



(51) МПК  
*C08F 210/02* (2006.01)  
*C08F 210/16* (2006.01)  
*C08F 4/24* (2006.01)

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**

(21)(22) Заявка: 2013125302/04, 05.10.2011

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
 05.10.2011

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:  
 01.11.2010 EP 10189545.6

(43) Дата публикации заявки: 10.12.2014 Бюл. № 34

(45) Опубликовано: 10.09.2016 Бюл. № 25

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2012139439/04 A, 16.02.2010; WO 03/033550 A1, 24.04.2003; WO 2009/097379 A1, 06.08.2009; EA 200802145 A1, 28.04.2009. EP 2172490 A1, 07.04.2010.

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: 03.06.2013

(86) Заявка РСТ:  
 EP 2011/067368 (05.10.2011)

(87) Публикация заявки РСТ:  
 WO 2012/059290 (10.05.2012)

Адрес для переписки:

105082, Москва, Спартаковский пер., д. 2, стр. 1,  
 секция 1, этаж 3, "ЕВРОМАРКПАТ"

(72) Автор(ы):

**МУАНО Кристоф (BE),  
 ДЕТУРНЕ Стефан (BE),  
 МАНЖЕН Пьер (FR),  
 БИГОЛЬ Жюли (FR)**

(73) Патентообладатель(и):

**ИНЕОС КОММЕРШИАЛ СЕРВИСИЗ  
 ЮК ЛИМИТЕД (GB)**

**(54) ПОРОШОК СОПОЛИМЕРА ЭТИЛЕНА, ПОЛУЧЕННЫЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ ХРОМОВОГО КАТАЛИЗАТОРА**

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения порошка сополимера этилена путем газофазной полимеризации этилена и, по меньшей мере, альфа-олефина, содержащего от 3 до 12 атомов углерода, в присутствии активированного нанесенного катализатора на основе оксида хрома. Причем процесс активации указанного катализатора на основе оксида хрома осуществляют при температурах выше 500°C в реакторе для активации с псевдооживленным слоем. При этом скорость псевдооживления ( $Vf1$ ) псевдооживляющего газа сначала поддерживают

на уровне выше 1,5 см/с, но ниже 6,5 см/с, затем, при достижении температуры внутри реактора для активации по меньшей мере 200°C, скорость псевдооживляющего газа увеличивают до величины ( $Vf2$ ), которая по меньшей мере на 1 см/с выше, чем  $Vf1$ . Полученный порошок сополимера этилена, катализируемый хромом, характеризуется коэффициентом измельчения частиц ( $m$ ), который составляет не менее 0,29, а также хорошими морфологическими свойствами. 21 з.п. ф-лы, 2 табл., 3 пр.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.  
*C08F 210/02* (2006.01)  
*C08F 210/16* (2006.01)  
*C08F 4/24* (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2013125302/04, 05.10.2011**(24) Effective date for property rights:  
**05.10.2011**

Priority:

(30) Convention priority:  
**01.11.2010 EP 10189545.6**(43) Application published: **10.12.2014** Bull. № 34(45) Date of publication: **10.09.2016** Bull. № 25(85) Commencement of national phase: **03.06.2013**(86) PCT application:  
**EP 2011/067368 (05.10.2011)**(87) PCT publication:  
**WO 2012/059290 (10.05.2012)**

Mail address:

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

(72) Inventor(s):

**MUANO Kristof (BE),  
DETURNE Stefan (BE),  
MANZHEN Per (FR),  
BIGOL ZHyuli (FR)**

(73) Proprietor(s):

**INEOS COMMERCIAL SERVICES UK  
LIMITED (GB)**(54) **ETHYLENE COPOLYMER POWDER OBTAINED USING CHROMIUM CATALYST**

(57) Abstract:

FIELD: technological processes.

SUBSTANCE: invention relates to a method of producing ethylene copolymer powder by gas-phase polymerisation of ethylene and at least, alpha-olefin containing 3-12 carbon atoms, in the presence of activated supported chromium oxide-based catalyst. Note here that activation of said chromium oxide-based catalyst is carried out at temperatures above 500 °C in a reactor for activation with fluidized bed. Rate of fluidisation (Vf1) by the fluidizing gas, first, is maintained at the level higher than 1.5 cm/s, but lower

than 6.5 cm/s, then, when the temperature inside the reactor for activation is at least 200 °C, fluidizing gas speed is increased to value (Vf2), which at least 1 cm/s is higher than Vf1. Obtained powder of ethylene copolymer, catalysed with chromium and is characterised by grinding particles coefficient (m), which is not less than 0.29.

EFFECT: disclosed is a method of producing powdered ethylene copolymer characterised by good morphological properties.

22 cl, 2 tbl, 3 ex

Настоящее изобретение относится к полученному с применением хромового катализатора порошку сополимера этилена.

Конкретно, настоящее изобретение относится к полученному с применением хромового катализатора порошку сополимера этилена, и имеющему превосходный коэффициент измельчаемости.

Более конкретно, настоящее изобретение относится к полученному с применением хромового катализатора порошку сополимера этилена, который можно получить способом сополимеризации этилена с альфа-олефином, конкретно газофазной полимеризации этилена с альфа-олефином, с помощью нанесенного катализатора на основе оксида хрома.

Хотя получение полимеров в газовой фазе в присутствии нанесенного катализатора на основе оксида хрома является общеизвестным способом, лица, квалифицированные в данной области техники, все еще пытаются получить полимеры с правильным сочетанием свойств, конкретно свойств, подходящих для применения полимеров в составе труб, при сохранении высокой производительности и так, чтобы избежать проблем при производстве, например проблем, связанных с образованием мелочи и/или нарушениями температурного режима. Следовательно, было бы желательным получить полимерный продукт с желаемыми свойствами, например достаточно высокой устойчивостью к растрескиванию под действием окружающей среды (УРОС), высокими характеристиками ползучести и высокой устойчивостью к быстрому распространению трещин при подходящем индексе расплава (ИР), при достижении также высокой активности катализатора, конкретно при использовании газофазного процесса, более конкретно процесса в газовой фазе с псевдооживленным слоем.

В ходе непрерывного осуществления исследований для обеспечения способа получения (со)полимеров этилена, предпочтительно в газовой фазе, обладающих высокой устойчивостью к растрескиванию под действием окружающей среды (УРОС) и высокими характеристиками ползучести, в присутствии нанесенного катализатора на основе оксида хрома авторы настоящего изобретения неожиданно нашли новый полимерный порошок, проявляющий превосходные морфологические свойства, как описано в формуле изобретения и на примерах показано в настоящем описании.

Предмет настоящего изобретения, таким образом, представляет собой порошок сополимера этилена, полученный с применением хромового катализатора, имеющий коэффициент измельчения частиц (m), равный или превышающий 0,29, предпочтительно 0,30, более предпочтительно 0,31.

Для целей настоящего изобретения и приложенной формулы изобретения коэффициент измельчения частиц (m) порошка сополимера определяют приведенной ниже формулой:

$$m = L_n (\text{СРЧ полимера} / \text{СРЧ катализатора}) / L_n (\text{производительность}),$$

в которой  $L_n$  представляет собой натуральный логарифм;

СРЧ полимера представляет собой средний размер частиц (D50) порошка полимера; СРЧ катализатора представляет собой средний размер частиц (D50) хромового катализатора, а производительность представляет собой количество граммов полимера, получаемое в расчете на грамм катализатора.

Для измерения среднего размера частиц полимера и катализатора можно применять любые подходящие методики, например оборудование фирмы Малверн или методики с применением сит. Для целей настоящего изобретения и приложенной формулы изобретения измерения среднего размера частиц (D50) проводили в соответствии с международным стандартом ISO 13320:2009 (Анализ размера частиц - методы лазерной

дифракции). Например, успешно можно применять лазерные дифракционные системы фирмы Malvern Instruments, например, Malvern Mastersizer S или Malvern Mastersizer 2000; такой прибор совместно с инструкцией по эксплуатации соответствует или даже превосходит требования, установленные стандартом ISO 13320.

5 Предпочтительно D50 полимерного порошка по настоящему изобретению составляет менее 2000, предпочтительно от 200 до 1800, более предпочтительно от 500 до 900 мкм. Если для измерения D50 порошка применяют прибор Malvern Mastersizer S, предпочтительно выбирают методику распыления Malvern.

10 Предпочтительно D50 хромового катализатора, применяемого в настоящем изобретении, составляет менее 150, предпочтительно от 40 до 140, более предпочтительно от 45 до 110 мкм. Если для измерения D50 порошка хромового катализатора применяют прибор Malvern Mastersizer S, предпочтительно выбирают методику влажного диспергирования Malvern (установка для диспергирования образцов большого объема Qspec). Для целей настоящего изобретения и приложенной формулы изобретения  
15 измерения D50 катализатора осуществляют до его введения в реактор полимеризации; так, чтобы избежать неясности, если катализатор подвергают обработке, это может существенно воздействовать на его морфологию до введения в реактор, измерения D50 нужно проводить для указанного обработанного катализатора. Например, если хромовый катализатор подвергают процедуре активации до его введения в реактор,  
20 измерения D50 будут осуществляться для активированного катализатора.

Порошок сополимера этилена по настоящему изобретению предпочтительно имеет сферическую и/или сфероидальную морфологию.

Для целей настоящего изобретения и приложенной формулы изобретения, под выражением «сфероидальная морфология» понимают, что форма частиц похожа на  
25 сферическую, но не является полностью шарообразной, конкретно, представляет собой эллипсоид, который образуется вращением одного или более эллипсов вокруг одной из его осей.

Так, для целей настоящего изобретения и приложенной формулы изобретения под выражением «сферическая и/или сфероидальная морфология» понимают, что порошок  
30 сополимера имеет сферическую и/или сфероидальную морфологию. Такую сферическую и/или сфероидальную морфологию указанного порошка сополимера (или частиц) обычно определяют путем получения микроскопических изображений указанных частиц; это обычный способ, которым пользуются лица, квалифицированные в данной области техники, для определения присутствия сферических и/или сфероидальных  
35 частиц.

Не желая ограничиваться этой теорией, заявители полагают, что улучшенная морфология полимерного порошка в соответствии с настоящим изобретением достигается вследствие применения улучшенного активированного нанесенного катализатора на основе оксида хрома; конкретно, заявители полагают, что, в  
40 соответствии с особенно предпочтительным вариантом настоящего изобретения, улучшенной морфологии полимерного порошка добиваются вследствие применения улучшенного активированного нанесенного катализатора на основе оксида хрома при газофазной полимеризации соответствующего мономера (мономеров) в газовой фазе с псевдооживленным слоем.

45 Так, настоящее изобретение относится также к порошку сополимера этилена, полученному с применением хромового катализатора, который имеет коэффициент измельчения частиц ( $m$ ) не менее 0,29, полученному полимеризацией соответствующих мономеров в присутствии активированного нанесенного катализатора на основе оксида

хрома; в соответствии с особенно предпочтительным вариантом настоящего изобретения, процесс активации указанного нанесенного катализатора на основе оксида хрома осуществляют в реакторе для активации с псевдооживленным слоем, который включает слой катализатора, псевдооживленный с помощью псевдооживляющего газа, причем указанная активация включает обработку при температурах выше 500°C, процесс отличается тем, что скорость псевдооживления псевдооживляющего газа ( $Vf1$ ) вначале поддерживают на уровне ниже 6,5 сантиметров в секунду (см/с), предпочтительно ниже 6 см/с, более предпочтительно ниже 5,5 см/с, еще более предпочтительно ниже 5 см/с, до тех пор, пока температура внутри реактора для активирования не достигнет по меньшей мере 200°C, и указанный псевдооживляющий газ далее подают со скоростью ( $Vf2$ ), которая по меньшей мере на 1 см/с выше по сравнению с  $Vf1$ .

Так, настоящее изобретение дополнительно относится к порошку сополимера этилена, полученному с применением хромового катализатора, имеющему коэффициент измельчения частиц ( $m$ ) не менее 0,29, такой сополимер этилена получен газовой полимеризацией этилена вместе с по меньшей мере одним другим альфа-олефином, содержащим от 3 до 12 атомов углерода, в присутствии нанесенного катализатора на основе оксида хрома, который был подвергнут активационной обработке в реакторе для активации с псевдооживленным слоем, который включает слой катализатора, псевдооживленный с помощью псевдооживляющего газа, причем указанная активация включает обработку при температурах выше 500°C, процесс отличается тем, что скорость псевдооживления псевдооживляющего газа ( $Vf1$ ) вначале поддерживают на уровне ниже 6,5 сантиметров в секунду (см/с), предпочтительно ниже 6 см/с, более предпочтительно ниже 5,5 см/с, еще более предпочтительно ниже 5 см/с, до тех пор, пока температура внутри реактора для активирования не достигнет по меньшей мере 200°C, и указанный псевдооживляющий газ далее подают со скоростью ( $Vf2$ ), которая по меньшей мере на 1 см/с выше по сравнению с  $Vf1$ .

Заявители неожиданно обнаружили, что проблемы с измельчением, которые возникали в способах, известных ранее в данной области техники, можно преодолеть с помощью активного регулирования скорости псевдооживляющего газа во время начальной термической обработки нанесенного катализатора на основе оксида хрома. Действительно, поддержание скорости псевдооживляющего газа на низких уровнях в течение определенного периода времени во время начальной стадии термической обработки исходного нанесенного катализатора на основе оксида хрома перед увеличением указанной скорости до большего значения, как было доказано, является критически важным для получения конечного полимера, проявляющего желаемые для продукта свойства, при преодолении характерных для ранее известных в данной области техники способов проблем с измельчением.

В соответствии с особенно предпочтительным вариантом настоящего изобретения, описанное выше регулирование скорости псевдооживления во время начальной стадии процесса активации осуществляют до тех пор, пока температура внутри реактора для активирования не достигнет 250°C, предпочтительно 300°C; может быть выгодно также поддерживать это регулирование соответственно до 400 или 500 или даже 600°C.

В соответствии с особенно предпочтительным вариантом настоящего изобретения, скорость псевдооживления во время начальной стадии процесса активации поддерживают выше 1,5 см/с, предпочтительно выше 2 см/с.

Псевдооживляющий газ, применяемый во время начальной стадии процесса активации, можно выгодным образом выбрать среди инертных газов, например, азота, и/или окисляющих газов, например воздуха, или использовать последовательно инертный,

а затем окисляющий газ; инертный газ предпочтительно применяют в качестве псевдоожигающего газа во время этой начальной стадии активирования.

В соответствии с предпочтительным вариантом настоящего изобретения, слой катализатора, активированный в соответствии с настоящим изобретением, имеет высоту в состоянии покоя, составляющую по меньшей мере 0,5 м, предпочтительно по меньшей мере 1 м, более предпочтительно по меньшей мере 1,5 м. Действительно, заявители нашли в ходе своих исследований, что регулирование скорости псевдоожигания с помощью псевдоожигающего газа во время начальной стадии активации внутри промышленного реактора для активирования с псевдоожиганным слоем является критически важным. Это открытие было неожиданным, поскольку эта проблема/решение не применимы к активаторам меньшего масштаба, например активаторам лабораторного масштаба, в которых при активации катализатора можно использовать очень широкие интервалы скоростей псевдоожигающего газа без обнаружения каких-либо значительных различий в конечных свойствах активированного катализатора. Вот почему лица, квалифицированные в данной области техники, направляли свои усилия в течение последних десятилетий на изучение температуры, скорости увеличения температуры, времен выдерживания при определенной температуре и природы псевдоожигающего газа. Для активаторов промышленного масштаба лица, квалифицированные в данной области техники, обычно рекомендуют применять скорости псевдоожигающего газа выше 6 см/с, предпочтительно по меньшей мере 9 см/с, чтобы гарантировать приемлемую степень псевдоожигания слоя.

За начальной стадией псевдоожигания в процессе активации в соответствии с настоящим изобретением затем следует по меньшей мере одна другая стадия псевдоожигания, которую осуществляют с тем же слоем катализатора в том же реакторе для активирования с помощью псевдоожигающего газа, причем скорость указанного псевдоожигающего газа доводят до величины  $Vf_2$ , которая по меньшей мере на 1 см/с выше по сравнению с  $Vf_1$ . Указанная скорость псевдоожигания  $Vf_2$  предпочтительно по меньшей мере на 1,5 см/с выше по сравнению с  $Vf_1$ , более предпочтительно по меньшей мере на 2 см/с выше по сравнению с  $Vf_1$ .

Псевдоожигающий газ, используемый во время этой следующей стадии процесса активации, можно выгодным образом выбрать среди инертных газов, например азота, и/или окисляющих газов, например воздуха, или последовательно (и предпочтительно) применить инертный газ, а затем окисляющий газ.

Указанная следующая стадия псевдоожигания предпочтительно включает термические обработки с температурами выдерживания выше 500°C, предпочтительно выше 600°C.

Указанная следующая стадия псевдоожигания, таким образом, предпочтительно включает применение скорости псевдоожигания  $Vf_2$ , которая по меньшей мере на 1 см/с выше по сравнению с  $Vf_1$ . Указанная скорость псевдоожигания  $Vf_2$  предпочтительно по меньшей мере на 1,5 см/с выше по сравнению с  $Vf_1$ , более предпочтительно по меньшей мере на 2 см/с выше по сравнению с  $Vf_1$ .  $Vf_2$  предпочтительно составляет по меньшей мере 6 см/с, предпочтительно по меньшей мере 7 см/с, например, по меньшей мере 8 см/с. Чтобы избежать уноса или избыточной турбулентности внутри реактора для активирования, указанную скорость псевдоожигающего газа обычно поддерживают на уровне ниже 12 см/с, предпочтительно ниже 11 см/с, например, ниже 10 см/с.

Продолжительность начальной стадии псевдоожигания в соответствии с настоящим изобретением не критична, но предпочтительно составляет по меньшей мере 10 мин,

предпочтительно по меньшей мере 1 ч, более предпочтительно по меньшей мере 3 ч, например, по меньшей мере 8 ч.

Продолжительность последующей стадии псевдооживления в соответствии с настоящим изобретением не критична, но предпочтительно составляет по меньшей мере 10 мин, предпочтительно по меньшей мере 1 ч, более предпочтительно по меньшей мере 3 ч, например, по меньшей мере 8 ч.

В соответствии с особенно предпочтительным вариантом настоящего изобретения, последующая стадия псевдооживления (т.е. стадия псевдооживления, проводимая при более высокой скорости псевдооживления) включает по меньшей мере две отдельные стадии термической обработки, в которых:

- первая стадия состоит в доведении катализатора, поступающего с начальной стадии, в инертной атмосфере до температуры от 600 до 900°C, и поддержании катализатора при этой температуре в течение времени, составляющего не более 8 ч, в инертной атмосфере при температуре от 600 до 900°C; и

- вторая стадия состоит в обработке катализатора, поступающего со стадии 1, в окислительной атмосфере, предпочтительно на воздухе, при температуре, составляющей от 400 до 700°C, в течение времени от 2 до 10 ч; и

- причем максимальная температура стадии 2 всегда ниже, чем максимальная температура стадии 1, и разница между максимальной температурой на стадии 1 и максимальной температурой на стадии 2 составляет от 50 до 250°C.

Настоящее изобретение, как было доказано, особенно подходит, если нанесенный катализатор на основе оксида хрома представляет собой модифицированный титаном нанесенный катализатор на основе оксида хрома.

В соответствии с особенно предпочтительным вариантом настоящего изобретения необработанный катализатор или активированный катализатор сам по себе не контактирует с соединением алкилбора до или во время (со)полимеризации. Таким образом, предпочтительно настоящее изобретение не включает активацию нашего катализатора с помощью сокатализатора, например алкилбора.

Термостойкий оксидный носитель для катализатора на основе оксида хрома, используемый в способе по настоящему изобретению, предпочтительно представляет собой сферический и/или сфероидальный термостойкий оксид. Он предпочтительно представляет собой оксид кремния, оксид алюминия, алюмофосфат, оксиды металлов, например, оксиды титана, циркония, бора, цинка, магния и подобные, или их комбинации; более предпочтительно он по существу состоит из оксида кремния, или, более предпочтительно, оксида кремния, допированного титаном, алюминием или бором.

Сферический и/или сфероидальный термостойкий оксидный носитель можно подходящим образом получить путем распылительной сушки частиц промытого и состаренного гидрогеля, или распылительным осаждением гидрозоля. Такие способы хорошо известны в данной области техники и обычно приводят к получению сферических и/или сфероидальных частиц. Размер частиц можно регулировать выбором условий. В настоящем изобретении средний (по объему) диаметр сферических и/или сфероидальных частиц, измеренный после сушки, составляет от 10 до 250 мкм, предпочтительно от 20 до 200 мкм, и наиболее предпочтительно от 20 до 150 мкм. Для измерения указанных средних характеристик размера частиц можно использовать методику Международного стандарта ISO 13320:2009 (Анализ размера частиц - методы лазерной дифракции). Обычно диаметры частиц измеряют с применением методик светорассеяния. Например, можно выгодным образом применять лазерные

дифракционные системы фирмы Malvern Instruments, например, Malvern Mastersizer S или Malvern Mastersizer 2000; эти приборы в сочетании с инструкциями по эксплуатации соответствуют или даже превосходят требования, установленные стандартом ISO 13320; предпочтительно выбрать методику влажного диспергирования Malvern (установка  
5 Qspes для влажного диспергирования образцов большого объема). Полученные сферические и/или сфероидальные частицы можно далее разделить на классы, например, путем просеивания, чтобы отрегулировать средний диаметр частиц и снизить количество очень мелких и/или очень крупных частиц.

Хотя манипуляции с частицами могут привести к некоторой степени разрушения,  
10 предпочтительно частицы преднамеренно не подвергают каким-либо процессам измельчения.

Предпочтительно сферические и/или сфероидальные частицы получают путем распылительного осаждения гидрозоля, предпочтительно гидрозоля оксида кремния. Полученные сферические и/или сфероидальные частицы гидрогеля подходящим образом  
15 подвергаются процессам промывки и состаривания, а затем удаляют воду с целью достижения подходящих величин удельной поверхности и объема пор.

В общем, носитель имеет удельную площадь поверхности в интервале от 100 до 800 м<sup>2</sup>/г, измеренную в соответствии с объемметрическим методом БЭТ и Британским стандартом BS 4359/1 (1984). Предпочтительно удельная площадь поверхности  
20 составляет не менее 250 м<sup>2</sup>/г, или даже не менее 400 м<sup>2</sup>/г. Удельная площадь поверхности предпочтительно составляет не более 600 м<sup>2</sup>/г.

Более того, носитель обычно имеет объем пор выше 1 мл/г. Он может также превышать 2 мл/г, и даже превышать 2,5 мл/г. Под выражением «объем пор» следует  
25 понимать объем пор, измеренный методом низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ) со ссылкой на Британский стандарт BS 4359/1 (1984).

Катализатор на основе оксида хрома, нанесенный на носитель, используемый в способе по настоящему изобретению, обычно содержит примерно от 0,3 до 2 мас.%; конкретно от 0,3 до 1,3 мас.% хрома, еще более конкретно от 0,3 до 1 мас.% хрома,  
30 более предпочтительно от 0,3 до 0,7 мас.% хрома, наиболее предпочтительно от 0,4 до 0,6 мас.% хрома (эти массовые проценты выражают в расчете на массу конечного нанесенного катализатора).

Естественно, можно применять катализатор в виде смеси двух или более различных катализаторов, по меньшей мере один из которых будет таким, как определено выше.  
35 Также можно применять катализатор в виде смеси двух или более различных катализаторов, эта смесь предпочтительно содержит в среднем такие количества хрома, как определено выше.

В процессе получения катализатора можно применять любые известные хромсодержащие соединения, способные реагировать с поверхностными  
40 гидроксильными группами термостойкого оксида. Не ограничивающие объем настоящего изобретения примеры таких соединений включают нитрат хрома, триоксид хрома, хроматные сложные эфиры, например ацетат хрома, ацетилацетонат хрома и трет-бутилхромат, силлхроматные сложные эфиры и фосфорсодержащие сложные эфиры, хлорид хрома, сульфат хрома и хромат аммония.

Способ введения этого соединения хрома может представлять собой сухое  
45 смешивание внутри или вне активатора или водную или неводную пропитку носителя.

В процессе приготовления предпочтительного катализатора в соответствии с настоящим изобретением можно применять любые подходящие титансодержащие



соединения, способные реагировать с поверхностными гидроксильными группами термостойкого оксида. Эти соединения включают соединения, имеющие структуры  $(R)_mTi(OR')_n$  и  $(RO)_mTi(OR')_n$ , в которых  $m$  составляет 1, 2, 3 или 4;  $n$  составляет 0, 1, 2 или 3, и  $m+n=4$ , причем  $R$  и  $R'$  представляют собой  $C_{1-12}$ алкильную, арильную,

циклоалкильную группу, циклопентадиенил,  $C_{2-12}$ алкенильные группы и комбинации перечисленного. Эти соединения также включают соединения, имеющие структуры  $TiX_4$ , в которых  $X$  представляет собой хлор, бром, фтор или иод. Титановые соединения могут быть твердыми, жидкими или находиться в растворе в углеводородном растворителе.

Способ введения титанового соединения может представлять собой сухое смешивание внутри или вне активатора, или пропитку носителя углеводородным раствором титанового соединения. Катализатор, используемый в способе по настоящему изобретению, предпочтительно содержит от 0,5 до 5 мас.% титана, наиболее предпочтительно от 1,5 до 4%, наиболее предпочтительно от 2 до 4%, наиболее предпочтительно от 2 до 3 мас.% (эти массы выражают по отношению к массе конечного нанесенного катализатора).

Предпочтительный способ получения катализатора, используемого в настоящем изобретении, не является важным, до тех пор, пока катализатор имеет содержание хрома, содержание титана и сферическую и/или сфероидальную морфологию, описанные выше. В соответствии с настоящим изобретением, получение катализатора предпочтительно не осуществляют методом совместного гелеобразования. Хотя носитель может содержать малые количества титана, например, в качестве примеси, способ по настоящему изобретению включает введение соединения титана на носитель путем добавления и/или пропитки, как определено в настоящем описании, в дополнение к любому количеству титана, содержащемуся внутри структуры носителя.

Для цели настоящего изобретения и приложенной формулы изобретения, сфероидальная форма означает форму, подобную сферической, но не являющуюся идеально круглой, конкретно эллипсоидную форму, которая образуется путем вращения одного или более эллипсов вокруг одной из его осей.

Таким образом, для цели настоящего изобретения и приложенной формулы изобретения, под выражением «сферический и/или сфероидальный термостойкий оксид» понимают, что частицы термостойкого оксида, используемые для получения катализатора, используемого в настоящем изобретении, имеет сферическую или сфероидальную морфологическую форму. Такую сферическую или сфероидальную морфологию указанных частиц обычно идентифицируют путем получения микроскопических изображений таких частиц; этот способ обычно применяют лица, квалифицированные в данной области техники, для определения присутствия сферических или сфероидальных частиц термостойкого оксида.

Как указано выше, начальную стадию процесса активации в соответствии с настоящим изобретением предпочтительно осуществляют в инертной атмосфере, предпочтительно в атмосфере азота, более предпочтительно в атмосфере сухого азота. В соответствии с настоящим изобретением существенно, чтобы скорость псевдоожижающего газа регулировалась так, как указано выше, во время стадии (стадий) термической обработки. Перед нашей начальной стадией и/или последующей стадией (стадиями), как они определены выше, можно также осуществлять любые дополнительные стадии термической обработки. Однако в соответствии с настоящим изобретением предпочтительно, чтобы нанесенный катализатор на основе оксида хрома не

подвергался каким-либо другим обработкам псевдоожижающим газом до проведения нашей начальной стадии и/или последующей стадии (стадий), как они определены выше.

Также предпочтительно в соответствии с настоящим изобретением, чтобы стадия 2 особенно предпочтительного варианта, определенного выше, осуществлялась непосредственно после стадии 1 без использования какой-либо дополнительной промежуточной стадии термической обработки.

После осуществления нашей заявленной последующей стадии псевдоожижения и/или нашей заявленной второй стадии обработки активированный катализатор предпочтительно охлаждают в атмосфере того же газа, который применяли на стадии 2 или на последующей стадии, предпочтительно в атмосфере воздуха, до температуры, составляющей от 400 до 300°C, и далее охлаждают от этой температуры до комнатной температуры в инертной атмосфере, предпочтительно в атмосфере азота, более предпочтительно сухого азота.

Также в соответствии с настоящим изобретением предпочтительно, чтобы общая продолжительность любой термической обработки (не окислительные или окислительные стадии) выше 300°C нашего нанесенного катализатора на основе оксида хрома всегда составляла менее 24 ч, предпочтительно менее 22 ч, более предпочтительно менее 20 ч, еще более предпочтительно менее 18 ч.

Для лиц, квалифицированных в данной области техники, очевидно, что термические обработки в соответствии с настоящим изобретением можно осуществлять непрерывно или периодически в любом подходящем реакторе. Для работы в непрерывном режиме предпочтительна конфигурация, включающая по меньшей мере два реактора, соединенных последовательно, один реактор действует в инертной атмосфере, а другой реактор действует в окислительной атмосфере; в этой предпочтительной конфигурации нашу стадию 1 предпочтительно осуществляют в первом реакторе, а нашу последующую стадию предпочтительно осуществляют частично в первом реакторе, а частично - во втором реакторе.

В соответствии с предпочтительным вариантом настоящего изобретения, стадии термической обработки осуществляют в периодическом режиме в том же реакторе с псевдоожиженным слоем.

В соответствии с другим предпочтительным вариантом настоящего изобретения, стадию доведения катализатора в инертной атмосфере до температуры, составляющей от 600 до 900°C, осуществляют путем введения указанного катализатора в реактор и постепенного повышения температуры в реакторе со скоростью от 1 до 2,5°C/мин, до достижения желаемой температуры.

В соответствии с настоящим изобретением, нанесенные хромовые катализаторы которые подверглись успешным термообработкам в азоте и на воздухе при подходящих условиях в отношении температуры и продолжительности, применяют для сополимеризации этилена с по меньшей мере одним C<sub>3-12</sub>альфа-олефином. В качестве примера олефинов, которые можно применять в качестве сомономеров, можно упомянуть пропилен, 1-бутен, 4-метил-1-пентен, 1-гексен, 1-октен, 1-децен, 1-додецен, стирол и производные перечисленного. Естественно, можно одновременно применять несколько олефинов, конкретно 1-бутен и/или 1-гексен и/или 1-октен.

Способ по настоящему изобретению особенно хорошо применим для получения (со) полимеров этилена, но более предпочтительно (со) полимеров этилена, имеющих, после компаундирования, следующие свойства:

- плотность от 936 до 941 кг/м<sup>3</sup> и ИП5 от 0,5 до 1,2 дг/мин, так, что трубы, полученные из этого полимера, соответствуют требованиям стандартов ISO 4427 и ISO 4437 при

испытании на гидростатическое давление при 20°C и 9 МПа с пластическим разрывом более чем через 100 ч;

- плотность от 942 до 946 кг/м<sup>3</sup> и ИР5 от 0,4 до 0,6 дг/мин, так что трубы, полученные из этого полимера, соответствуют требованиям стандартов ISO 4427 и ISO 4437 при испытании на гидростатическое давление при 20°C и 9 МПа с пластическим разрывом более чем через 100 ч; или

- плотность от 943 до 947 кг/м<sup>3</sup> и ИР5 от 0,1 до 0,4 дг/мин, так что трубы, полученные из этого полимера при испытании на гидростатическое давление при 20°C и 12 МПа подвергаются пластическому разрыву более чем через 100 ч;

Указанное выше испытание гидростатическим давлением проводится в соответствии со стандартом ISO 1167-1 и 2.

Способ по настоящему изобретению также особенно хорошо подходит для производства (со)полимеров этилена, но более конкретно (со)полимеров этилена, имеющих, после компаундирования, следующие свойства:

- плотность от 952 до 954 кг/м<sup>3</sup> и ВНИР (индекс расплава при высокой нагрузке) от 4 до 11 дг/мин, и они подходят для применения в пленке и НМw литья с раздувом, или

- плотность от 945 до 947 кг/м<sup>3</sup> и ВНИР от 4 до 11 дг/мин, и они подходят для НМw литья с раздувом, или

- плотность от 953 до 960 кг/м<sup>3</sup> и ИР2 от 0,2 до 0,7 дг/мин, и они подходят для литья с раздувом изделий общего назначения.

(Со)полимеризацию осуществляют известным способом, путем осуществления контакта между этиленом и другими олефинами в присутствии катализатора в условиях полимеризации, известных как таковые. В соответствии с настоящим изобретением, (со)полимеризацию этилена предпочтительно осуществляют в газовой фазе. Заявители неожиданно обнаружили, что можно получать порошок сополимера по настоящему изобретению, а также, после экструзии, соответствующий полимерный продукт с желаемыми свойствами, например достаточно высокой устойчивостью к растрескиванию под действием окружающей среды (УРОС), и хорошими свойствами в отношении ползучести, с правильным индексом расплава (ИР), при достижении также высокой активности катализатора, путем применения газофазного процесса, конкретно газофазного процесса в псевдооживленном слое. Естественно, сополимеры этилена, полученные в соответствии со способом по настоящему изобретению, представляют собой превосходный компромисс обрабатываемости, устойчивости к растрескиванию под действием окружающей среды (УРОС), и свойствами ползучести. Их можно применять в любом обычном способе превращения термопластиков, например, экструзии труб, литье с раздувом и литье выдувных пленок. Они очень хорошо подходят для экструзии труб.

Настоящее изобретение также обеспечивает сополимеры этилена, имеющие после компаундирования следующие свойства:

- плотность от 936 до 941 кг/м<sup>3</sup> и ИР5 от 0,5 до 1,2 дг/мин, причем трубы, полученные из этого полимера, соответствуют требованиям стандартов ISO 4427 и ISO 4437 при испытании гидростатическим давлением при 20°C и 9,0 МПа, причем пластический разрыв происходит после более чем 100 ч; или

- плотность от 942 до 946 кг/м<sup>3</sup> и ИР5 от 0,4 до 0,6 дг/мин, причем трубы, полученные из этого полимера, соответствуют требованиям стандартов ISO 4427 и ISO 4437 при испытании гидростатическим давлением при 20°C и 9,0 МПа, причем пластический

разрыв происходит после более чем 100 ч; или

- плотность от 943 до 947 кг/м<sup>3</sup> и ИР5 от 0,1 до 0,4 дг/мин, причем трубы, полученные из этого полимера, при испытании гидростатическим давлением при 20°C и 12,0 МПа проявляют время до пластического разрыва после более чем 100 ч; или

5 - плотность от 952 до 954 кг/м<sup>3</sup> и ВНИР от 4 до 11 дг/мин, и они подходят для применения в пленке и НМw литья с раздувом; или

- плотность от 945 до 947 кг/м<sup>3</sup> и ВНИР от 4 до 11 дг/мин, и они подходят для НМw литья с раздувом; или

10 - плотность от 953 до 960 кг/м<sup>3</sup> и ИР2 от 0,2 до 0,7 дг/мин, и они подходят для литья с раздувом изделий общего назначения,

описанные выше испытания гидростатического давления проводят согласно стандартам ISO 1167-1 и 2,

отличающиеся тем, что сополимер можно получить в процессе полимеризации, 15 предпочтительно газофазном процессе полимеризации этилена с по меньшей мере одним альфа-олефином, содержащим от 3 до 12 атомов углерода, в присутствии нанесенного катализатора на основе оксида хрома, причем

- нанесенный катализатор на основе оксида хрома предпочтительно представляет собой модифицированный титаном катализатор на основе оксида хрома;

20 - нанесенный катализатор на основе оксида хрома предпочтительно содержит от 0,3 до 2 мас.% хрома; и

- модифицированный титаном нанесенный катализатор на основе оксида хрома подвергли термической обработке, как описано выше.

#### Пример 1

25 Катализатор RQC35105, который представляет собой нанесенный на оксид кремния катализатор, частицы которого имеют сфероидальную форму, подвергали процедуре активации, указанной в табл.1, приведенной ниже, в реакторе с псевдооживленным слоем. Указанный катализатор RQC35105 получали пропиткой промышленного носителя на основе оксида кремния серии PQ, MS-3050, соединениями хрома и титана, с 30 применением неводного растворителя. Удаление растворителя выпариванием приводило к получению каталитической композиции, содержащей 0,5 мас.% хрома и 2,5 мас.% титана, в расчете на прокаленный при 1000°C катализатор.

Способ получения и характеристики микросферического носителя MS-3050 подробно описаны в "Current Achievements on Heterogeneous Olefin Polymerization Catalysts", изд. 35 Sankeisha Co., Ltd, Nagoya, под ред. M. Terano, с.57-58 (2004). Первой стадией является получение сферических частиц гидрогеля путем распылительного осаждения. Частицы гидрогеля состаривают, промывают и затем подвергают обмену растворителя с органическим растворителем, и выпариванию с получением сферических частиц, имеющих средний диаметр частицы, составляющий примерно 90 мкм, что измеряют с 40 помощью устройства Malvern, удельную площадь поверхности, составляющую примерно 500 м<sup>2</sup>/г, и объем пор, составляющий примерно 3,0 мл/г. Удельную поверхность и объем пор определяют методом порометрии с применением азота. Изображения, полученные методом СЭМ и приведенные в этой публикации на фиг.2а, иллюстрируют микросферическую морфологию полученных частиц.

45 Указанный катализатор RQC35105 до активации имеет удельную поверхность, составляющую примерно 470 м<sup>2</sup>/г, объем пор примерно 2,70 мл/г, и средний диаметр частиц примерно 90 мкм.

Стадия	Псевдоожижающий газ	Скорость псевдоожижения	Температура слоя	Продолжительность	Общее время (накопление)
		см/с	(°C)	(ч)	(ч)
Начало	N <sub>2</sub>	5	25	0,0	0,0
Нагревание	N <sub>2</sub>	5	150	1,4	1,4
Выдерживание	N <sub>2</sub>	5	150	1,0	2,4
Нагревание	N <sub>2</sub>	5	500	3,9	6,3
Изменение Vf	N <sub>2</sub>	9	500	0,0	6,3
Нагревание	N <sub>2</sub>	9	800	3,3	9,6
Выдерживание	N <sub>2</sub>	9	800	1,0	10,6
Охлаждение	N <sub>2</sub>	9	650	1,7	12,3
Смена газа	Воздух	9	650	0,0	12,3
Выдерживание	Воздух	9	650	6,0	18,3
Охлаждение	Воздух	9	350	3,3	21,6
Смена газа	N <sub>2</sub>	9	350	0,0	21,6
Охлаждение	N <sub>2</sub>	9	25	3,6	25,2

Этот активированный катализатор затем применяли в экспериментах по полимеризации, которые проводили в газофазном реакторе полимеризации в псевдоожиженном слое, включающем нагнетательное устройство, распределительную решетку, вертикальный цилиндр диаметром 0,75 м и высотой 5,2 м, и камеру снижения скорости. Горячие реакционные газы, выходящие из реактора с псевдоожиженным слоем, проходят через расширенную зону снижения скорости и возвращаются в реактор по линии, оснащенной компрессором и теплообменником. Охлажденный рециркулирующий газ поступает в нагнетательное устройство реактора, расположенное в нижней его части, и в псевдоожиженный слой, включающий порошок полиэтилена высокой плотности, через распределительную решетку. В линию рециркуляции подают свежие подпиточные газы - этилен, гексен, пентан, водород и азот, которые представляют собой основные составляющие газовой реакционной смеси.

Газообразная реакционная смесь, которая содержит этилен, гексен, пентан, водород и азот, а также другие компоненты в значительно меньшей концентрации, проходит через псевдоожиженный слой при давлении 2,1 МПа, а направленная вверх скорость псевдоожижения составляет 0,46 м/с.

Полученный порошок полиэтилена непрерывно выгружают с целью поддержания постоянной высоты псевдоожиженного слоя. Порошок подвергают обычной процедуре дегазации и затем анализируют с использованием прибора Malvern Mastersizer S с применением методики распылительного диспергирования. Он имеет коэффициент измельчения 0,315 (табл.2).

В соответствии с производительностью, скорость подачи катализатора устанавливают так, чтобы поддерживать постоянным остаточное содержание хрома в порошке.

Рабочие условия представлены ниже:

Температура полимеризации 97°C;

Парциальное давление этилена 5,6 бар;

Парциальное давление пентана 3,6 бар;

Парциальное давление водорода 3 бар;

Парциальное давление гексена 0,03 бар;

Высота слоя 5,2 м;

Скорость псевдоожижения 46 см/с;

Производительность 220 кг/ч.

## Сравнительный пример 1

Катализатор PQC24340 (торговая марка фирмы PQ Corporation Catalysts), который представлял собой хромовый катализатор, нанесенный на модифицированный алюминием оксид кремния, подвергали процедуре активации, подробно описанной

ниже. Указанный катализатор имел следующие свойства:

Содержание хрома 1,0 мас.%;

Содержание алюминия 2,1 мас.%;

Удельная поверхность 390 м<sup>2</sup>/г;

Объем пор 2,20 мл/г;

Типичный размер частиц D50 (по методу Malvern) примерно 105 мкм.

30 кг катализатора PQC24340 загружали в активатор, имеющий внутренний диаметр 0,4 м. Псевдооживление начинали при комнатной температуре в токе азота при скорости псевдооживающего потока 6,5 см/с, которую поддерживали на протяжении всей процедуры активации. Затем температуру увеличивали со скоростью 1,5°С/мин до 150°С. Катализатор выдерживали при этой температуре в течение 90 мин под азотом. Затем температуру вновь увеличивали со скоростью 1,5°С/мин до 300°С. Катализатор выдерживали при этой температуре в течение 60 мин в атмосфере азота. Затем псевдооживающий газ изменяли с азота на воздух, и катализатор выдерживали 60 минут при 300°С на воздухе. Температуру снова увеличивали со скоростью 1,5°С/мин до 500°С. Катализатор выдерживали при этой температуре в течение 480 мин на воздухе. Затем активатор охлаждали со скоростью 1,5°С/мин в атмосфере воздуха до 350°С и затем до комнатной температуры в атмосфере азота.

Этот активированный катализатор применяли затем в экспериментах по полимеризации, которые проводили в газофазном реакторе полимеризации в псевдооживленном слое, включающем нагнетательное устройство, распределительную решетку, вертикальный цилиндр диаметром 0,75 м и высотой 4,5 м, и камеру снижения скорости. Горячие реакционные газы, выходящие из реактора с псевдооживленным слоем, проходят через расширенную зону снижения скорости и возвращаются в реактор по линии, оснащенной компрессором и теплообменником. Охлажденный рециркулирующий газ поступает в нагнетательное устройство реактора, расположенное в нижней его части, и в псевдооживленный слой, включающий порошок полиэтилена высокой плотности, через распределительную решетку. В линию рециркуляции подают свежие подпиточные газы - этилен, гексен, пентан, водород и азот, которые представляют собой основные составляющие газовой реакционной смеси.

Газообразная реакционная смесь, которая содержит этилен, гексен, пентан, водород и азот, а также другие незначительные компоненты, проходит через псевдооживленный слой при давлении 2,1 МПа и с направленной вверх скоростью псевдооживления, составляющей 0,43 м/с.

Полученный порошок полиэтилена непрерывно выгружают, чтобы поддерживать постоянной высоту псевдооживленного слоя. Порошок подвергают обычной процедуре дегазации и анализируют с помощью прибора Malvern Mastersizer S с использованием протокола распылительного диспергирования. Порошок имеет коэффициент измельчения 0,266 (табл.2).

В соответствии с производительностью, скорость введения катализатора устанавливают так, чтобы поддерживать постоянным остаточное содержание хрома в порошке.

Рабочие условия приведены ниже:

Температура полимеризации 107°С;

Парциальное давление этилена 8 бар;  
Парциальное давление пентана 4,4 бар;  
Парциальное давление водорода 3 бар;  
Парциальное давление гексена 0,0024 бар;

5 Высота слоя 4,5 м;  
Скорость псевдооживления 43 см/с;  
Производительность 280 кг/ч.

Сравнительный пример 2

10 Катализатор EP350X (торговая марка, производимая фирмой Ineos Silica), который представляет собой модифицированный титаном нанесенный на оксид кремния хромовый катализатор, подвергали процедуре активации, подробно описанной ниже. Указанный катализатор имел следующие характеристики:

Содержание хрома 1,0 мас.%;  
Содержание титана 2,6 мас.%;

15 Удельная поверхность 490 м<sup>2</sup>/г;  
Объем пор 2,05 мл/г;

Типичный размер частиц D50 (по методу Malvern) примерно 105 мкм.

20 30 кг катализатора EP350X загружали в активатор, имеющий внутренний диаметр 0,4 м. Псевдооживление начиналось при комнатной температуре под азотом при скорости потока псевдооживляющего газа 6,5 см/с, который поддерживали на протяжении всей активации. Затем температуру увеличивали со скоростью 1,5°С/мин до 150°С.

Катализатор выдерживали при этой температуре в течение 90 мин под азотом.

25 Температуру снова увеличивали со скоростью 1,5°С/мин до 300°С. Катализатор выдерживали при этой температуре в течение 60 мин под азотом. Затем псевдооживляющий газ меняли, азот заменяли воздухом, и катализатор выдерживали в течение следующих 60 мин при 300°С в токе воздуха. Температуру снова увеличивали со скоростью 1,5°С/мин до 815°С. Катализатор выдерживали при этой температуре в течение 480 мин в токе воздуха. Затем активатор охлаждали со скоростью 1,5°С/мин в токе воздуха до 350°С и затем до комнатной температуры в азоте.

30 Этот активированный катализатор применяли затем в экспериментах по полимеризации, которые проводили в газофазном реакторе полимеризации в псевдооживленном слое, включающем нагнетательное устройство, распределительную решетку, вертикальный цилиндр диаметром 0,75 м и высотой 5,4 м, и камеру снижения скорости. Горячие реакционные газы, выходящие из реактора с псевдооживленным  
35 слоем, проходят через расширенную зону снижения скорости и возвращаются в реактор по линии, оснащенной компрессором и теплообменником. Охлажденный рециркулирующий газ поступает в нагнетательное устройство реактора, расположенное в нижней его части, и в псевдооживленный слой, включающий порошок полиэтилена высокой плотности, через распределительную решетку. В линию рециркуляции подают  
40 свежие подпиточные газы - этилен, гексен, пентан, водород и азот, которые представляют собой основные составляющие газовой реакционной смеси.

Газообразная реакционная смесь, которая содержит этилен, гексен, пентан, водород и азот, а также другие незначительные компоненты, проходит через псевдооживленный  
45 слой при давлении 2,1 МПа и с направленной вверх скоростью псевдооживления, составляющей 0,55 м/с.

Полученный порошок полиэтилена непрерывно выгружают, чтобы поддерживать постоянной высоту псевдооживленного слоя. Порошок подвергают обычной процедуре дегазации и анализируют с помощью прибора Malvern Mastersizer S с использованием

протокола распылительного диспергирования. Порошок имеет коэффициент измельчения 0,247 (табл.2).

В соответствии с производительностью, скорость введения катализатора устанавливают так, чтобы поддерживать постоянным остаточное содержание хрома в порошке.

Рабочие условия приведены ниже:

Температура полимеризации 93°C;

Парциальное давление этилена 9,7 бар;

Парциальное давление пентана 3,7 бар;

Парциальное давление водорода 3 бар;

Парциальное давление гексена 0,03 бар;

Высота слоя 5,4 м;

Скорость псевдооживления 55 см/с;

Производительность 230 кг/ч.

Таблица 2			
Коэффициент измельчения			
	Пример 1	Сравнительный пример 1	Сравнительный пример 2
Коэффициент измельчения	0,315	0,266	0,247

#### Формула изобретения

1. Способ получения порошка сополимера этилена, катализируемого хромом, путем полимеризации соответствующих мономеров в присутствии активированного нанесенного катализатора на основе оксида хрома,

причем порошок сополимера этилена, катализируемый хромом, характеризуется коэффициентом измельчения частиц (m), который составляет не менее 0,29, причем коэффициент измельчения частиц (m) порошка сополимера определяют по формуле

$$m = \frac{\ln(\text{СРЧ полимера})}{\ln(\text{СРЧ катализатора})} \cdot \ln(\text{производительность}),$$

где Ln представляет собой натуральный логарифм;

СРЧ полимера представляет собой средний размер частиц (D50) порошка полимера;

СРЧ катализатора представляет собой средний размер частиц (D50) катализатора, который составляет от 40 до 140 мкм;

и производительность представляет собой количество граммов полимера, получаемое в расчете на грамм катализатора,

в котором процесс активации указанного нанесенного катализатора на основе оксида хрома осуществляют в реакторе для активации с псевдооживленным слоем, который включает слой катализатора, который подвергают псевдооживлению с помощью псевдооживляющего газа, указанная активация включает обработку при температурах выше 500°C, характеризующийся тем, что скорость псевдооживления (Vf1) псевдооживляющего газа сначала поддерживают на уровне выше 1,5 см/с, но ниже 6,5 см/с, до тех пор, пока температура внутри реактора для активации не достигнет по меньшей мере 200°C, и затем скорость указанного псевдооживляющего газа увеличивают до величины (Vf2), которая по меньшей мере на 1 см/с выше, чем Vf1.

2. Способ по п. 1, в котором указанный порошок сополимера этилена получен путем газофазной полимеризации этилена вместе с по меньшей мере одним другим альфа-олефином, содержащим от 3 до 12 атомов углерода, в присутствии нанесенного катализатора на основе оксида хрома.

3. Способ по п. 1, в котором регулирование скорости псевдооживляющего газа во время начальной стадии процесса активации продолжают до тех пор, пока температура



внутри реактора для активации не достигнет 250°C.

4. Способ по п. 3, в котором регулирование скорости псевдоожигающего газа во время начальной стадии процесса активации продолжают до тех пор, пока температура внутри реактора для активации не достигнет 400°C.

5 5. Способ по п. 1, в котором псевдоожигающий газ, используемый во время начальной стадии процесса активации, представляет собой инертный газ, предпочтительно азот.

6. Способ по п. 1, в котором скорость псевдоожигающего газа  $Vf_2$ , используемая во время последующей стадии процесса активации, по меньшей мере на 1,5 см/с выше по сравнению с  $Vf_1$ .

7. Способ по п. 1, в котором псевдоожигающий газ, используемый во время последующей стадии процесса активации, выбирают среди инертных газов, например азота, и/или окисляющих газов, например воздуха, или последовательно (и предпочтительно) применяют инертный газ, а затем окисляющий газ.

15 8. Способ по п. 1, в котором указанная последующая стадия псевдоожигания включает термические обработки с выдерживанием при температуре более 600°C.

9. Способ по п. 1, в котором скорость псевдоожигающего газа  $Vf_2$  составляет по меньшей мере 6 см/с, предпочтительно по меньшей мере 7 см/с, например, по меньшей мере 8 см/с.

20 10. Способ по п. 1, в котором скорость псевдоожигающего газа  $Vf_2$  поддерживают на уровне ниже 12 см/с, предпочтительно ниже 11 см/с, например, ниже 10 см/с.

11. Способ по п. 1, в котором продолжительность начальной стадии псевдоожигания составляет по меньшей мере 10 мин, предпочтительно по меньшей мере 1 ч, более предпочтительно по меньшей мере 3 ч, например, по меньшей мере 8 ч.

25 12. Способ по п. 1, в котором продолжительность последующей стадии псевдоожигания составляет по меньшей мере 10 мин, предпочтительно по меньшей мере 1 ч, более предпочтительно по меньшей мере 3 ч, например, по меньшей мере 8 ч.

13. Способ по п. 1, в котором последующая стадия псевдоожигания включает по меньшей мере две отдельные стадии термической обработки, в которых

30 - первая стадия состоит в доведении катализатора, поступающего с начальной стадии, в инертной атмосфере до температуры от 600 до 900°C, и поддержании катализатора при этой температуре в течение времени, составляющего не более 8 ч, в инертной атмосфере при температуре от 600 до 900°C; и

35 - вторая стадия состоит в обработке катализатора, поступающего со стадии 1, в окислительной атмосфере, предпочтительно на воздухе, при температуре, составляющей от 400 до 700°C, в течение времени от 2 до 10 ч; и

- причем максимальная температура стадии 2 всегда ниже, чем максимальная температура стадии 1, и разница между максимальной температурой на стадии 1 и максимальной температурой на стадии 2 составляет от 50 до 250°C.

40 14. Способ по п. 1, где при получении порошка нанесенный катализатор на основе оксида хрома представляет собой модифицированный титаном нанесенный катализатор на основе оксида хрома.

15. Способ по п. 1, в котором носитель катализатора представляет собой термостойкий оксидный носитель, выбранный среди оксида кремния, оксида алюминия, алюмофосфата, оксидов металлов, например, оксидов титана, циркония, бора, цинка, магния и подобных металлов, или комбинации перечисленного.

16. Способ по п. 1, в котором носитель для катализатора представляет собой сферический и/или сфероидальный термостойкий оксидный носитель.

17. Способ по п. 1, в котором катализатор на основе оксида хрома содержит от 0,3 до 2 мас.%, конкретно от 0,3 до 1,3 мас.% хрома, и еще более конкретно от 0,3 до 1 мас.% хрома, более предпочтительно от 0,3 до 0,7 мас.% хрома, наиболее предпочтительно от 0,4 до 0,6 мас.% хрома (массы выражены в расчете на массу конечного нанесенного катализатора).

18. Способ по п. 1, в котором катализатор на основе оксида хрома содержит от 0,5 до 5 мас.% титана, наиболее предпочтительно от 1,5 до 4 мас.%, наиболее предпочтительно от 2 до 4 мас.%, наиболее предпочтительно от 2 до 3 мас.% (эти массы выражены в расчете на массу конечного нанесенного катализатора).

19. Способ по п. 1, в котором порошок сополимера этилена, катализируемый хромом, имеет D50 менее 2000, предпочтительно от 200 до 1800, более предпочтительно от 500 до 900 мкм.

20. Способ по п. 1, где D50 хромового катализатора составляет от 45 до 110 мкм.

21. Способ по п. 1, где порошок сополимера этилена, катализируемый хромом, характеризуется коэффициентом измельчения частиц ( $m$ ), который составляет не менее 0,30, более предпочтительно 0,31.

22. Способ по п. 1, характеризующийся тем, что скорость псевдоожигания ( $Vf1$ ) псевдоожигающего газа сначала поддерживают на уровне ниже 6 см/с, более предпочтительно ниже 5,5 см/с, еще более предпочтительно ниже 5 см/с.