



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 116 318** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) МПК⁶ **C 08 F 10/02**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 93004614/04, 12.03.1993
(30) Приоритет: 13.03.1992 IT MI92 A 000589
(46) Дата публикации: 27.07.1998
(56) Ссылки: EP, 416379, C 08 F 297/08, 1990.

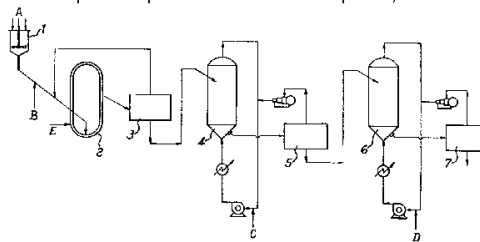
(71) Заявитель:
Монтелл Текнолоджи Компани Б.В. (NL)
(72) Изобретатель: Массимо Коведзи (IT),
Паоло Галли (IT), Габриэле Говони
(IT), Роберто Ринальди (IT)
(73) Патентообладатель:
Монтелл Текнолоджи Компани Б.В. (NL)

(54) СПОСОБ НЕПРЕРЫВНОЙ ГАЗОФАЗНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА И ЕГО СМЕСЕЙ С α -ОЛЕФИНАМИ И ПОЛИМЕРЫ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу газофазной полимеризации этилена и этиленовых смесей с α -олефинами $\text{CH}_2=\text{CHR}$ в присутствии высокоактивного катализатора, включающего соединение титана, содержащее как минимум одну Ti-галогеновую связь, нанесенное на дихлорид магния в активной форме, причем способ включает следующие стадии: (а) взаимодействие каталитического компонента, (b) предполимеризация этилена или этиленовых смесей с α -олефинами для получения полимера в количестве примерно 5 г на 1 г твердого компонента, увеличенное до количества, соответствующего около 10% выхода конечного катализатора, (с) полимеризация этилена или этиленовых смесей с α -олефинами в газовой фазе в присутствии системы предполимер-катализатор, описанной в (b), при поддержке в газовой фазе молярной

концентрации алкана между 20 и 90% по отношению к общему количеству газа. Предложены также полимеры и сополимеры, полученные с помощью любого из способов, описанных выше. Изобретение дает возможность получать полимеры сферической формы, имеющие ценные морфологические характеристики, а возможность проведения газофазной полимеризации с высокой производительностью позволяет уменьшить объем реактора. 3 с. и 14 з. п. ф-лы, 1 ил.



RU 2 116 318 C1

RU 2 116 318 C1



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 116 318** ⁽¹³⁾ **C1**
 (51) Int. Cl.⁶ **C 08 F 10/02**

RUSSIAN AGENCY
 FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 93004614/04, 12.03.1993
 (30) Priority: 13.03.1992 IT MI92 A 000589
 (46) Date of publication: 27.07.1998

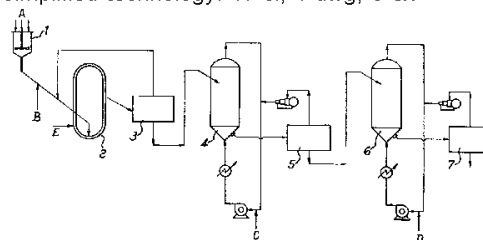
(71) Applicant:
Montell Teknologzhi Kompani B.V. (NL)
 (72) Inventor: **Massimo Kovedzi (IT),
 Paolo Galli (IT), Gabriele Govoni (IT), Roberto
 Rinal'di (IT)**
 (73) Proprietor:
Montell Teknologzhi Kompani B.V. (NL)

(54) **METHOD OF CONTINUOUS GASE-PHASE ETHYLENE AND ITS MIXTURE POLYMERIZATION WITH α -OLEFINS AND POLYMERS**

(57) Abstract:

FIELD: chemical technology. SUBSTANCE: method relates to the gas-phase polymerization of ethylene and ethylene mixtures with α -olefins $\alpha=CHR$ in the presence of high-active catalyst containing titanium compound that has a single Ti-halide bond applied on magnesium dichloride as an active form. The indicated method involves the following stages: (a) interaction of ethylene or ethylene mixtures with CH_2 -olefins to synthesized polymer at amount about 5 g/g solid component increased to amount corresponding to about 10% yield of the end catalyst amount; (b) polymerization of ethylene or ethylene mixtures with α -olefins in gaseous phase in the presence of the system prepolymer/catalyst described in the point

(b), and under condition of maintenance of alkane molar concentration in the gaseous phase 20-90% with respect to the total gas amount. Invention proposes also polymers and copolymers obtained by the any method described above. EFFECT: improved method of synthesis, high output of process, simplified technology. 17 cl, 1 dwg, 3 ex



RU 2 116 318 C1

RU 2 116 318 C1

Изобретение относится к способу газофазной полимеризации этилена и этиленовых смесей с α -олефинами формулы $\text{CH}_2 = \text{CHR}$, в которой R является алкильным, циклоалкильным или арильным радикалом с 1 - 12 атомами углерода, причем названная полимеризация проводится в одном или более реакторах с псевдооживленным слоем или с механически перемешиваемым слоем в присутствии высокоактивного катализатора, включающего соединение титана, содержащее как минимум одну Ti - галогеновую связь, нанесенного на диалогенид магния в активной форме.

Известно, что непрерывную полимеризацию одного или более олефинов, таких как этилен или пропилен, проводят в газовой фазе в реакторе с псевдооживленным или механически перемешиваемым слоем в присутствии катализатора, основанного на соединении переходного металла, относящегося к группам IV, V или VI Периодической таблицы элементов, в особенности в присутствии катализатора Циглера-Натта или катализатора, основанного на оксиде хрома.

Частицы полимера поддерживаются в движущемся и/или перемешиваемом состоянии в газообразной реакционной смеси, содержащей олефина. Катализатор подают в реактор или непрерывно, или периодически, тогда как полимер, содержащийся в псевдооживленном или механически перемешиваемом слое, удаляют из реактора также непрерывно или периодически.

Тело реакции полимеризации фактически отводится газообразной реакционной смесью, которая пропускается через теплопередающее устройство до осуществления рецикла в реакторе. Кроме того, можно ввести в газофазный реактор жидкий поток для усиления теплоотдачи.

При протекании газофазной полимеризации α -олефина в присутствии катализаторов высокой активности, таких, как катализаторы, содержащие продукт реакции Al-алкила с соединением титана на подложке дихлорида магния, проблема удаления тепла обостряется из-за низкого теплового обмена газовой фазы.

Было замечено, что маленькие изменения в процессе полимеризации, проистекающие, например, от небольших колебаний качества катализатора или олефина, используемых в реакции, могут приводить к изменениям в поведении и каталитической активности полимерных частиц и оказывают существенный неблагоприятный эффект на процесс газофазной полимеризации. Действительно, эти небольшие вариации могут приводить к неожиданному увеличению количества тепла, выделяющегося в процессе реакции, которое не может быть достаточно быстро и эффективно удалено газообразной реакционной смесью, пропускаемой через слой. Горячие места могут быть генерированы в слое, в результате чего образуются агломераты расплавленного полимера.

Когда горячие места появляются в слое, обычно уже поздно предотвратить образование агломератов. Тем не менее, если реакционные условия корректируются легко, как-то уменьшением температуры или давлением полимеризации, или снижением

скорости подачи катализатора в реактор, для того, чтобы устранить нежелательные эффекты неожиданной суперактивации, количество и размер названных агломератов можно в некоторой степени уменьшить. В течение этого периода, тем не менее, невозможно избежать снижения скорости образования полимера и ухудшения качества образующегося полимера.

Обычно, для избежания таких недостатков основные условия полимеризации выбирают с предохранительным запасом так, чтобы не образовывались горячие точки и агломераты. Например, используют катализаторы с уменьшенной активностью. Применение таких условий тем не менее приводит или к значительному уменьшению выхода, или ухудшению качества полимера.

В качестве попытки исправления вышеописанных недостатков в ЕП-А-359444 предлагается введение в реактор полимеризации замедлителей, таких как ингибиторы полимеризации, или каталитических ядов, благодаря чему уменьшается скорость полимеризации олефина. Тем не менее, использование замедлителей неблагоприятно влияет на качество и свойства полимеров, таких как индекс расплава, коэффициент вязкости расплава и/или стереорегулярности полимера, а также уменьшает производительность процесса.

Кроме описанных выше отклонений, в газофазном процессе действует механизм, генерирующий электростатические заряды, благодаря чему катализатор и частицы смолы имеют тенденцию приклеиваться к стенкам реактора в результате действия электростатических сил. В случае достаточно длительного времени пребывания полимеров в реактивных условиях, избыточная температура может заставить частицы плавиться, в результате чего образуются пласты или слой тонко расплавленных агломератов в гранулированном продукте.

Существует много причин образования электростатических зарядов, например, образование зарядов благодаря трению между материалами различных видов, ограниченное статическое рассеивание, введение в процесс очень маленьких количеств простатических агентов, избыточная активность катализатора, и т.д.

Существует строгая корреляция между пластообразованием и присутствием избыточного электростатического заряда (как отрицательного, так и положительного). Это доказывается тем, что за внезапным изменением уровня электростатических зарядов следует тут же отклонение температуры стенок реактора. Названные температурные отклонения означают адгезию частиц, которая приводит к изолирующему эффекту и уменьшению теплоотвода. В результате, главным образом, падают эффективность перемешивания и гомогенность, может наблюдаться нарушение введения катализатора, так же как закупорка системы выгрузки продукта.

В Патенте США 4532311 обсуждаются предшествующие работы, касающиеся различных способов, в которых электростатические заряды могли быть уменьшены или устранены. Процессы, подходящие для использования в

псевдооживленном слое, включают (1) использование добавок для усиления проводимости частиц, таким образом обеспечивая путь для снятия заряда, (2) введение в псевдооживленный слой заземляющих приспособлений, (3) ионизацию газа или частиц электрическим разрядом для образования ионов, которые нейтрализуют электростатический заряд на названных частицах, и (4) использование радиоактивных источников для получения радиации, способной генерировать ионы, которые могут нейтрализовать электростатические заряды на частицах. Тем не менее, использование этих приспособлений в реакторах промышленного масштаба, использующих псевдооживленный слой, обычно нелегко и непрактично.

В Патенте США 4803251 описывается группа химических добавок, которые генерируют как положительные, так и отрицательные заряды в реакторе, и которые вводятся в реактор в количестве нескольких частей на миллион по отношению к мономерам для того, чтобы предупредить образование нежелательных положительных или отрицательных зарядов. Химические добавки включают спирты, кислород, оксид азота и кетоны. В этом случае тоже наблюдается ухудшение качества полимера, так же как уменьшение каталитической активности.

Вышеописанные отступления усиливаются, когда процесс газовой полимеризации проводят с использованием высокоактивного катализатора для того, чтобы получить сферические полимеры, имеющие заманчивые морфологические характеристики (высокий объемный вес, текучесть и механическую прочность). В этом случае, только при совершенно полном контроле за процессом полимеризации можно получить полимерные частицы требуемых характеристик. Это особенно верно, когда газовой способ используют для получения полимеров этилена, где высокая скорость полимеризации обостряет проблему.

Известен способ приготовления термопластичных олефиновых полимеров [1], по которому полимеризация проводится как минимум в двух реакторах с использованием катализатора, основанного на галогениде титана, на подложке из активного $MgCl_2$. Здесь сделана ссылка на возможное предконтактирование предварительно полученного катализатора с небольшим количеством олефина перед основной стадией полимеризации, которую проводят или в жидкой, или в газовой фазе.

В данном патенте была найдена возможность проводить процесс газовой полимеризации мягким и надежным путем, преодолевающим или значительно уменьшающим вышеописанные трудности, без потерь производительности катализатора и/или ухудшения качества полимера.

В частности, было найдено, что возможно получать этиленовые полимеры с высокой скоростью образования, выраженной в граммах полимера на 1 г твердого компонента катализатора в 1 ч, причем названные полимеры получают в форме сферических частиц с высокой текучестью и высоким объемным весом (под частицами "сферической формы" понимают практически

сфероидальные или сферические частицы).

Данное изобретение, следовательно, дает возможность получения полимеров сферической формы, имеющих ценные морфологические характеристики, в особенности в связи с использованием суперактивных катализаторов с размером частиц в интервале 30 - 150 мкс. Такие полимеры сферической формы могут быть использованы без необходимости предварительного гранулирования, которое, как известно, является дорогой операцией с точки зрения потребления энергии.

Далее, возможность проведения процесса газовой полимеризации с высокой удельной производительностью позволяет значительно уменьшить объем реактора.

Другое преимущество данного способа - для запуска газовой реактора не требуется какого-либо "оживляющего слоя смолы" или какого-либо иницирующего диспергирующего слоя, как обычно делалось в газовой способе ранее.

Изобретение включает следующие стадии:

(а) взаимодействие компонентов катализатора в отсутствие полимеризуемого олефина или (не обязательно) в присутствии названного олефина в количествах, не превышающих 20 г на 1 г твердого компонента катализатора;

(б) предполимеризация с помощью катализатора, образующегося на стадии (а), этилена или его смеси с α -олефинами $CH_2 = CHR$, в которых R является алкильным C_{1-12} , циклоалкильным или арильным радикалом, причем названные олефины присутствуют в количествах до 20 мол.% относительно этилена для того, чтобы образовывать полимер в количестве между 30 и 1000 г на 1 г компонентов твердого катализатора;

(с) газозная полимеризация этилена или его смеси с одним или более α -олефином в одном или более реакторе (реакторах), имеющих псевдооживленный слой или механически перемешиваемый слой, в присутствии системы предполимер-катализатор, образованной в (б), в то время как через реактор(ы) циркулирует алкан, имеющий 3 - 5 углеродных атомов при молярной концентрации в газовой фазе 20 - 90% по отношению к общему количеству газов.

Предварительное образование катализатора, стадия предполимеризации с катализатором и присутствие алкана в газовой фазе в молярных концентрациях, как описано выше, делает возможным легкий контроль процесса газовой полимеризации, избегая обычные трудности процессов, известных из предшествующего развития техники.

Примеры α -олефинов с формулой $CH_2 = CHR$ следующие: бутен-1, пентен-1, гексен-1, 4-метил-пентен-1, октен-1.

В стадии (а) компоненты, которые составляют катализатор, вводятся в контакт с инертным жидким углеводородным растворителем, таким как пропан, н-гексан и н-пентан при температуре ниже $60^\circ C$ и, предпочтительно, при температуре между 0 и $30^\circ C$, в течение от 6 с до 60 мин.

Катализатор, используемый в процессе в соответствии с данным изобретением,

включает продукт реакции следующих компонентов:

(А) твердый компонент, выключаящий соединение титана, содержащее как минимум одну Ti-галогеновую связь, нанесенное на галогенид магния в активной форме. Твердый компонент может также включать электронодонорное соединение (внутренний донор), например, когда требуется получение ЛПЭНП с особенно узким молекулярно-весовым распределением (МВР);

(Б) соединение алкил-алюминия, в частности триалкилалюминий;

(С) не обязательным является, например, когда требуется получить ЛПЭНП с особенно узким МВР, электронодонорное соединение (внешний донор), которое может быть подобно или отлично от электронодонора, присутствующего в твердом компоненте (А).

Катализатор, образуемый на стадии (а), вводится или непрерывно, или периодически в стадию (б).

Стадия (б) может быть проведена в жидкой или газовой фазе, предпочтительно в жидкой фазе с использованием углеводородных растворителей, таких как н-гексан, н-гептан, циклогексан или низкокипящие алканы, такие, как пропан, бутан /сохраняющие жидкое состояние при условиях в (б)/.

Предполимеризация этилена в стадии (б) проводилась при температуре от -30 до +50 °С, предпочтительно, между -10 и +30 °С. Количество предварительно образующегося полимера лежит в области между 30 и 1000 г полимера на 1 г твердого компонента катализатора и предпочтительно между 100 и 400 г полимера на 1 г твердого компонента катализатора. Конечный выход катализатора может быть определен анализом остатка катализатора, например, из содержания титана и/или магния, или из материального баланса.

Стадию (с) газовой фазы полимеризации проводят в соответствии с известными методиками, оперируя одним или более реакторами с псевдооживленным или механически перемешиваемыми слоями. Процесс проводится при температуре ниже температуры спекания полимерных частиц. Обычно температура поддерживается между 50 и 120 °С, предпочтительно между 70 и 100 °С.

Общее давление составляет величину между 1,5 и 3 МПа. Как предварительно отмечено, газовая фаза, присутствующая в реакторе, содержит инертный C₃-C₅ алкан в количестве от 20 до 90 мол. % по отношению к общим газам. Названный алкан выбран из группы, содержащей пропан, бутан, изобутан, н-пентан, изопентан, циклопропан, циклобутан. Предпочтительно, алканом является пропан.

Алкан подается в реактор либо с мономером, либо отдельно и рециркулирует вместе с рециркулирующим газом, т.е. газовыми потоками, которые не реагируют в слое и которые удаляются из зоны полимеризации, предпочтительно, пропуская через зону снижения скорости над слоем, где унесенные частицы могут падать обратно в слой. Рециркулирующий газ после этого сжимается и затем пропускается через теплообменник перед возвращением в слой (см. например, патенты США 3298972 и

4518750 для описания газовой фазы реакторов и методик.

В процессе, соответствующем данному изобретению, алканы эффективны для достижения преимуществ, как указано выше, тогда как использование инертного газа, подобного азоту, неэффективно. Действительно, использование азота не предотвращает образования больших агрегатов ("кусков") с последующей необходимостью останавливать операцию.

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления изобретения реакция полимеризации проводится как минимум в двух реакторах последовательно, причем в первом, где начальное количество полимера образуется, концентрация алкана поддерживается на более высоком уровне, чем концентрация во втором реакторе (или в последующих реакторах). В основном, в первом реакторе производится примерно 5 - 60% общего полимера.

В реакторах перемешивание достигается поддержанием рециркулирования газов при высоких скоростях движения по направлению к слою и через слой обычно примерно в 50 раз выше скорости подачи свежего газа. Свежий газ пропускается в слой со скоростью, равной скорости, при которой полимерный продукт удаляется.

Для обеспечения полной флюидизации рециркулирующий газ и, где требуется, часть или весь свежий газ возвращается в реактор в точке под слоем. Тарелка газового распределения расположена над точкой возвращения, что гарантирует соответствующее газовое распределение и также поддерживает слой смолы, где газовый поток останавливается.

Водород может быть использован как агент передачи цепи для того, чтобы контролировать молекулярный вес полимера.

Типичная упрощенная технологическая схема процесса представлена на чертеже.

Компоненты катализатора и растворитель (пропан) вводят в реактор активации 1, как показывают стрелки А. Активированный катализатор помещают в циркуляционный реактор 2, как указывает стрелка В. Пропилен подают в циркуляционный реактор по стрелке Е.

Полученную систему катализатор-предполимер подают в газовой фазы реактор 4, или, если требуется отделение полученного твердого материала от жидких компонентов, в сепараторное устройство 3, а оттуда в газовой фазы реактор 4, где в линии газового рецикла мономер, водород и пропан подают по стрелке С. Полимер покидает реактор 4, после прохождения через сепаратор 5 поступает в реактор 6, где мономер, водород и пропан подают по стрелке D. Сферические гранулы полимера разгружают из реактора 6 в сепаратор 7. Если процесс предполагает одну стадию газовой фазы полимеризации, получаемый полимер собирают в выходное отверстие сепараторного устройства 5.

Твердые компоненты катализатора, используемые в процессе данного изобретения, включают соединения титана с формулой $Ti(OR^1)_nX_{y-n}$, в которой $0 \leq n \leq (y-1)$, Y - валентность титана; X - галоген, предпочтительно хлор, R¹ - 1 - 12 C-алкил, циклоалкил или арильный радикал, или COR-группа, нанесенные на галогенид

магния в активированной форме. Особенный интерес представляют соединения с вышеназванной основной формулой, в которой $y = 4$; n может лежать в области между 1 и 2; X - хлор и R^1 выбран из n -бутила, изобутила, 2-этилгексила, n -октила и фенила.

Активные Mg-дигалогениды, использованные как подложка для катализаторов Циглера-Натта, описаны подробно в патентной литературе. Патенты США 4298718 и 4495338 описывают первый раз использование названных подложек.

Mg-дигалогениды, образующие подложку каталитических компонентов, использующиеся в данном изобретении, характеризуются рентгеновскими спектрами, в которых наиболее интенсивная линия, которая появляется в спектре неактивированного галогенида, исчезает, но вместо нее появляется гало, с максимумом интенсивности сдвинутым в сторону меньших углов по сравнению с углом наиболее интенсивной линии, или эта линия еще присутствует, но является размазанной.

Предпочтительно, чтобы галогенид магния был хлоридом магния.

Соединения титана, подходящие для приготовления твердых каталитических компонентов, включают Ti-галогениды, такие, как $TiCl_4$, который наиболее предпочтителен, и трихлоралкоголяты титана, такие, как трихлорбутоксититан и трихлорфеноксититан. В этих случаях соединение титана может быть необязательно восстановлено с использованием восстанавливающих агентов, способных понижать валентность титана до значения ниже 4.

В качестве примеров восстанавливающих соединений могут быть приведены соединения триалкилалюминия или кремниевые соединения, такие как, например, полигидридсилоксан.

Соединение титана может быть получено *in situ*, например, взаимодействием тетраалкоголята титана с галогенирующим агентом, таким, как $SiCl_4$, $TiCl_4$, галогенсиланы, $AlCl_3$, Al-алкилгалогениды. В последнем случае, что касается алюминийалкил галогенидов, то они проявляют как галогенирующую, так и восстанавливающую активность, в результате чего соединение титана, в частности, имеет валентность ниже 4.

Примеры твердых каталитических компонентов, полезных при использовании в процессе данного изобретения, описаны в патентах США 4218339 и 4472520, рассмотрение которых к тому же введено ссылкой. Твердые каталитические компоненты могут быть также приготовлены в соответствии с методами, описанными в патентах США 4748221 и 4803251.

Особенно предпочтительны для данного изобретения каталитические компоненты, обладающие регулярной морфологией, например сферической или сфероидальной.

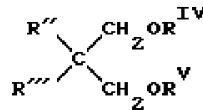
Примеры таких компонентов представлены в итальянских патентных заявках M1-92A-000194 и M1-92-A-000195. При использовании таких компонентов могут быть получены полимеры с ценными морфологическими характеристиками и высоким значением объемной плотности.

Соединение титана может быть

использовано в смеси с соединениями других переходных металлов, таких как ванадий, цирконий, гафний.

Количество титана, который присутствует на подложке, может быть, например, до 20 мас.% в расчете на металлический титан и предпочтительно составляет величину между 1 и 16%.

Подходящие внутренние электронодоноры, включают простые, сложные эфиры, амины, кетоны и диэфиры общей формулы



где

R'' и R''' одинаковы или отличны друг от друга и могут быть алкильным, циклоалкильным и арильным радикалами с 1 - 18 атомами углерода, и R^{IV} и R^V одинаковы или отличны и являются алкильными радикалами с 1 - 4 атомами углерода.

Примеры названных соединений включают ди- n -бутилфталат, диизобутилфталат, ди- n -октилфталат, 2-метил-2-изопропил-1,3-диметоксипропан, 2-метил-2-изобутил-1,3-диметоксипропан, 2,2-диизобутил-1,3-диметоксипропан, 2-изопропил-2-изопентил-1,3-диметоксипропан.

Внутренний донор, главным образом, присутствует в молярном соотношении к магнию до 1 : 2 и предпочтительно в соотношении между 1 : 8 и 1 : 12.

Соединение алюминийалкила, используемое как сокатализатор для приготовления катализатора в стадии (а), предпочтительно выбирается из соединений триалкилалюминия, таких как например, Al-триэтил, Al-триизобутил, Al-три- n -бутил, Al-три- n -октил. Смеси Al-триалкилов с Al-триалкил галогенидами или Al-алкилсесквигалогенидами, такими как $AlEt_2Cl$ и $Al_2Et_3Cl_3$ можно также использовать. Отношение Al/Ti в катализаторе, образованном в стадии (а), выше чем 2 и обычно составляет величину между 20 и 800.

Внешний донор может быть таким же или отличным от электронодонора, присутствующего в качестве внутреннего.

Когда внутренним донором является эфир или поликарбоновая кислота, внешний донор предпочтительно выбирается из соединений кремния с формулой $R_1R_2Si(OR)_2$, где R_1 и R_2 - алкил, циклоалкил или арильный радикалы с 1 - 18 атомами углерода, такие, как метилциклогексил-диметоксисилан, дифенилдиметокси силан и метил- t -бутилдиметокси силан.

Как указано выше, предлагаемый процесс особенно подходит для получения этиленовых полимеров, в которых высокая скорость полимеризации этилена требует тщательного контроля газофазного процесса для того, чтобы избежать трудностей, обычных для ранее разработанных газофазных процессов, в особенности, когда процесс проводится с высокой удельной производительностью.

Для примера: высокоплотные полиэтилены (ПЭПВ, плотность выше 0,940 g/cm^3), включающие гомополимеры этилена и сополимеры этилена с альфа-олефинами,

имеющими 3 - 12 углеродных атомов, линейные полиэтилены низкой плотности (ЛПЭНП, плотность ниже 0,940 г/сс) и линейные полиэтилен с очень низкой и ультранизкой плотностью (ПЭОНП и ПЭУНП)-плотность ниже 0,92 г/сс и ниже 0,88 г/сс), содержащие сополимеры этилена с одним или более олефином, имеющим 3 - 12 углеродных атомов, с содержанием звеньев, полученных из этилена, выше 80 мас. %, эластомерные терполимеры этилена, пропилена и диенов, и эластомерные сополимеры этилена и пропилена с содержанием звеньев, полученных из этилена между 30 и 70 мас.%, могут быть получены.

Приготовление твердого компонента катализатора.

В инертной атмосфере 28,4 г $MgCl_2$, 49,5 г безводного этанола, 10 см³ ROL OB/30 вазелинового масла и 100 см³ силиконового масла с вязкостью 350 сG были введены в реакционный сосуд, снабженный мешалкой. Температуру поднимали до 120°C и поддерживали при этом значении до растворения $MgCl_2$. Горячая реакционная смесь была затем перенесена в 1,5 л-сосуд, снабженный Ultra Turrax T-45 N мешалкой и содержащий 150 мл вазелинового масла и 150 мл силиконового масла. Температура 120 °C во время перемешивания в течение 3 минут при 2000 об/мин. Затем смесь переносили в 2 л-сосуд, снабженный мешалкой и содержащий 1 л безводного н-гептана, охлажденного до 0°C, и перемешивали при скорости 6 м/с около 20 мин, причем температуру поддерживали 0°C.

Образующиеся частицы промывали н-гексаном и подвергали термической обработке в токе азота в температурной области 50 - 150°C до получения сферических частиц с остаточным содержанием спирта 35 мас.%, 300 г этого продукта было загружено в 5000 см³ - реактор в виде суспензии с 300 см³ безводного гексана. При перемешивании при комнатной температуре медленно загружали 130 г триэтилалюминия (ТЭАЛ) в растворе гексана. Реакционную смесь нагревали при 60°C в течение 60 мин, затем перемешивание прерывали, реакционную смесь оставляли для отстаивания и отделяли чистую прозрачную жидкость над осадком. Обработку с БЭАЛ повторяли еще дважды при тех же условиях, затем конечный твердый продукт промывали гексаном и сушили при 50 °C. 260 г так обработанной подложки помещали в реактор вместе с 3 л безводного гексана, при комнатной температуре при перемешивании подавали 242 г $Ti(OB_4)_4$. Реакционную смесь перемешивали 30 мин и затем 350 г $SiCl_4$, промытых 250 мл гексана, прибавляли в течение 30 мин при комнатной температуре. Температуру понижали до 65°C и продолжали перемешивать еще 3 ч, жидкую фазу затем отделяли отстаиванием и сифонированием. Твердый продукт промывали 7 раз гексаном, оставшийся компонент сушили при 50°C под вакуумом.

Пример 1. Опытная установка с конфигурацией, показанной на чертеже, была использована для получения ПЭВП. Твердый компонент, приготовленный в соответствии с основной методикой, и раствор

триэтилалюминия (ТЭАЛ) в н-гексане подавали на стадию активации и оттуда на стадию суспензионной предполимеризации с этиленом. Жидкой фазой суспензии был пропан. Предполимер, содержащий пропановую суспензию, непрерывно переносился из предполимеризационного аппарата в первый газофазный реактор. В аппарат предполимеризации также пропускали водород для контроля молекулярного веса предполимера. В первый и второй газофазный реакторы пропускали пропан для лучшего контроля активности системы.

Основные условия процесса

Стадия активации

Температура, °C - 10

Время пребывания в реакторе, мин - 2,9

ТЭАЛ/Ti, мол. - 40

Стадия предполимеризации

Температура, °C - 20

Предполимеризационное соотношение, г кат./г пропол - 1/300

Первый газофазный реактор

Температура, °C - 85

Давление, бар - 25

Этилен, мол.% - 16,7^x

Водород, мол.% - 12,3^x

Пропан, мол.% - 6,9^x

1 стадия полимеризации, % - 32

2-й газофазный реактор

Температура, °C - 85

Давление, бар - 22

Этилен, мол.% - 27,2^x

Водород, мол.% - 20,2^x

Пропан, мол.% - 51,8^x

Характеристика конечного продукта

Конечный выход полимера, кг ПЭ/г тв. компонента катализатора - 11,3

Истинная плотность, кг/л - 0,961

Индекс расплава "Е", г/10 мин - 7,1

Насыпная объемная плотность, кг/л - 0,414

Размер частиц, мкм; мас. %:

Диаметр >2,000 - 40,4

Диаметр > 1,000 - 55,8

Диаметр > 500 - 3,0

Диаметр < 500 - 0,8

Примечание: ^xБаланс 100% достигается благодаря другим инертным примесям (этан, бутан, и т.д.), присутствующим в мономерах, подаваемых на полимеризацию.

Пример 2. Опытная установка с конфигурацией, показанной на чертеже, была использована для получения ЛПЭНП. Твердый компонент, приготовленный в соответствии с основной методикой, и раствор ТЭАЛ в н-гексане были введены в стадию активации и оттуда в стадию суспензионной предполимеризации этилена. Жидкой фазой суспензии являлся пропан. Предполимер, содержащий пропановую суспензию, непрерывно переносили из агрегата предполимеризации в первый газофазный реактор. В агрегат предполимеризации подавали также водород для контроля молекулярного веса предполимера. В первый и во второй газофазные реакторы пропускали пропан для улучшения контроля активности системы.

Основные условия процесса:

Стадия активации

Температура, °C - 2,8

Время пребывания в реакторе, мин - 2,9

ТЭАЛ/Ti, мол. - 40

Стадия предполимеризации

Температура, °С - 30
 Предполимеризационное отношение, г кат/г предпол. - 1/250
 1-й газофазный реактор
 Температура, °С - 65
 Давление, бар - 22
 Этилен, мол.% - 9,7^x
 Бутен - 1, мол.% - 3,2^x
 Водород, мол.% - 2,1^x
 Пропан, мол.% - 85,0^x
 1-я стадия полимеризации, % - 25
 2-й газофазный реактор
 Температура, °С - 80
 Давление, бар - 20
 Этилен, мол.% - 33,3^x
 Бутен-1, мол.% - 10,2^x
 Водород, мол.% - 6,9^x
 Пропан, мол.% - 47,6^x
 Характеристики конечного продукта:
 Конечный выход полимера (кг ПЭ/г тв. каталит.к-та) - 14,5
 Истинная плотность, кг/л - 0,918
 Индекс расплава "Е", г/10 мин - 0,97
 Насыпная объемная плотность, кг/л - 0,364
 Размер частиц, мкм; мас. %:
 Диаметр > 2,000 - 55,0
 Диаметр > 1,000 - 43,4
 Диаметр > 500 - 1,5
 Диаметр < 500 - 0,1
 Примечание: ^xБаланс 100% достигается благодаря другим инертным примесям (этан, бутан, и т.д.), присутствующим в мономерах, подаваемых на полимеризацию.
 Пример 3. Для того, чтобы получить ЛПЭНП, использовали опытную установку конфигурации, подобной той, которая показана на чертеже, но с одной стадией газофазной полимеризации, причем получаемый полимер выделяли после разгрузки из реактора 4 в сепаратор 5. Стадия предобработки и предполимеризации полностью аналогична описанному в примерах 1 и 2. В газофазный реактор добавляли пропан для улучшения контроля активности системы.
 Основные условия процесса
 Стадия активации
 Температура, °С - 16
 Время пребывания, мин - 20
 Предполимеризационное соотношение, г кат/г предпол - 1//350
 Стадия газофазной полимеризации
 Температура, °С - 80
 Давление, бар - 20
 Этилен, мол.% - 13,9^x
 Бутен-1, мол.% - 4,8^x
 Водород, мол.% - 2,4^x
 Пропан, мол.% - 78,1^x
 Характеристики конечного продукта
 Конечный выход полимера, кг ПЭ/г тв. кат.комп.-та - 11,0
 Истинная плотность, кг/л - 0,9197
 Индекс расплава "Е", г/10 мин - 1,04
 Насыпная объемная плотность, кг/л - 0,35
 Размер частицы, мкм, мас. %:
 Диаметр > 2000 - 31,2
 Диаметр > 1,000 - 62,2
 Диаметр > 500 - 5,3
 Диаметр < 500 - 1,3
 Примечание: ^xБаланс 100% достигается благодаря другим инертным примесям (этан, бутан и т.д.), присутствующим подаваемых мономерах.

Формула изобретения:

5 1. Способ непрерывной газофазной полимеризации этилена и его смесей с α -олефинами $CH_2=CHR$, где R - алкил или циклоалкил с 1 - 12 атомами углерода, с использованием катализатора и предварительного контактирования катализатора с олефином, отличающийся тем, что проводят взаимодействие компонентов катализатора - соединения титана, содержащего как минимум одну связь Ti - галоген, нанесенного на активный дигалогенид магния, и соединения алкилалюминия, предполимеризацию с полученным катализатором этилена или смесей этилена с одним или более α -олефином, с образованием предполимера, содержащего до 20 мол.% названного α -олефина, в количестве между 30 и 1000 г/г твердого каталитического компонента, полимеризацию этилена или смесей этилена с α -олефинами $CH_2=CHR$ в газовой фазе в одном или более реакторах, имеющих псевдооживленный или механически перемешиваемый слой, с использованием системы предполимер-катализатор и циркуляцией через реакторы алкана из 3 - 5 углеродных атомов, причем молярная концентрация алкана берется от 20 до 90% в расчете на общий вес газа.

2. Способ непрерывной газофазной полимеризации этилена и его смесей с α -олефинами $CH_2=CHR$, где R - алкил или циклоалкил с 1 - 12 атомами углерода, с использованием катализатора и предварительного контактирования катализатора с олефином, отличающийся тем, что проводят взаимодействие компонентов катализатора - соединения титана, содержащего как минимум одну связь Ti - галоген, нанесенного на активный дигалогенид магния, и соединения алкилалюминия в присутствии полимеризующихся олефинов в количестве не более 20 г на г твердого каталитического компонента соединения титана, нанесенного на активный дигалогенид магния, предполимеризацию с полученным катализатором этилена или смесей этилена с одним или более α -олефином, с образованием предполимера, содержащего до 20 мол.% названного α -олефина, в количестве между 30 и 1000 г/г твердого каталитического компонента, полимеризацию этилена или смесей этилена с α -олефинами $CH_2=CHR$ в газовой фазе в одном или более реакторах, имеющих псевдооживленный или механически перемешиваемый слой, с использованием системы предполимер - катализатор и циркуляцией через реакторы алкана из 3 - 5 углеродных атомов, причем молярная концентрация алкана берется от 20 до 90% в расчете на общий вес газа.

3. Способ по п.1 и 2, отличающийся тем, что соединение титана содержит, как минимум, одну связь Ti-галоген и, как минимум, одну связь Ti-OR¹, причем названный R¹ является алкильным, циклоалкильным или арильным радикалом, имеющим 1 - 12 углеродных атомов или -COR-группу.

4. Способ по п.1 - 3, отличающийся тем, что в соединении титана присутствует внутренний электронодонор.

5. Способ по п.4, отличающийся тем, что в

катализаторе присутствует внешний донор.

6. Способ по любому из пп. 1 - 5, отличающийся тем, что количество предполимера составляет 100 - 400 г/г твердого каталитического компонента.

7. Способ по любому из пп.1 - 6, отличающийся тем, что полимеризация проводится в двух реакторах, в первом из которых производится 5 - 60% по весу от общего количества полимера, и где концентрация алана выше, чем во втором реакторе.

8. Способ по п.1,2 или 3, отличающийся тем, что олефин $\text{CH}_2=\text{CHR}$ выбран из бутана-1, пентена-1, гексена-1, 4-метилпентена-1, октена-1.

9. Способ по п.1,2 или 3, отличающийся тем, что соединение алкилалюминия является триалкилалюминием.

10. Способ по п. 4, отличающийся тем, что внутренний электронодонор выбран из простых эфиров, диэфиров, сложных эфиров, аминов, кетонов.

11. Способ по п. 10, отличающийся тем, что внутренний электронодонор является эфиром ароматической карбоновой кислоты.

12. Способ по любому из пп.1 -11, отличающийся тем, что алкан является пропаном.

13. Способ по п.1,2 или 3, отличающийся тем, что компонент катализатора - соединение титана - имеет сферическую форму.

14. Полимеры и сополимеры, полученные с помощью любого из способов, соответствующих пп.1 - 13.

15. Полимеры и сополимеры по п.14, полученные с помощью любого из способов, соответствующих пп.1 - 5, причем полимеры являются этиленовыми.

16. Полимеры и сополимеры по п.14, имеющие сферическую форму и полученные с помощью способа, соответствующего пункту 13, причем полимеры являются этиленовыми.

17. Полимеры и сополимеры по п.14, полученные с помощью способа, соответствующего п.8, причем полимеры являются этиленовыми.

25

30

35

40

45

50

55

60