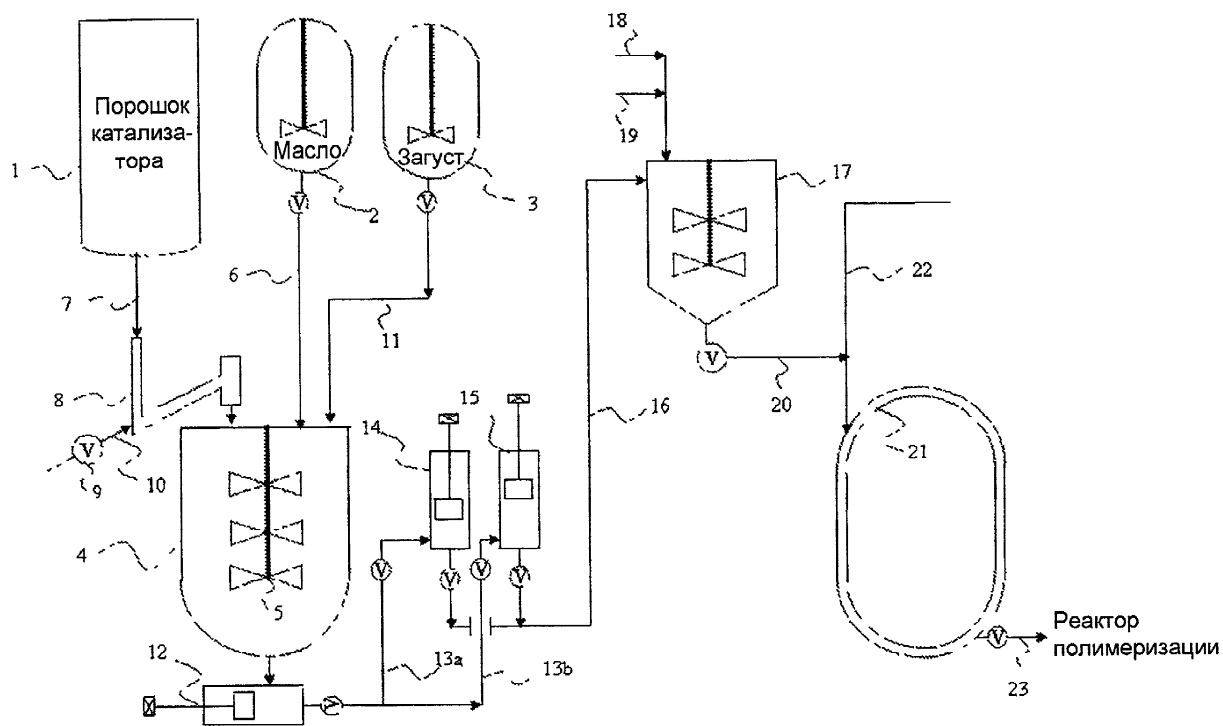
10 д) полимеризуют один или несколько α -олефинов с формулой $\text{CH}_2=\text{CHR}$, где R обозначает водород или углеводородный радикал, имеющий 1-12 атомов углерода, в одном или нескольких реакторах полимеризации в присутствии катализатора, поступающего со стадии с),

15 причем указанное масло имеет динамическую вязкость при 100°C в диапазоне от 1 до 12 сантипуаз (сП), а указанные частицы катализатора, введенные в бак на стадии а), представляют собой каталитические компоненты Циглера-Натта на основе галогенида титана, нанесенного на галогенид магния.

20 15. Способ по п.14, где каталитическую пасту выпускают со стадии б) с помощью дозирующего шприца, переносят и отмеряют в бак активации стадии с) с помощью двух дозирующих шприцов, работающих последовательно.

16. Способ по п.14, где указанный инертный углеводород на стадии с) представляет собой C_3 - C_6 алкан.

25 17. Способ по п.14, где катализатор, отводимый со стадии с), подвергают предварительной полимеризации в петлевом реакторе перед подачей на стадию д).



ФИГ.1