

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202491825** (13) **A1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки
2024.09.10

(51) Int. Cl. **C08F 210/16** (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2023.01.13

(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МОДИФИЦИРОВАННОГО ТИТАНОМ Cr/КРЕМНЕЗЕМНОГО КАТАЛИЗАТОРА**

(31) **63/299,869**

(32) **2022.01.14**

(33) **US**

(86) **PCT/US2023/060670**

(87) **WO 2023/137454 2023.07.20**

(71) Заявитель:

ЭКОВИСТ КАТАЛИСТ

ТЕКНОЛОДЖИЗ ЭлЭлСи (US)

(72) Изобретатель:

Ху Ятао Рейчел, Ли Миоунг, Чжао

Чун, Дин Ларисса (US)

(74) Представитель:

Медведев В.Н. (RU)

(57) Предложен способ получения предшественника модифицированного титаном Cr/кремнеземного (Cr/Ti/(диоксид кремния)) катализатора с высоким объемом пор (ОП>1,5 мл/г), включающий: получение кремнеземного носителя, как правило, исходя из желаемой пористости, чистоты, размера частиц и распределения по размерам; приготовление раствора для нанесения покрытия, содержащего Cr-содержащее соединение, Ti-содержащее соединение и растворитель; смешение раствора для нанесения покрытия с кремнеземным носителем с получением смеси для приготовления катализатора; сушку смеси для приготовления катализатора с получением предшественника Cr/Ti/кремнеземного катализатора. Cr/Ti/кремнеземный катализатор является неожиданно устойчивым к присутствию воды в смеси для получения катализатора, как видно из содержания воды в молярном соотношении H₂O:Ti в интервале 2-50 с весьма незначительным влиянием на объем пор (ОП) и на потенциал ИР предшественника Cr/Ti/кремнеземного катализатора. Также раскрыт такой катализатор, как катализатор полимеризации олефинов, полученный с помощью этого способа.

A1

202491825

202491825

A1

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

2420-581534EA/032

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МОДИФИЦИРОВАННОГО ТИТАНОМ Cr/КРЕМНЕЗЕМНОГО КАТАЛИЗАТОРА

[0001] Настоящая заявка претендует на приоритет предварительной заявки на патент США № 63/299869, поданной 14 января 2022 г., которая включена в данный документ посредством ссылки во всей своей полноте.

Область техники

[0002] Настоящее изобретение относится к способам получения модифицированных титаном предшественников Cr/кремнеземных катализаторов (предшественников Cr/Ti/(диоксид кремния)), в частности, предшественников Cr/Ti/кремнеземных катализаторов с высоким объемом пор (ОП (PV)). Эти предшественники катализаторов могут быть активированы для использования в реакциях полимеризации, таких как полимеризация олефинов. Изобретение также относится к активации предшественников катализаторов и их применению при полимеризации α -олефинов.

Область техники

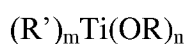
[0003] Одно из основных семейств катализаторов для использования при полимеризации олефинов, в частности, полимеризации этилена для получения полиэтилена высокой плотности (ПЭВП (HDPE)), включает оксид хрома на пористой неорганической подложке, такой как диоксид кремния, оксид алюминия, диоксид титана, оксид тория, оксид магния и их смеси, причем наиболее широко используется диоксид кремния (кремнезем). Этот тип катализатора называют катализатором Филлипса (Cr/диоксид кремния). Промышленное производство Cr/кремнеземных катализаторов, как правило, включает приготовление кремнеземного носителя с требуемыми пористостью (площадью поверхности (ПП (SA)), объем пор (ОП) и распределение пор по размерам), чистотой, размером частиц и распределением по размерам, среди прочих факторов; затем в кремнеземный носитель вводят хромсодержащее соединение с получением предшественника Cr/кремнеземного катализатора; после этого следует активация с получением Cr/кремнеземного катализатора.

[0004] ПЭВП с более высоким индексом расплава (ИР (MI)) или более низкой молекулярной массой (MW) предпочтителен для некоторых областей применения. Хорошо известно, что пористость Cr/кремнеземного катализатора играет решающую роль при регулировании среднего значения MW или ИР получаемого ПЭВП. При прочих равных условиях применение Cr/кремнеземного катализатора с более высоким ОП, как правило, приводит к получению ПЭВП с более низкой средней MW или более высоким ИР. Также хорошо известно, что введение небольших количеств титана в Cr/кремнеземные катализаторы может иметь эффект существенного повышения ИР полученного ПЭВП, в дополнение к повышению активности катализатора и расширению молекулярно-массового распределения полимера (ММР (MWD)). Таким образом,

катализатор, в котором объединены высокий ОП и Ti-модификация, имеет большой коммерческий интерес для промышленности.

[0005] Получение катализатора с высоким ОП требует максимального повышения ОП кремнеземного носителя при приготовлении носителя и минимизации снижения ОП (или усадки пор) при последующем введении Cr-содержащего соединения и/или другого(их) соединения(ий), содержащего(их) желаемый(е) модификатор(ы) катализатора, например, Ti. Максимальное повышение ОП может быть достигнуто несколькими способами, которые хорошо известны специалистам в данной области техники, такими как замена воды в кремнеземном гидрогеле органическим растворителем, обладающим значительно более низким поверхностным натяжением, перед сушкой гидрогеля или сушкой кремнеземного гидрогеля при сверхкритических условиях. Минимизация снижения ОП при последующем введении соединения, содержащего Cr и/или Ti, достигается за счет введения Cr и/или Ti в среде, по существу, не содержащей воды или влаги.

[0006] В известном уровне техники имеются многочисленные сообщения о разных способах введения Ti-содержащего соединения в Cr/кремнеземный катализатор, таких как совместное гелеобразование, при котором Ti вводят в силикагель на самой ранней стадии производства кремнеземного носителя (US 3887494; US 4081407; US 4522987); смешение кремнеземного носителя или частиц Cr/(диоксид кремния) с раствором соединения, содержащего Ti, с последующей сушкой (US 3622521; US 6531565); взаимодействие кремнеземного носителя или Cr/(диоксид кремния) с Ti-содержащим летучим соединением в реакторе с псевдоожижением при повышенной температуре (US 3780011; US 4016343). Последние два варианта совместно называют поверхностным титанированием. Ti-Содержащие соединения, используемые для поверхностного титанирования, обычно выбирают из приведенных ниже групп, и в упомянутом выше уровне техники необходима среда, по существу, не содержащая воды/влаги:



$Ti(acac)_2(OR)_2$, где «acac» означает ацетилацетонат.

[0007] Компания Chevron-Phillips представила несколько изобретений, относящихся к водному титанированию Cr/кремнеземного катализатора полимеризации этилена. Авторы изобретения утверждают, что приготовление Cr/Ti/кремнеземного катализатора в соответствии с известным уровнем техники требует тщательной сушки чувствительных к воде компонентов катализатора, что увеличивает время и стоимость производства катализатора. Одно из раскрытых изобретений связано с водным титанированием Cr/кремнеземных катализаторов с использованием ацетилацетоната титана и другого лиганда, такого как гликоль, карбоксилат, пероксид или их комбинация (US 10858456, US 2020/0392264 A1, которые включены в настоящий документ посредством ссылки). В других изобретениях в целом раскрыты способы водного

титанирования, включающие введение в контакт кремнеземного носителя с раствором, содержащим Ti, с получением титанированного кремнеземного носителя, при этом Ti-содержащий раствор состоит из соединения Ti, растворителя (воды) и добавки (добавок), которая образует хелаты с Ti-содержащим соединением и/или меняет pH раствора, чтобы либо повысить растворимость Ti-соединения в воде, либо улучшить стабильность водного раствора, содержащего соединение Ti. Добавка состоит из карбоксилата и поверхностно-активного вещества (US 10889664, US 2021/0054112 A1), аминокислоты (US 2020/0392261 A1, US 2020/0392265 A1; US 2021/0292446 A1) или, по меньшей мере, из двух компонентов, выбираемых из групп, состоящих из одной или нескольких карбоновых кислот, одного или нескольких кислых фенолов, одного или нескольких пероксид-содержащих соединений и одного или нескольких N-содержащих соединений (US 10894250; US 11110443). Каждый из вышеупомянутых патентов и опубликованных заявок включен в настоящий документ посредством ссылки. Заявлено, что в качестве подходящих соединений Ti используется широкий ряд соединений. Однако применение водных растворов соединения, содержащего Ti, делает эти изобретения непригодными для приготовления Cr/Ti/кремнеземных катализаторов с высоким ОП.

[0008] Раскрываемый способ получения предшественников модифицированных титаном Cr/кремнеземных катализаторов (Cr/Ti/кремнеземные предшественники) и получаемые катализаторы нацелены на преодоление одной или нескольких проблем, изложенных выше, и/или других проблем известного уровня техники. В частности, настоящее изобретение удовлетворяет потребность в экономичном способе получения Cr/Ti/кремнеземного катализатора с высоким ОП и потенциалом стабильно высокого ИР.

Сущность изобретения

[0009] В одном варианте осуществления описан способ получения предшественника модифицированного титаном Cr/кремнеземного катализатора, который включает получение кремнеземного носителя; приготовление раствора для нанесения покрытия, который содержит Cr-содержащее соединение, Ti-содержащее соединение, выбираемое из ацетилацетоната титана, имеющего следующую формулу $(RO)(R'O)Ti(CH_3COCHCOCH_3)_2$, бис(триэтаноламин)диизопропоксида титана или их комбинации; и органический растворитель.

[0010] В одном варианте осуществления Ti-содержащее соединение включает ацетилацетонат титана, где $R=C_2H_5$ и $R'=i-C_3H_7$. В другом варианте осуществления Ti-содержащее соединение включает ацетилацетонат титана, где $R=R'=i-C_3H_7$.

[0011] В одном варианте осуществления способ, описанный в изобретении, также включает смешение раствора для нанесения покрытия с кремнеземным носителем с получением смеси для получения катализатора, где смесь для получения катализатора содержит воду в молярном соотношении $H_2O:Ti$ в интервале 2-50, например, 4-40 или даже 10-30; сушку смеси для получения катализатора с получением предшественника Cr/Ti/кремнеземного катализатора. В одном варианте осуществления предшественник катализатора может иметь объем пор (ОП), по меньшей мере 1,5 мл/г, содержание хрома в

интервале от 0,01 до 3% масс., и содержание титана в интервале от 0,1 до 8% масс. В одном варианте осуществления смешение раствора для нанесения покрытия с кремнеземным носителем с получением смеси для получения катализатора может быть выполнено пропиткой по влагоемкости кремнеземного носителя раствором для нанесения покрытия.

[0012] В одном варианте осуществления предшественник Cr/Ti/кремнеземного катализатора имеет ОП, по меньшей мере, 1,8 мл/г, например, по меньшей мере, 2,0 мл/г. В одном варианте осуществления предшественник Cr/Ti/кремнеземного катализатора имеет ОП в интервале от 1,8 до 2,8 мл/г.

[0013] В одном варианте осуществления соединение Cr растворимо в растворителе и может быть превращено в оксид хрома при прокаливании. Неограничивающие примеры соединения Cr включают нитрат хрома, ацетат хрома, хромат аммония, трет-бутил-хромат или их смеси. В одном варианте осуществления Cr содержит основной ацетат хрома (ОАХ (BCA)), имеющий общую формулу $(Cr_x(OOCCN_3)_y(OH)_{3x-y} \cdot nH_2O$.

[0014] В одном варианте осуществления растворитель содержит, по меньшей мере, один спирт или смесь спиртов. В одном варианте спирт содержит воду в количестве из расчета на молярное соотношение $H_2O:Ti$ до 30.

[0015] В одном варианте осуществления способ, описанный в изобретении, дополнительно включает пиролиз предшественника катализатора в инертной атмосфере. Например, стадия пиролиза может быть проведена в инертной атмосфере при температуре в интервале от 400 до 700°C с образованием пиролизованного предшественника катализатора. В одном варианте осуществления способ дополнительно включает активацию предшественника катализатора или пиролизованного предшественника катализатора в окислительной атмосфере при температурах в интервале приблизительно от 400 до 900°C с превращением предшественника катализатора или пиролизованного предшественника катализатора в активированный катализатор, такой как Cr/Ti/кремнеземный катализатор полимеризации олефинов. Таким образом, также раскрыт предшественник Cr/Ti/кремнеземного катализатора, полученный способом, описанным в изобретении.

[0016] Следует понимать, что как приведенное выше общее описание, так и следующее подробное описание являются только примерными и поясняющими и не ограничивают объект, который может быть заявлен.

Краткое описание чертежей

[0017] Прилагаемые чертежи, которые включены в настоящее описание и составляют его часть, иллюстрируют примерные варианты осуществления и вместе с описанием служат для объяснения раскрытых принципов.

[0018] ФИГ. 1 представляет собой линейный график зависимости ОП катализатора от количества воды в системе приготовления катализатора, выраженного в виде молярного соотношения $H_2O:Ti$, для различных Ti-содержащих соединений. Это соотношение относится к воде, которую вводят через раствор для нанесения покрытия.

Все предшественники катализаторов получены из кремнеземных носителей с одинаковыми ПП и ОП, и все предшественники катализатора содержат приблизительно 2,5% Ti.

[0019] ФИГ. 2 представляет собой линейный график зависимости ВИР (HLMI) от количества воды в системе приготовления катализатора, выраженное в виде молярного соотношения $H_2O:Ti$, для различных Ti-содержащих соединений. Это соотношение относится к воде, которую вводят через раствор для нанесения покрытия. Все предшественники катализаторов получены из кремнеземных носителей с одинаковыми ПП и ОП, и все предшественники катализатора содержат приблизительно 2,5% Ti, за исключением катализатора, обозначенного как Comp 8.

[0020] ФИГ. 3 представляет собой линейный график зависимости ВИР (HLMI) относительно количества воды в системе приготовления катализатора, выраженное в виде молярного соотношения $H_2O:Ti$, для двух разных Ti-содержащих соединений: n-бутоксид титана (TnBT) и ацетилацетонат титана (такой как Tuzor® AA75). Это соотношение относится к воде, которую вводят через раствор для нанесения покрытия. Все предшественники катализатора приготовлены из кремнеземных носителей с одинаковыми ПП и ОП, и все катализаторы содержат приблизительно 2,5% масс. Ti.

Описание изобретения

Определения

[0021] В контексте данного документа «высокий объем пор (ОП (PV))» для Cr/Ti/кремнеземных катализаторов означает ОП 1,5 мл/г или больше, например, ОП 1,8 мл/г или больше, или ОП 2,0 мл/г или больше. В одном варианте осуществления высокий ОП составляет, по меньшей мере, 2,2 мл/г.

[0022] В контексте данного документа «высокий индекс расплава» (ВИР - индекс расплава с повышенной нагрузкой; (HLMI - high load melt index)) является показателем текучести расплавленного полимера и обратно пропорционален средней молекулярной массе полимера, и его измеряют по стандарту ASTM D-1238-4 при нагрузке 21,6 кг при 190°C.

[0023] В контексте данного документа «потенциал высокого ИР» Cr-катализатора, описанного в изобретении, является функцией ИР полимера и прямо пропорционален ИР полимера, полученного с этим катализатором при заданной температуре активации катализатора и заданных условиях полимеризации.

[0024] В контексте данного документа «потенциал высокого индекса расплава (ИР)» определяют относительно катализатора на ФИГ. 2, полученного с использованием Tuzor AA75 и при общем молярном соотношении $H_2O:Ti$ 0,7 (см., например, Comp 13 в таблице 3), что соответствует смеси для приготовления катализатора, по существу не содержащей воды. Этот катализатор представляет собой эталонный катализатор. Как показано на ФИГ. 2, относительный ВИР для ПЭВП, произведенного с этим эталонным катализатором, равен 1,0. Если относительный ВИР для ПЭВП, произведенного с другим Cr/Ti/кремнеземным катализатором, имеющим высокий ОП («катализатор»), составляет

больше приблизительно 0,85, то «катализатор», как считают, имеет потенциал высокого ИР. Таким образом, «потенциал высокого ИР» означает, что «катализатор» производит ПЭВП с ВИР, составляющим, по меньшей мере, приблизительно 85% от ВИР ПЭВП, произведенного с эталонным катализатором, поэтому «катализатор» имеет потенциал высокого ИР, если также соблюдены следующие условия: (а) «катализатор» имеет аналогичные свойства с эталонным катализатором по пористости, содержанию металлов (Cr и Ti), чистоте и размеру частиц; и (b) «катализатор» активирован при тех условиях, и полимеризация этилена проведена при тех же условиях, что и в случае эталонного катализатора.

[0025] До настоящего изобретения в уровне техники указывалось, что для получения Cr-катализатора с высоким ОП, модифицированного Ti, и с потенциалом высокого ИР путем пропитки, система приготовления катализатора (или смесь для приготовления катализатора) должна быть по существу свободна от воды/влаги. Это требует интенсивной сушки кремнеземного носителя и использования чистого органического растворителя, что увеличивает производственные затраты. Неожиданно в настоящем изобретении обнаружено, что при использовании ацетилацетоната титана (например, производимого компанией Dorf Ketal и продаваемого под торговой маркой Tuzor® AA) или бис(триэтаноламин)диизопророксида титана (также производимого компанией Dorf Ketal и продаваемого под торговой маркой Tuzor® TE), можно достичь высокого значения ОП и характеристики высокого ИР даже в том случае, когда система приготовления катализатора содержит высокую концентрацию воды.

[0026] Вода/влаги могут быть введены в систему приготовления катализатора через кремнеземный носитель и/или через раствор для нанесения покрытия, который состоит из Cr-содержащего соединения, Ti-содержащего соединения и органического растворителя. Количество воды, введенное через носитель в виде гидратной воды, количественно определяют по потере массы носителя при сушке, измеренной при 120°C (LOD), и по массе используемого носителя. Вода, введенная через раствор для нанесения покрытия может быть из Cr-содержащего соединения в виде гидратной воды или в виде воды в водном растворе Cr-содержащего соединения, из Ti-содержащего соединения (только для стабильного в воде Ti-содержащего соединения) и из органического растворителя. Содержание воды может быть выражено в массовых процентах (% масс.) от всей смеси для приготовления катализатора (кремнеземный носитель и раствор для нанесения покрытия) или в виде молярного соотношения H₂O:Ti. При получении катализатора пропиткой по влагоемкости преобразование между % масс. и молярным соотношением H₂O:Ti будет зависеть от ОП кремнеземного носителя, так как он определяет требуемый объем раствора для нанесения покрытия, и целевого содержания Ti в катализаторе.

[0027] В одном варианте осуществления воду вводят в систему приготовления катализатора преимущественно через раствор для нанесения покрытия. Установлено, что при использовании ацетилацетоната титана в форме Tuzor® AA75 в качестве титан-содержащего соединения как ОП предшественника Cr/Ti/кремнеземного катализатора, так

и характеристика ИР для полученного катализатора неожиданно оказались устойчивыми к присутствию воды в растворе для нанесения покрытия. Для сравнения, когда н-бутоксид титана (ТпВТ) используют в качестве титан-содержащего соединения, хотя ОП предшественника Cr/Ti/кремнеземного катализатора вполне устойчив к присутствию воды, характеристика ИР для полученного Cr/Ti/кремнеземного катализатора существенно снижается, даже когда присутствует небольшое количество воды/влаги.

[0028] Настоящее изобретение также указывает на непредсказуемость, связанную с тем, как Ti-содержащие соединения влияют на переносимость воды в системе приготовления катализатора с точки зрения ОП предшественника Cr/Ti/кремнеземного катализатора и потенциала ИР полученного Cr/Ti/кремнеземного катализатора. Например, также показано, что бис(триэтаноламин)диизопророксид титана, (Tyzor® TE), хотя и имеет хорошую устойчивость к гидролизу, не является таким же хорошим кандидатом как ацетилацетонат титана (Tyzor® AA75), но снижения ОП и характеристики ИР являются относительно небольшими, если вода присутствует в системе приготовления катализатора. Напротив, бис(аммонийлактато)дигидроксид Ti(IV) (Tyzor® LA), устойчивое к воде Ti-содержащее соединение, показывает, что как ОП предшественника Cr/Ti/кремнеземного катализатора, так и характеристика ИР для полученного катализатора были существенно снижены.

[0029] В одном варианте осуществления молярное соотношение $H_2O:Ti$ и % масс. определяют из расчета на воду, введенную через раствор для нанесения покрытия. Молярное соотношение $H_2O:Ti$ может достигать до 30, например, до 25, например, до 20, без существенного уменьшения ни ОП предшественника катализатора, ни потенциала ИР полученного катализатора. Для предшественников Cr/Ti/кремнеземных катализаторов, полученных из носителя на основе силикагеля с ОП ~2,6 мл/г и имеющих целевое содержание Ti в катализаторе 2,5% масс., молярные соотношения $H_2O:Ti$ соответствует ~10% масс., ~8% масс. и ~7% масс. воды в системе приготовления катализатора.

[0030] ФИГ. 1. представляет собой линейный график зависимости ОП предшественника катализатора относительно количества воды в системе приготовления катализатора, выраженное в виде молярного соотношения $H_2O:Ti$, для ряда различных Ti-содержащих соединений в пересчете на воду, которую вводят через раствор для нанесения покрытия. Все предшественники катализатора содержат 1,0% масс. Cr и приблизительно 2,5% масс. Ti. Все предшественники катализатора также имеют одинаковую ПП (~500 m^2/g). Установлено, что когда используют некоторые Ti-содержащие соединения, ОП предшественника Cr/Ti/кремнеземного катализатора неожиданно устойчив к присутствию воды в растворе для нанесения покрытия. В одном неограничивающем варианте для предшественника катализатора, полученного из ацетилацетоната титана (Tyzor® AA75), ОП остается почти неизменным, когда раствор для нанесения покрытия имеет молярное соотношение $H_2O:Ti$ вплоть до приблизительно 30. ОП заметно падает, но все еще сохраняется выше 1,9 мл/г, даже когда раствор для нанесения покрытия имеет молярное соотношение $H_2O:Ti$, равное 53.

[0031] На ФИГ. 2 показан линейный график зависимости относительного ВИР (НЛМИ) от молярного соотношения $H_2O:Ti$ для ряда разных Ti -содержащих соединений в пересчете на воду, введенную через раствор для нанесения покрытия. Образцы предшественников катализаторов те же, что и на ФИГ. 1. Пунктирная линия показывает относительный ВИР полимера, полученного из предшественника Cr /кремнеземного катализатора с аналогичной ПП и ОП 2,32 мл/г, но без Ti -модификации. Как видно на ФИГ. 2, относительный ВИР остается почти постоянным (в пределах экспериментальной погрешности) для катализатора, приготовленного из ацетилацетоната титана (Tyzor® AA75) и бис-триэтаноламиндиизопророксида титана (Tyzor® TE), даже если раствор для покрытия содержит воду в молярном соотношении $H_2O:Ti$, достигающем приблизительно до 30, например, вплоть до 20. Обнаружено, что эти Ti -содержащие соединения устойчивы к присутствию воды в растворе для нанесения покрытия, особенно по сравнению с другими Ti -содержащими соединениями, такими как n -бутоксид титана (TnBT) или бис(аммонийлактато)дигидроксид $Ti(IV)$ (Tyzor® LA).

[0032] В другом варианте осуществления воду вводят в систему приготовления катализатора преимущественно через кремнеземный носитель в форме гидратной воды. Когда воду вводят через кремнеземный носитель, молярное соотношение $H_2O:Ti$ может достигать вплоть до 50 и может лежать в интервале 2-50, например, в интервале 4-40, например, в интервале 10-30, при относительно небольшом снижении ОП предшественника катализатора и при незначительном снижении потенциала ИР для полученного катализатора. Для предшественников Cr/Ti /кремнеземного катализатора, полученных на носителе на основе силикагеля с ОП ~2,6 мл/г и имеющих целевое содержание Ti в катализаторе 2,5% масс., приведенные выше молярные соотношения $H_2O:Ti$ соответствуют ~15% масс., ~1-12% масс. и ~3-9% масс. воды в системе приготовления катализатора.

[0033] На ФИГ. 3 представлен линейный график зависимости относительного ВИР (НЛМИ) от молярного соотношения $H_2O:Ti$ двух разных Ti -содержащих соединений, n -бутоксида титана (TnBT) и ацетилацетоната титана (Tyzor® AA75), в пересчете на воду, которую вводят через кремнеземный носитель. Как видно на этой фигуре, относительный ВИР остается почти постоянным для катализатора, приготовленного из ацетилацетоната титана (такого как Tyzor® AA75), даже когда кремнеземный носитель содержит воду молярном соотношении $H_2O:Ti$ приблизительно до 46. Напротив, относительный ВИР для катализатора, приготовленного из TnBT, падает приблизительно до 0,6, когда носитель содержит воду в молярном соотношении $H_2O:Ti$ приблизительно 6.

[0034] Без привязки к теории можно отметить, что присутствие воды в системе приготовления катализатора может приводить к двум негативным воздействиям на потенциал ИР Cr/Ti /кремнеземных катализаторов с высоким ОП. Она может снижать ОП катализатора, тем самым уменьшать потенциала ИР катализатора. Она также может гидролизовать чувствительное к воде Ti -содержащее соединение, такое как TnBT, вызывать олигомеризацию и полимеризацию Ti -содержащего соединения с образованием

разновидностей Ti в растворе для нанесения покрытия и/или на поверхности кремнеземного носителя, которые менее эффективны при повышении потенциала ИР катализатора. Неожиданно установлено, что, когда устойчивые к гидролизу ацетилацетонат титана (такой как Tuzor® AA) или бис(триэтанолламин)диизопророксид титана (такой как Tuzor® TE), особенно ацетилацетонат титана, используют в качестве Ti-содержащего соединения при получении Cr/Ti/кремнеземного катализатора с высоким ОП, как ОП предшественника катализатора, так и эффективность Ti, добавленного для повышения потенциала ИР катализатора, устойчивы к присутствию воды/влаги в системе приготовления катализатора. Как показано на ФИГ. 2 и 3, даже если система приготовления катализатора содержит воду в молярном соотношении H₂O:Ti вплоть до 50, или вплоть до 40, или вплоть до 30, введенную или через кремнеземный носитель или через раствор для нанесения покрытия, относительный ВИР поддерживается на уровне приблизительно >0,85. Таким образом, настоящее изобретение раскрывает способ, позволяющий исключать обычные, занимающие много времени стадии сушки, применяемые в предшествующем уровне техники при производстве Cr/Ti/кремнеземного катализатора с высоким ОП.

[0035] В одном варианте осуществления раскрыт способ производства Cr/Ti/кремнеземного катализатора с высоким ОП и постоянным потенциалом высокого ИР, не прибегая к интенсивной сушке чувствительных к воде компонентов, таких как кремнеземный носитель и/или органический растворитель (такой как спирт). В этом варианте используют подходящее Ti-содержащее соединение, например, ацетилацетонат титана или бис(триэтанолламин)-диизопророксид титана. Хотя введение Cr-содержащего соединения и введение Ti-содержащего соединения могут быть проведены отдельно, а порядок введения может быть изменен на противоположный, одним из типичных способов с экономической точки зрения является одновременное введение Cr-содержащего соединения и Ti-содержащего соединения. Установлено, что путем смешения кремнеземного носителя с высоким ОП с раствором, содержащим подходящее Cr-содержащее соединение, Ti-содержащие соединения, такие как, но без ограничения, ацетилацетонат титана или бис(триэтанолламин)диизопророксида титана, и спирт в качестве растворителя (раствор для нанесения покрытия), Cr/Ti/кремнеземный катализатор с высоким ОП и постоянным потенциалом высокого ИР может быть получен из этой смеси, которая, если рассматривать совместно, содержит существенное количество воды. Включение воды в молярном соотношении H₂O:Ti вплоть до 50, или вплоть до 40, или вплоть до 30, в смеси кремнеземного носителя и раствора для нанесения покрытия оказывает небольшое воздействие на ОП предшественника катализатора и незначительное воздействие на потенциал ИР приготовленного Cr/Ti/кремнеземного катализатора. Таким образом, нет необходимости в тщательной сушке ни кремнеземного носителя, ни спирта, который по существу не содержит влаги, чтобы получить Cr/Ti/кремнеземный катализатор, который имеет не только высокий ОП, а также характеристику высокого ИР.

[0036] В одном варианте осуществления методика приготовления катализатора включает:

- выбор кремнеземного носителя, который имеет желаемые пористость, чистоту, размер частиц и распределение по размерам. Носитель может иметь содержание влаги в молярном соотношении $H_2O:Ti$ вплоть до 50, например, 2-50, например, 4-40, например, 10-30. В одном варианте кремнеземный носитель содержит воду из расчета на молярное соотношение $H_2O:Ti$ вплоть до 45, или вплоть до ~13% масс. в смеси для получения катализатора в случае кремнеземного носителя с ОП ~2,6 мл/г и содержанием Ti в целевом катализаторе 2,5%, и может быть использован как он есть.

- приготовление раствора для нанесения покрытия, содержащего Cr -содержащее соединение, Ti -содержащее соединение и растворитель в виде спирта, который может содержать воду из расчета на молярное соотношение $H_2O:Ti$ вплоть до 30. Неограничивающие примеры Ti -содержащих соединений, которые могут быть использованы в изобретении, включают ацетилацетонат титана, или бис-(триэтаноламин)диизопропоксид титана.

- предшественник катализатора соответствующим образом содержит от 0,01 до 3% масс. хрома в пересчете на элемент, например, от 0,1 до 2%, или даже от 0,25 до 1,5%; предшественник катализатора соответствующим образом содержит от 0,1 до 8% масс. титана в пересчете на элемент, например, от 0,5 до 5% или даже от 1 до 4%.

- смешение раствора для нанесения покрытия с кремнеземным носителем. В одном варианте применяют технологию пропитки по влагоемкости кремнеземного носителя раствором для нанесения покрытия. При совокупном рассмотрении смесь для получения катализатора содержит воду в молярном соотношении $H_2O:Ti$ вплоть до 50, или до 40, или до 30, с типичными интервалами от 2 до 50, например, от 4 до 40 или даже от 10 до 30, включающую воду из кремнеземного носителя и раствора для нанесения покрытия.

- сушку смеси с получением предшественника Cr/Ti /кремнеземного катализатора.

- необязательно пиролиз предшественника катализатора в инертной атмосфере, такой как N_2 , при температурах в интервале приблизительно от 400 до 700°C, с получением пиролизованного предшественника катализатора.

- активацию предшественника катализатора или пиролизованного предшественника катализатора в окислительной атмосфере, такой как сухой воздух, при температурах в интервале приблизительно от 400 до 900°C с превращением предшественника катализатора в активированный катализатор.

[0037] В одном варианте осуществления описано применение в рассмотренном способе ацетилацетоната титана. Если более гидролизуемое соединение Ti , такое как алкоксид Ti , $Ti(OR)_4$ (где все R могут быть одинаковыми или разными), используют для приготовления Cr/Ti /кремнеземного катализатора, даже включение очень небольшого количества воды в смесь оказывает очень негативное влияние на потенциал ИР приготовленного Cr/Ti /кремнеземного катализатора, даже если это не влияет на ОП катализатора. Не привязываясь к теории можно предположить, что это обусловлено

олигомеризацией/полимеризацией молекул легко гидролизуемого соединения Ti, а титанирование Cr/кремнеземного катализатора такими олигомеризованными/полимеризованными разновидностями Ti намного менее эффективно для повышения потенциала ИР катализатора.

[0038] Даже когда при приготовлении катализатора используют сухой спиртовой растворитель и предварительно высушенный кремнеземный носитель, распределение Ti среди частиц полученного предшественника Cr/Ti/кремнеземного катализатора является довольно неравномерным при использовании Ti(OR)₄ в качестве Ti-содержащего соединения, если загрузка Ti находится ниже однослойного насыщения кремнеземного носителя. Это заметно отличается от предшественника Cr/Ti/кремнеземного катализатора, полученного из ацетилацетоната титана. Даже когда смесь для получения катализатора содержит воду в молярном соотношении H₂O:Ti приблизительно вплоть до 50, полученный предшественник катализатора имеет хорошую однородность распределения Ti среди частиц. Однородность распределения Ti в предшественнике Cr/Ti/кремнеземного катализатора, полученном из бис(триэтанол-амин)диизопророксида титана (такого как Tuzor® TE), находится между предшественником, полученным из Ti(OR)₄, и предшественником из ацетилацетоната титана (такого как Tuzor® AA).

[0039] Однородность распределения Ti среди частиц предшественника катализатора количественно определяют следующим образом. Под сканирующим электронным микроскопом (СЭМ (SEM)) случайным образом выбирают 60 частиц из образца предшественника катализатора и анализируют на содержание Ti с использованием нестандартной энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS, система Brucker Nano QUANTAX 200 с детектором Brucken Nano XFlash 6|30, подсоединенным к блоку Hitachi SEM). Содержание Ti, выражаемое из расчета на массу (SiO₂+TiO₂+Cr₂O₃), рассчитывают на основании метода P/B-ZAF по линии Ti K. Определяют среднее содержание Ti и среднеквадратичное отклонение. Относительное среднеквадратичное отклонение (RSD), рассчитываемое по уравнению 1, используют для количественной оценки однородности распределения Ti между частицами. Более низкое значение RSD означает более однородное распределение Ti.

$$[0040] RSD = \frac{\text{Стандартное отклонение}}{\text{Среднее}} \times 100 \quad \text{Уравнение 1}$$

[0041] Как описано, потенциал ИР Cr-катализатора, представленного в изобретении, является функцией и прямо пропорционален потенциалу ИР полимера, полученного с этим катализатором. Например, когда Cr-катализатор, активированный при определенной температуре, используют для полимеризации этилена в определенных условиях, потенциал ИР Cr-катализатора прямо пропорционален ВИР (HLM) полимеризованного этилена. Чем выше ВИР полимера, тем выше потенциал ИР катализатора.

[0042] Плотность описанных полимеров измеряют по стандарту ASTM D-792-13.

[0043] ВИР и плотность измеряют на полиэтиленовых гранулах. Образцы

полимерного порошка стабилизируют антиоксидантами на уровне 2000 ч/млн. Антиоксиданты представляют собой смеси (1:1) бутилированного гидрокситолуола (BHT) и стерически затрудненного фенольного первичного антиоксиданта, тетраакис[3-[3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил]пропионат пентаэритрита, продаваемого компанией BASF под торговой маркой IRGANOX[®] 1010. Стабилизированные полимерные порошки перерабатывают в гранулы с помощью одношнекового экструдера, модель RCP-0625, от компании Randcastle.

[0044] Уровни хрома (Cr) и титана (Ti) в каталитической композиции измеряют с помощью рентгеновской флуоресценции (XRF) с использованием автоматического последовательного спектрометра PANalytical Magix Pro или Zetium. Образцы прокаливают на воздухе при 1000°C, затем готовят в виде сплавленных таблеток с использованием бората лития (флюс). Сплавление обычно происходит между 1000 и 1250°C. Уровни Cr и Ti выражают в виде массового процента предшественника катализатора после прокаливания при 1000°C.

[0045] Площадь поверхности (ПП) и объем пор (ОП) предшественника катализатора измеряют методом азотной порометрии с использованием испытательного блока Autosorb-6 от компании Quantachrome Corporation (новая Anton Paar GmbH). Образцы вначале обезгаживают при 350°C, по меньшей мере, в течение 4 часов в блоке дегазации Autosorb-6. Многоточечную площадь поверхности рассчитывают с использованием теории БЭТ (ВЕТ), отбирая данные точек в интервале P/P_0 от 0,05 до 0,30. Результаты измерения объема пор записывают при значении P/P_0 0,984 на отрезке десорбции. В одном варианте площадь поверхности материала неорганического носителя, описанного в изобретении, лежит в интервале от 100 до 1000 м²/г, например, от 200 до 800 м²/г, например, от 300 до 700 м²/г, например, от 400 до 600 м²/г.

[0046] В одном варианте осуществления материал неорганического носителя содержит пористый неорганический оксид, такой как диоксид кремния (кремнезем). В варианте осуществления размер частиц кремнеземного носителя измеряют по рассеянию света с помощью такого прибора, как Malvern Mastersizer[™], модель 2000 или 3000. Используемое фактическое значение для показателя преломления диоксида кремния равно 1,4564, а для мнимого показателя преломления частицы 0,1, при этом показатель преломления водного дисперсанта равен 1,33.

[0047] В одном варианте осуществления материал неорганического носителя, как правило, находится в форме частиц, имеющих медианный диаметр частиц от 1 до 300 микрометров (мкм). Типичный медианный диаметр также применяют для частиц предшественника катализатора и для частиц активированного катализатора, которые имеют по существу такой же диаметр частиц, как и материал-носитель. В одном варианте частицы имеют d_{90} 500 мкм или меньше, например, 400 мкм или меньше. Они могут иметь d_{90} 300 мкм или меньше. Частицы могут иметь d_{10} 1 мкм или больше, например, 10 мкм или больше. (В порядке уточнения, d_{90} представляет собой диаметр, при котором 90% частиц имеют диаметр меньше чем d_{90} . То же относится к d_{50} и d_{10}). В одном

варианте частицы имеют d_{50} от 1 до 300 мкм, например, от 5 до 250 мкм, даже от 25 до 150 мкм.

[0048] В одном варианте материал неорганического носителя имеет пористость от 1,7 до 3,5 мл/г или от 2,1 до 3,3 мл/г, например, от 2,3 до 3,0 мл/г или даже от 2,5 до 3,0 мл/г.

Примеры и эксперименты

[0049] Следующие неограничивающие примеры, которые следует рассматривать как типичные, дополнительно разъясняют настоящее изобретение.

[0050] Для приготовления катализатора используют четыре партии кремнеземного носителя высокой чистоты. Свойства образцов носителей приведены в таблице 1. Содержание металлических примесей, которые обычно находятся в коммерческом силикагеле, произведенном из силиката натрия, находится ниже 100 ч/млн.

Таблица 1. Свойства образцов кремнеземного носителя

Партия	ПП, (м ² /г)	ОП, (см ³ /г)	d10, (мкм)	d50, (мкм)	d90, (мкм)
A	561	2,52	37	106	179
B	567	2,62	54	118	191
C	556	2,59	30	111	183
D	553	2,00	64	117	187

[0051] В одном варианте Cr-содержащим соединением является основной ацетат хрома (ОАХ (BCA)) общей формулы $(Cr_3(OOCC_2H_5)_7(OH)_2) \cdot xH_2O$. В конкретной партии используемого ОАХ x равен приблизительно 2,6, что соответствует 24,0% Cr.

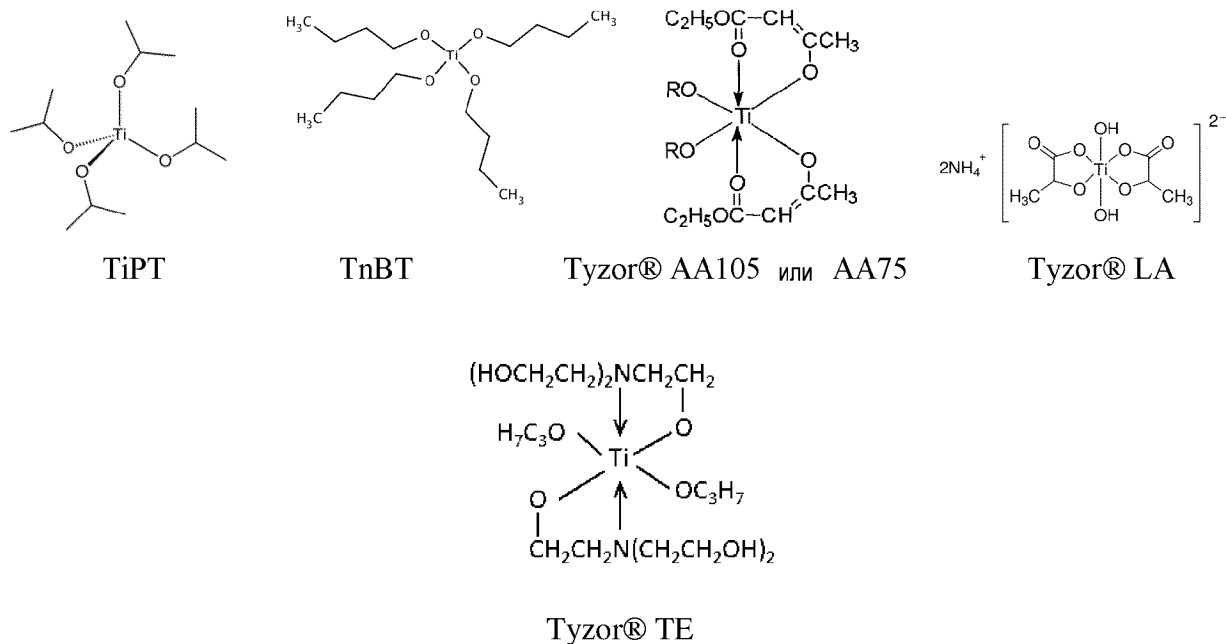
[0052] В разных вариантах осуществления используемыми Ti-содержащими соединениями являются:

- алкоксид титана: $Ti(OR)_4$, R=n-C₄H₉ для n-бутоксид титана (TnBT), R=i-C₃H₇ для изопропоксида Ti (TiPT).

- ацетилацетонат титана: $(RO)(R'O)Ti(CH_3COCHCOCH_3)_2$, R=C₂H₅ и R'=i-C₃H₇ (CAS № 445398-76-5), поставляемый компанией Dorf Ketal под торговой маркой AA-105 (активный ингредиент 100%), или R=R'=i-C₃H₇ (CAS № 17927-72-9), поставляемый компанией Dorf Ketal под торговой маркой AA-75 (активный ингредиент 75%, изопропанол 25%).

- бис(триэтаноламин)диизопропоксид титана: $Ti(O-iC_3H_7)_2[N(C_2H_4OH)_2(C_2H_4O)]_2$ (CAS № 36673-16-2), поставляемый компанией Dorf Ketal под торговой маркой Tyzor® TE в виде раствора в изопропанол.

- бис(аммонийлактато)дигидроксид Ti(IV): $(NH_4)_2(CH_3CHOCOO)_2Ti(OH)_2$ (CAS № 65104-06-5), поставляемый компанией Dorf Ketal под торговой маркой Tyzor® LA в виде 50%-ного водного раствора.



[0053] Неограничивающий пример общих стадий, используемых в способе приготовления предшественника катализатора, представлен ниже:

1. Выбор кремнеземного носителя из четырех партий, перечисленных в таблице 3. Этот кремнеземный носитель перед использованием сушат до разного содержания влаги, выражаемого в виде потери при сушке LOD, лежащей в интервале от 0,4 до приблизительно 30%.

2. Приготовление раствора для нанесения покрытия вначале путем растворения порошка основного ацетата хрома (ОАХ) в метаноле с последующим добавлением в раствор Тi-содержащего соединения при хорошем перемешивании. Порядок добавления ОАХ и Тi-содержащего соединения может быть обратным. Общий объем раствора для нанесения покрытия заполняет весь ОП кремнеземного носителя (пропитка по влагоемкости). Метанол может иметь содержание воды вплоть до 30% масс.

3. Пропитка кремнеземного носителя раствором для нанесения покрытия с использованием подходящего способа, например, с помощью устройства Rotovar machine. Раствор для нанесения покрытия может быть добавлен к носителю приблизительно за 10-30 мин, после чего следует перемешивание еще 60 минут.

4. Сушка кремнеземного носителя, пропитанного раствором для нанесения покрытия, в вакуумной печи при 100°C с получением предшественника катализатора, который по существу не содержит растворитель.

5. Необязательно пиролиз предшественника катализатора при повышенной температуре, например, 300-700°C или даже 450-600°C. Эту стадию проводят в инертной атмосфере, такой как азот, для пиролиза органических лигандов, связанных с ОАХ и Тi-содержащим соединением.

[0054] Активация катализатора: приблизительно 10 г предшественника катализатора или пиролизованного предшественника катализатора активируют в

кварцевом реакторе с псевдооживленным слоем с использованием сухого воздуха в качестве газа для псевдооживления (в другом варианте, псевдооживление начинают с помощью сухого азота в качестве газа для псевдооживления, затем переключают на сухой воздух при 300-450°C. Температуру поддерживают при 650°C в течение 5 часов перед охлаждением и последующим переключением на азот при 300°C.

[0055] Стендовая полимеризация: приблизительно 175 мг активированного катализатора переносят в реактор суспензионной полимеризации, содержащий 2,5 л изобутана, и испытывают в полимеризации этилена с 1-гексеном в качестве сомономера. Концентрацию этилена в изобутане регулируют на уровне 10% мол. Все опыты по полимеризации проводят при 100°C, но в некоторых экспериментах при начале полимеризации в реактор впрыскивают за один цикл 5 мл 1-гексена, а в других вариантах 15 мл 1-гексена. Во всех случаях полимеризацию завершают, когда производительность катализатора достигает 2500 г/г. Реактор стравливают и извлекают полученные порошки полимера. Порошки полимера затем смешивают с 2000 ч/млн антиоксидантов, растворенных в ацетоне, с последующей сушкой стабилизированных полимерных порошков. Антиоксиданты состоят из смеси (1:1) ВНТ и IRGANOX® 1010. Эти стабилизированные полимерные порошки затем превращают в полимерные гранулы для определения ВИР (НЛМІ) и плотности.

Сравнительные примеры 1-12:

[0056] В этих экспериментах в случае сравнительных примеров все образцы предшественника катализатора готовят из н-бутоксид титана, который является быстро гидролизуемым Ti-содержащим соединением, но из кремнеземного носителя с меняющейся LOD в интервале от 0,4 до 21%, что соответствует воде в молярном соотношении H₂O:Ti в интервале от 0,4 до 28, и из раствора для нанесения покрытия, имеющего меняющееся содержание воды вплоть до молярного соотношения H₂O:Ti в интервале от 0,3 до 18, как обобщено в таблице 4. Таким образом, воду вводят в систему приготовления катализатора из двух источников, из кремнеземного носителя и из раствора для нанесения покрытия.

[0057] Вода, введенная в систему приготовления катализатора через кремнеземный носитель, через раствор для нанесения покрытия, а также как через кремнеземный носитель, так и через раствор для нанесения покрытия, в виде молярного соотношения H₂O:Ti и в виде массового процента от смеси для получения катализатора (носитель+раствор для нанесения покрытия), также указана в таблице 2. Все предшественники катализатора, перечисленные в таблице 2, содержат приблизительно 1,0% Cr и 2,5% Ti, за исключением предшественника катализатора Comp 8, который не содержит Ti. В таблице 2 также приведены данные по ПП и ОП для предшественников катализатора.

Таблица 2. Сравнительные примеры (с использованием TnVT в качестве Ti-предшественника)

Пример	Образец получения	Предшественник ПЭВП
--------	-------------------	---------------------

1,2										катализатора		Rel. ВИР	
	Носитель		Пок- рытие	Молярное соотношение H ₂ O:Ti			H ₂ O% масс. от смеси ³			Пористост ь			Расп. Ti ⁴
	Парти я	LOD (% масс.)		Соед. Ti	Из носи- теля	Из р- ра покры- тия	Всего	Из носи- теля	Из р- ра покры- тия	Всего	ПП (м ² /г)		
Comp 1	С	0,4	TnBT	0,4	0,3	0,7	0,1	0,1	0,2	512	2,35	n/d	0,83
Comp 2	С	6,8	TnBT	7,7	0,3	8,0	2,4	0,1	2,5	517	2,36	n/d	0,64
Comp 3	С	6,8	TnBT	7,7	1,2	8,9	2,4	0,4	2,8	511	2,32	n/d	0,46
Comp 4	С	6,8	TnBT	7,7	2,1	9,8	2,4	0,7	3,1	506	2,33	n/d	0,29
Comp 5	С	6,8	TnBT	7,7	3,9	11,6	2,4	1,2	3,7	494	2,31	n/d	0,25
Comp 6	С	6,8	TnBT	7,7	9,4	17,1	2,4	2,9	5,4	512	2,39	n/d	0,22
Comp 7	С	6,8	TnBT	7,7	18,2	25,9	2,4	5,8	8,2	516	2,37	n/d	0,20
Comp 8	С	6,8					2,5	0,1	2,6	511	2,32	n/d	0,22
Comp 9	В	0,4	TnBT	0,4	0,3	0,7	0,1	0,1	0,2	477	2,25	50%	0,83
Comp 10	А	0,4	TnBT	0,4	2,0	2,4	0,1	0,7	0,8	529	2,27	53%	0,49
Comp 11	А	5,1	TnBT	5,6	0,3	5,8	1,8	0,1	1,9	514	2,25	63%	0,59
Comp 12	В	20,9	TnBT	27,5	0,3	27,8	8,1	0,1	8,2	520	2,14	59%	0,58

n/d - не обнаружено

[0058] Все образцы предшественника катализатора в таблице 2 получены из кремнеземного носителя, имеющего переменные значения LOD, OAX, TnBT (за исключением Comp 8 для которого не используют TnBT), а также метанол, содержащий переменные количества воды. В случае Comp 1-8 (экспериментальный набор №1) полимеризацию проводят в реакторе №1 и сополимеризуют с 5 мл 1-гексена. В случае Comp 9-12 (экспериментальный набор №2) полимеризацию проводят в реакторе №2 и сополимеризуют с 15 мл 1-гексена. В таблице 2 «смесь» означает смесь для получения катализатора, содержащую носитель и раствор для нанесения покрытия. Кроме того, однородность распределения Ti, выраженную в виде относительного среднеквадратичного отклонения (RSD) содержания Ti, определяют по EDS на 60 случайно выбранных частицах предшественника катализатора.

[0059] Все образцы предшественника катализатора активируют при 650°C, а эксперименты по стендовой полимеризации проводят с 5 или 15 мл 1-гексена, как указано в таблице 2. Так как эксперименты набора №1 и №2 проводят в разные периоды времени (следовательно, с колебаниями по чистоте разных исходных материалов) и с использованием разных реакторов стендовой полимеризации и разных условий полимеризации, нет смысла сравнивать абсолютные значения этих двух экспериментальных наборов. Однако каждый набор экспериментов включает контрольный образец предшественника катализатора, который приготовлен из предварительно высушенного кремнеземного носителя, OAX, Tyzor AA75 и чистого

метанола (Сomp 13, см. ниже). Путем нормализации ВИР каждого эксперимента относительно ВИР его соответствующего контрольного катализатора можно провести сравнение относительных ВИР между этими двумя наборами экспериментов. Значения относительного ВИР также указаны в таблице 2.

[0060] Когда ТnBT используют в качестве Тi-предшественника, присутствие воды в молярном соотношении $H_2O:Ti$ до приблизительно 28, что эквивалентно 8% масс. H_2O в смеси для получения катализатора, оказывает негативное влияние на ОП предшественника катализатора. Однако присутствие воды в системе приготовления катализатора даже при таком низком молярном соотношении $H_2O:Ti$ как 2,4 существенно уменьшает потенциал ИР (см., Сomp 10). Вода, присутствующая в растворе для нанесения покрытия, оказывает намного более высокое негативное воздействие на потенциал ИР, чем вода, присутствующая в носителе, при таком же уровне молярного соотношения $H_2O:Ti$. Например, вода в молярном соотношении $H_2O:Ti$ 2,0, введенная через раствор для нанесения покрытия, и в молярном соотношении $H_2O:Ti$ 0,4, введенная через кремнеземный носитель (общее молярное соотношение $H_2O:Ti$ 2,4) понижает относительный ВИР до 0,49 (Сomp 10). Напротив, вода в молярном соотношении $H_2O:Ti$ 7,7, введенная через кремнеземный носитель, и в молярном соотношении $H_2O:Ti$ 0,3, введенная через раствор для нанесения покрытия (общее молярное соотношение $H_2O:Ti$ 8,0) снижает относительный ВИР только до 0,64 (Сomp 2). Не желая связываться с теорией полагают, что вредное воздействие воды в системе приготовления катализатора на потенциал ИР Cr/Ti/кремнеземного катализатора, полученного из ТnBT, вероятно, связано с быстрым гидролизом ТnBT водой. Это не только приводит к неоднородному распределению Тi между разными частицами катализатора, но и, вероятно, меняет технические характеристики предшественника Тi и связывание Тi с кремнеземным носителем. Вода в растворе для нанесения покрытия легко доступна для гидролиза ТnBT, тогда как ТnBT вынужден конкурировать с поверхностными гидроксильными группами диоксида кремния за воду в кремнеземном носителе, поэтому вода в растворе для нанесения покрытия на предшественнике Cr/Ti/кремнеземного катализатора, полученном из ТnBT, более вредна для потенциала ИР катализатора. Плохая однородность распределения Тi между частицами предшественника Cr/Ti/кремнеземного катализатора, полученного из ТnBT, иллюстрируется высоким относительным отклонением (RSD) содержания Тi в отдельных частицах (в интервале 50-60%).

Примеры по изобретению 1-7 и сравнительный пример 13

[0061] В этих примерах по изобретению все образцы предшественника катализатора готовят из ацетилацетоната титана: $(RO)(R'O)Ti(CH_3COCHCOCH_3)_2$, $R=R'=i-C_3H_7$ (CAS № 17927-72-9), поставляемого компанией Dorf Ketal под торговой маркой Tyzor® AA75, в качестве Тi-содержащего соединения, представляющего собой медленно гидролизующийся Тi-предшественник. Кремнеземный носитель имеет меняющееся значение LOD вплоть до 30% масс., что соответствует молярному соотношению $H_2O:Ti$ до 46. Раствор для нанесения покрытия содержит переменные

количества воды в интервале воды по молярному соотношению $H_2O:Ti$ от 5 до 53. Общее содержание воды меняется по воде в молярном соотношении $H_2O:Ti$ в интервале от 5 до 53. В таблице 3 приведены условия получения катализатора. Как и в сравнительных примерах, все предшественники катализатора, перечисленные в таблице 3, содержат приблизительно 1,0% Cr и 2,5% Ti. Все образцы предшественника катализатора оценивают по ПП и ОП, а результаты указаны в таблице 3. Все образцы предшественника катализатора, за исключением одного, анализируют на однородность распределения Ti. Результаты приведены в таблице 3. Контрольный образец, обозначенный как Comp 13, готовят аналогично заявляемым примерам 1-7, за исключением того, что Comp 13 готовят из смеси для приготовления катализатора, которая по существу не содержит воду с молярным соотношением $H_2O:Ti$ 0,7, способом, раскрытым в предшествующем уровне техники.

[0062] Все образцы предшественника катализатора активируют при $650^\circ C$. Эксперименты по полимеризации проводят при $100^\circ C$ с 15 мл 1-гексена. Полученные образцы полимера стабилизируют, гранулируют и определяют ВИР. Относительный ВИР рассчитывают с использованием Comp 13 в качестве контроля.

Таблица 3. Примеры по изобретению 1-7; сравнительный пример 13 (Tuzor® AA75 в качестве Ti-предшественника)

Пример	Приготовление образца									Предшественник катализатора			ПЭВ П
	Носитель		Пок- рыти е	Молярное соотношение $H_2O:Ti$			$H_2O\%$ масс. на смесь			Пористость		Распр .Ti	
	Парти я	LOD (% масс.)		Соед. .Ti	Из нос- ля	Из р- ра пок- тия	Всего	Из нос- ля	Из р-ра пок-тия	Всег о	ПП (m^2/g)		ОП (cm^3/g)
Comp 13 (контр.)	A	0,4	AA 75	0,4	0,3	0,7	0,1	0,1	0,2	488	2,21	8%	1,00
Inv 1	A	0,4	AA7 5	0,4	5,2	5,6	0,1	1,7	1,9	481	2,20	6%	1,09
Inv 2	A	0,4	AA7 5	0,4	13,4	13,8	0,1	4,5	4,6	492	2,20	7%	0,92
Inv 3	A	0,4	AA7 5	0,4	26,5	27,0	0,1	8,9	9,0	506	2,18	12%	0,87
Inv 4	A	0,4	AA7 5	0,4	52,7	53,1	0,1	17,6	17,7	522	1,94		
Inv 5	B	10,1	AA7 5	11,7	0,3	11,9	3,6	0,1	3,6	491	2,31	9%	0,94
Inv 6	B	20,9	AA7 5	27,5	0,3	27,8	8,1	0,1	8,1	496	2,13	8%	1,10
Inv 7	B	30,4	AA7 5	45,8	0,3	46,1	12,8	0,1	12,9	497	2,06	6%	0,87

[0063] Что касается таблицы 3, примеров Comp 13 и Inv 1-7, то полимеризацию проводят в реакторе №2 и сополимеризуют с 15 мл 1-гексена. При использовании ацетилацетоната титана $(RO)(R'O)Ti(CH_3COCHCOCH_3)_2$, $R=R'=i-C_3H_7$ (CAS № 17927-72-9, поставляемый компанией Dorf Ketal под торговой маркой Tuzor® AA75) в качестве Ti-содержащего соединения для приготовления предшественника катализатора присутствие воды в молярном соотношении $H_2O:Ti$ до 30 оказывает пренебрежимо малое влияние на ОП предшественника катализатора. Также отсутствует существенное влияние на потенциал ИР катализатора. Когда смесь для получения катализатора содержит воду в молярном соотношении $H_2O:Ti$ приблизительно 46 (Inv 1-7), наблюдается заметное снижение ОП. Несмотря на такое заметное снижение ОП, относительный ВИР все еще остается на уровне 87%. Эти результаты демонстрируют, что когда AA75 используют в качестве Ti-содержащего соединения при получении Cr/Ti/кремнеземного катализатора, система обладает замечательной устойчивостью к присутствию воды в системе.

[0064] Предшественники Cr/Ti/кремнеземного катализатора, полученные из ацетилацетоната титана $(RO)(R'O)Ti(CH_3COCHCOCH_3)_2$, $R=R'=i-C_3H_7$ (CAS № 17927-72-9, (Tuzor® AA75), имеют намного более хорошую однородность распределения Ti, определяемую с помощью SEM-EDS. RSD для Ti среди частиц лежит в интервале от 6 до 12%, что намного ниже, чем RSD в интервале 50-60% в случае полученных из TnBT предшественников.

Сравнительный пример 14 и пример по изобретению 8

[0065] Ацетилацетонат титана более устойчив к гидролизу. Однако высокая устойчивость Cr/Ti/кремнеземного катализатора, полученного из этого Ti-содержащего соединения, к присутствию воды в смеси для получения катализатора в отношении потенциала ИР катализатора не может быть полностью объяснено его медленным гидролизом. Tuzor® LA является стабильным в воде хелатным соединением Ti и коммерчески доступен в виде водного раствора в концентрации 50%. Это Ti-содержащее соединение вместе с OAX и чистым MeOH используют для получения образца Cr/Ti/кремнеземного катализатора, содержащего 1% Cr и 2,5% Ti, из кремнеземного носителя A. Хотя в качестве растворителя используют чистый метанол для приготовления раствора для нанесения покрытия, воду вводят в раствор для нанесения покрытия из Tuzor® LA и общее содержание воды в системе приготовления катализатора соответствует молярному соотношению $H_2O:Ti$, равному 17.

[0066] Как ни странно, ОП предшественника катализатора был значительно ниже 1,73 мл/г, чем ОП Cr/Ti/кремнеземных катализаторов, полученных или из TnBT, или из ацетилацетоната титана (такого как Tuzor® AA), причем в смеси для получения катализатора рецептуры имеют одинаковое содержание воды или даже выше. Чтобы исключить влияние ОП катализатора на характеристику ИР, предшественник Cr/Ti/кремнеземного катализатора по этому изобретению готовят из кремнеземного носителя с более низким ОП (носитель D), используя ацетилацетонат титана, $(RO)(R'O)Ti(CH_3COCHCOCH_3)_2$, $R=R'=i-C_3H_7$ (CAS № 17927-72-9), поставляемый

компанией Dorf Ketal под торговой маркой Tyzor® AA75, в качестве Ti-содержащего соединения, ОАХ и метанол, содержащий воду, эквивалентную молярному соотношению $H_2O:Ti$ 12. Этот предшественник катализатора содержит 1,0% Cr и 2,5% Ti. Катализатор также имеет ПП и ОП, хорошо соответствующие ПП и ОП предшественника катализатора, полученного из Tyzor® LA (см. таблицу 4). Предшественник катализатора, полученный из Tyzor® LA, имеет потенциал намного более низкого ИР, на уровне около 37% от предшественника, полученного из ацетилацетоната титана (например, Tyzor® AA75). Он также имеет менее однородное распределение Ti между частицами.

Таблица 4

Пример	Приготовление образца									Предшественник катализатора			ПЭВ П
	Носитель		Покры- тие	Молярное соотношение $H_2O:Ti$			$H_2O\%$ масс. на смесь			Пористость		Расп р. Ti	
	Парти я	LOD (% масс.)	Соед. Ti	Из носи- теля	Из р- ра пок- рытия	Всег о	Из носи- теля	Из р- ра покры- тия	Всег о	ПП (m^2/g)	ОП (cm^3/g)	EDS RSD	Отн. ВИР
Comp 14	A	0,4	Tyzor LA	0,4	16,3	16,8	0,1	5,3	5,5	503	1,73	35%	0,37
Inv 8	D	0,4	AA75	0,4	11,5	11,9	0,2	4,4	4,6	493	1,71	11%	1,00

Пример по изобретению 9 и сравнительные примеры 13 и 15

[0067] бис(Триэтаноламин)диизопропоксид титана (поставляемый компанией Dorf Ketal под торговой маркой Tyzor® TE) представляет собой еще одно Ti-содержащее соединение, которое более устойчиво к гидролизу, чем алкоксиды титана (такие как изопропоксид титана и н-бутоксид титана). Два образца предшественника Cr/Ti/кремнеземного катализатора готовят из бис(триэтаноламин)диизопропоксида титана (Tyzor® TE), ОАХ и либо из чистого метанола (Comp 15), либо из метанола, содержащего воду (Inv 9). Подробности суммированы в таблице 5. Для сравнения, в таблице 5 также приведен пример Comp 13. По сравнению с катализатором, полученным из ацетилацетоната титана (например, Tyzor® AA), катализатор, полученный из бис(триэтаноламин)диизопропоксида титана (Tyzor® TE) намного менее устойчив к присутствию влаги в системе приготовления катализатора, но намного более устойчив, чем катализатор, полученный из TnBT. В присутствии воды в молярном соотношении $H_2O:Ti$, равном 19, ОП предшественника катализатора из бис(триэтаноламин)диизопропоксида титана (Tyzor® TE) немного ниже, чем у предшественников из TnBT и ацетилацетоната титана (такого как Tyzor® AA) при одинаковом уровне воды в смеси для получения катализатора. Наблюдают однородность распределения Ti среди предшественников катализатора, приготовленных из AA и TnBT.

Таблица 5

Пример	Приготовление образца				Предшественник катализатора		ВИР
	Носитель	Покры-	Молярное	$H_2O\%$ масс. на	Пористость	Расп	

			тие	соотношение H ₂ O:Ti			смесь					р. Ti	
	Партия	LOD (% масс.)	Соед. Ti	Из носи- теля	Из р- ра покры- тия	Всего	Из нос- и- теля	Из р- ра покры- тия	Всего	ПП (м ² /г)	ОП (см ³ /г)	EDS RSD	
Comp 13 (конт.)	A	0,4	AA75	0,42	0,3	0,7	0,1	0,1	0,2	488	2,21	8%	1,00
Comp 15	B	0,4	Tyzor TE	0,42	0,3	0,7	0,1	0,1	0,2	484	2,22	30%	0,94
Inv 9	B	0,4	Tyzor TE	0,42	18,2	18,7	0,1	5,7	5,8	504	1,95	45%	0,82

[0068] Если не указано иное, все цифры, выражающие количества ингредиентов, условия реакции и т.д., используемые в описании и формуле изобретения, во всех случаях следует понимать как модифицированные термином «приблизительно». Соответственно, если не указано иное, числовые параметры, приведенные в описании и прилагаемой формуле изобретения, являются приблизительными и могут варьироваться в зависимости от желаемых свойств, которые должны быть получены с помощью настоящего описания.

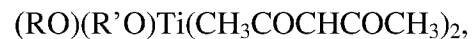
[0069] Другие варианты осуществления изобретения будут очевидны специалистам в данной области техники из рассмотрения описания и практики применения изобретения, раскрытого здесь. Полагают, что описание и примеры следует рассматривать только в качестве примера, а фактическая область применения изобретения обозначена в приведенной ниже формуле изобретения.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения предшественника модифицированного титаном Cr/кремнеземного катализатора, включающий:

- получение кремнеземного носителя;
- получение раствора для нанесения покрытия, который содержит Cr-содержащее соединение,

Ti-содержащее соединение, выбираемое из ацетилацетоната титана, имеющего следующую формулу:



бис(триэтаноламин)диизопропоксида титана или их комбинации, и

органический растворитель;

- смешение раствора для нанесения покрытия с кремнеземным носителем с получением смеси для получения катализатора, где смесь для получения катализатора содержит воду в молярном соотношении $H_2O:Ti$ в интервале 2-50; и

- сушку смеси для получения катализатора с получением предшественника Cr/Ti/кремнеземного катализатора, имеющего:

- объем пор (ОП), по меньшей мере, $1,5 \text{ см}^3/\text{г}$,
- содержание хрома в количестве в интервале 0,01-3% масс., и
- содержание титана в количестве в интервале 0,1-8% масс.

2. Способ по п. 1, в котором предшественник Cr/Ti/кремнеземного катализатора имеет ОП, по меньшей мере, 1,8 мл/г.

3. Способ по п. 1, в котором предшественник Cr/Ti/кремнеземного катализатора имеет ОП в интервале от 1,8 до 2,8 мл/г.

4. Способ по п. 1, в котором смесь для получения катализатора содержит воду в молярном соотношении $H_2O:Ti$ в интервале 4-40.

5. Способ по п. 4, в котором смесь для получения катализатора содержит воду в молярном соотношении $H_2O:Ti$ в интервале 10-30.

6. Способ по п. 1, в котором Ti-содержащее соединение содержит ацетилацетонат титана, где $R=C_2H_5$ и $R'=i-C_3H_7$.

7. Способ по п. 1, в котором Ti-содержащее соединение содержит ацетилацетонат титана, где $R=R'=i-C_3H_7$.

8. Способ по п. 1, в котором соединение Cr растворимо в растворителе и может быть превращено в оксид хрома путем прокаливания.

9. Способ по п. 8, в котором соединение Cr содержит нитрат хрома, ацетат хрома, хромат аммония, трет-бутилхромат или их смеси.

10. Способ по п. 6, в котором соединение Cr содержит основной ацетат хрома (ОАХ (ВСА)), имеющий общую формулу $(Cr_x(OOCCCH_3)_y(OH)_{3x-y} \cdot nH_2O)$.

11. Способ по п. 1, в котором органический растворитель содержит, по меньшей мере, один или несколько спиртов.

12. Способ по п. 11, в котором спирт содержит воду из расчета на молярное соотношение $H_2O:Ti$ вплоть до 30.

13. Способ по п. 1, дополнительно включающий пиролиз предшественника катализатора в инертной атмосфере.

14. Способ по п. 13, в котором указанный пиролиз проводят в инертной атмосфере при температуре в интервале от 400 до 700°C с образованием пиролизованного предшественника катализатора.

15. Способ по п. 14, дополнительно включающий активацию предшественника катализатора или пиролизованного предшественника катализатора в окислительной атмосфере при температурах в интервале приблизительно от 400 до 900°C с превращением предшественника катализатора или пиролизованного предшественника катализатора в активированный катализатор.

16. Способ по п. 15, в котором активированный катализатор содержит модифицированный титаном Cr/кремнеземный катализатор полимеризации олефинов.

17. Способ по п. 1, в котором кремнеземный носитель содержит воду из расчета на молярное соотношение $H_2O:Ti$ вплоть до 45.

18. Способ по п. 1, в котором смешение раствора для нанесения покрытия с кремнеземным носителем с получением смеси для получения катализатора проводят путем пропитки по влагоемкости кремнеземного носителя раствором для нанесения покрытия.

19. Предшественник модифицированного титаном Cr/кремнеземного катализатора, полученный способом по п. 1.

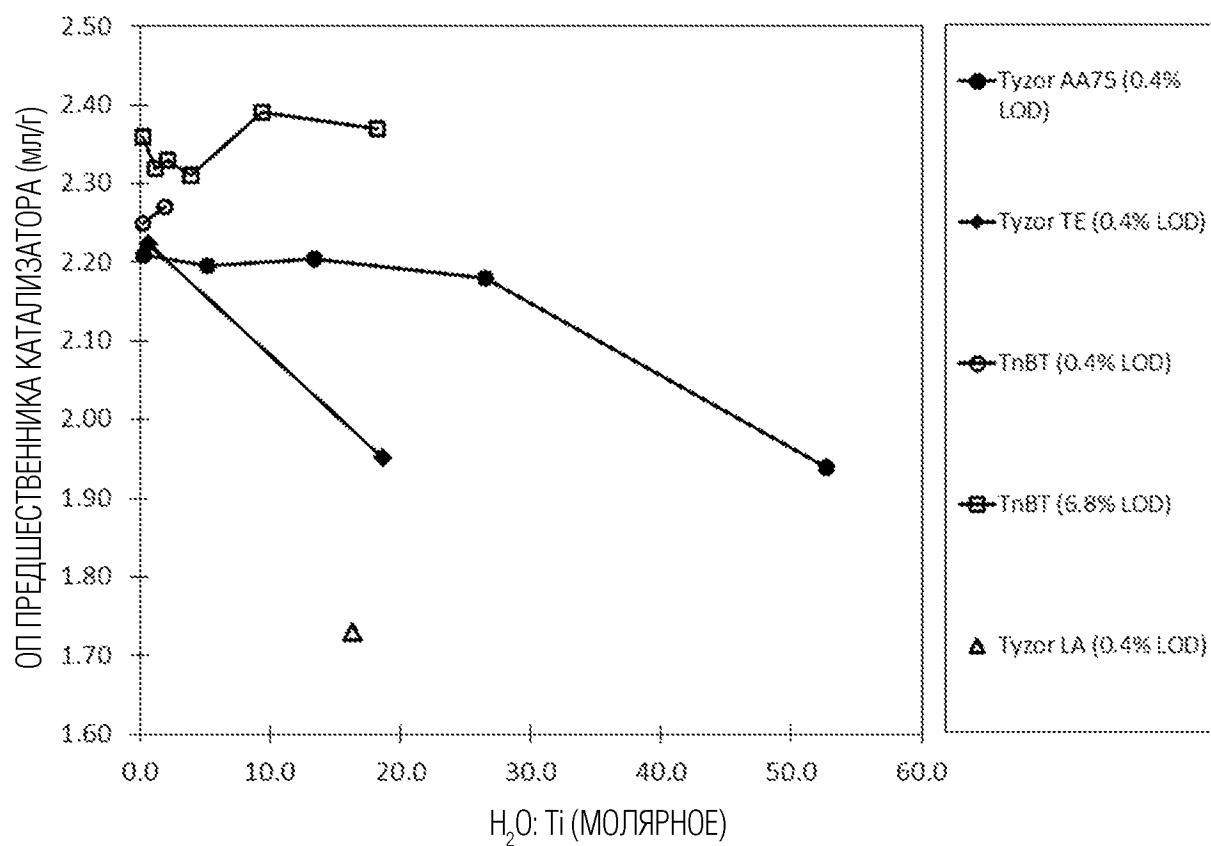
20. Предшественник модифицированного титаном Cr/кремнеземного катализатора по п. 19, который имеет объем пор (ОП), по меньшей мере, 1,5 мл/г.

21. Предшественник модифицированного титаном Cr/кремнеземного катализатора по п. 19, который имеет объем пор (ОП), по меньшей мере, 1,8 мл/г.

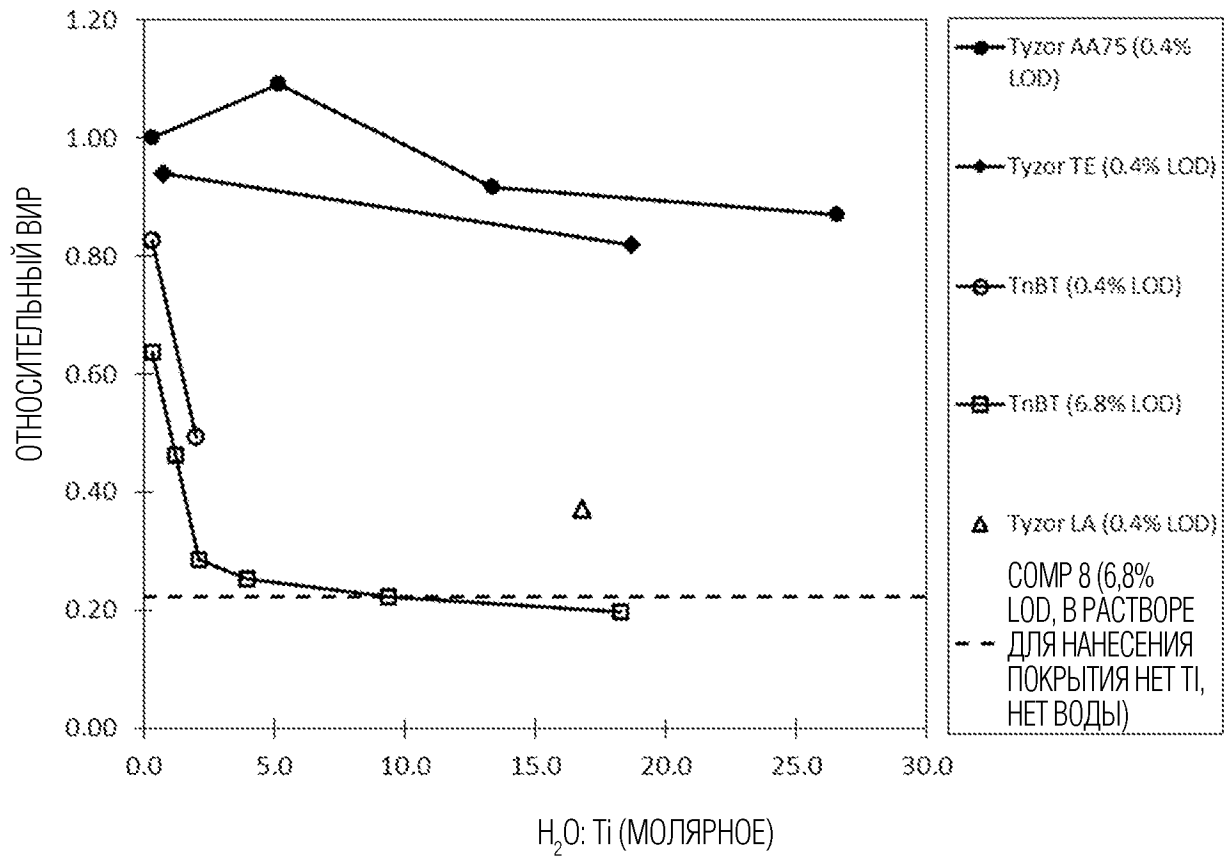
22. Предшественник модифицированного титаном Cr/кремнеземного катализатора по п. 19, который имеет объем пор (ОП) в интервале от 1,8 до 2,8 мл/г.

23. Предшественник модифицированного титаном Cr/кремнеземного катализатора по п. 19, который является предшественником модифицированного титаном Cr/кремнеземного катализатора полимеризации олефинов.

ВЛИЯНИЕ ВОДЫ В РАСТВОРЕ ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЯ ПРИ ПРИГОТОВЛЕНИИ КАТАЛИЗАТОРА НА ОП КАТАЛИЗАТОРА

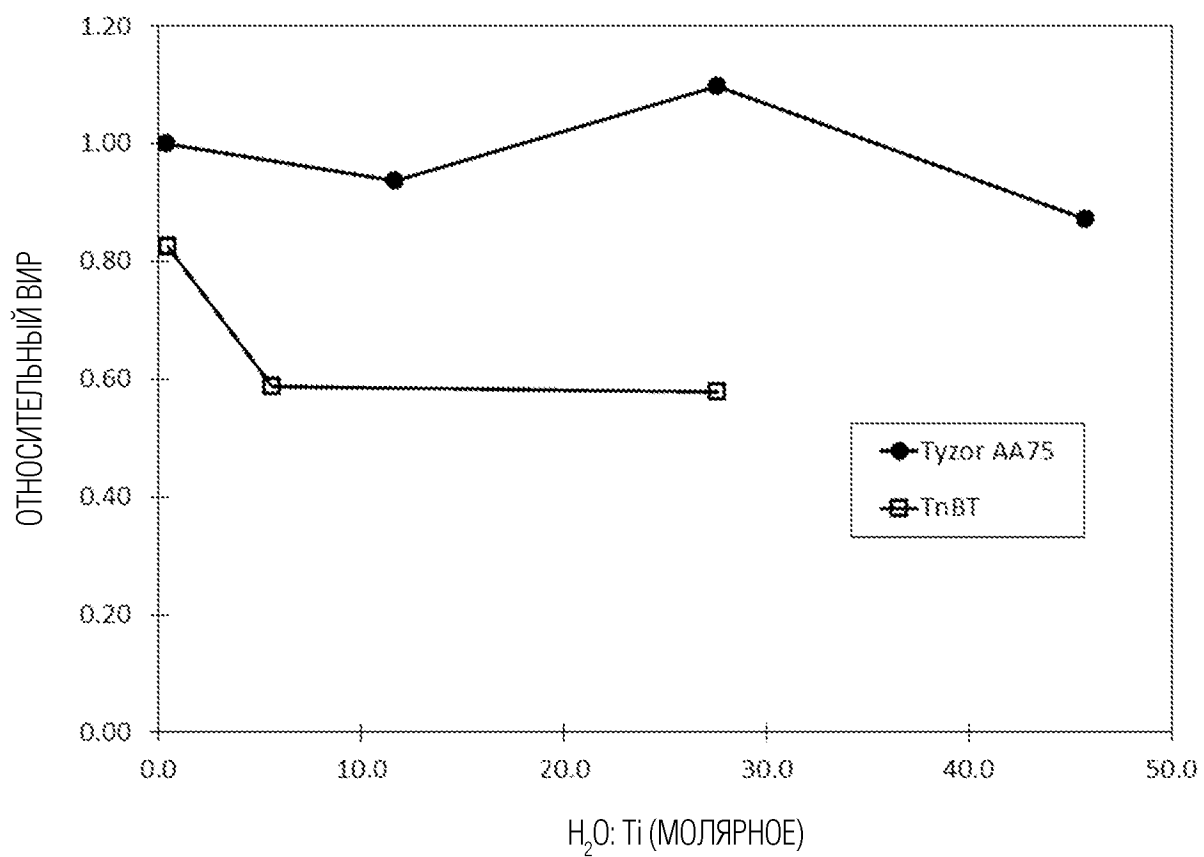


ФИГ. 1

ВЛИЯНИЕ ВОДЫ В РАСТВОРЕ ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЯ ПРИ ПРИГОТОВЛЕНИИ
КАТАЛИЗАТОРА НА ВИР ПОЛИМЕРА

ФИГ. 2

ВЛИЯНИЕ ВОДЫ В КРЕМНЕЗЕМНОМ НОСИТЕЛЕ ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРА НА ВИР ПОЛИМЕРА



ФИГ. 3