

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

B01J 31/12

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 00105161.X

[45]授权公告日 2002年12月4日

[11]授权公告号 CN 1095404C

[22]申请日 2000.4.12 [21]申请号 00105161.X

[73]专利权人 中国石油天然气股份有限公司兰州石化分公司

地址 730060 甘肃省兰州市西固福利西路127号

共同专利权人 中国石油兰州石化公司化工研究院

[72]发明人 贾军纪 朱博超 李林青 王德平
冯玉涛 徐晓敏 韦少义 魏红
杨涛 刘燕 陈雪蓉 郝萍

[56]参考文献

US5055438A 1991.10.18 C08F4642

US5693730A 1997.12.2 C08F464

审查员 刘东

权利要求书1页 说明书5页

[54]发明名称 以纳米材料为载体的负载茂金属催化剂及其应用

[57]摘要

本发明涉及一种新型负载型茂金属催化剂及其应用。载体包括以蒙脱土、皂石、锂蒙脱石、合成云母、海泡石等为原料经胺盐、氨基酸等处理而成的纳米材料，比表面积为 $640\text{m}^2/\text{g} \sim 100\text{m}^2/\text{g}$ 。由于采用纳米材料为载体，提高了催化剂的负载率、并降低了助催化剂的用量，从而大大减少了催化剂的生产成本。本发明催化剂适用于烯烃聚合，用本发明催化剂制备的聚烯烃树脂性能优于同类负载型茂金属催化剂所制得的产品。

ISSN 1008-4274

1. 一种负载型茂金属催化剂, 由主催化剂、助催化剂、载体构成, 主催化剂包括非桥连、桥连以及限定几何构型的茂金属化合物, 助催化剂为作用于主催化剂, 并使其形成金属阳离子活性中心的化合物, 其特征在于所述的载体为纳米材料, 比表面积为 $640\text{m}^2/\text{g}\sim 100\text{m}^2/\text{g}$, 主催化剂的金属原子重量占催化剂总重量的比例为 0.1-5wt%。
2. 根据权利要求 1 所述的负载型茂金属催化剂, 其特征在于所述的纳米材料为以蒙脱土、皂石、锂蒙脱石、合成云母、海泡石为原料经胺盐、氨基酸处理而成的纳米材料。
3. 根据权利要求 1 所述的负载型茂金属催化剂, 其特征在于所述的主催化剂包括二氯二茂锆、二氯二茱钛、 $(\text{CH}_3)_2\text{C}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{C}[\text{Cp}, \text{Ind}] \text{ZrCl}_2$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{C}[\text{Cp}, \text{Ind}] \text{TiCl}_2$ 、 $\text{rac-Et}-(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 或 $\text{CpSi}(\text{Me})_2\text{N}(\text{t-Bu})\text{ZrCl}_2$ 。
4. 根据权利要求 1 所述的负载型茂金属催化剂, 其特征在于所述的助催化剂为烷基铝氧烷或硼化物。
5. 根据权利要求 1 所述的负载型茂金属催化剂, 其特征在于所述的助催化剂烷基铝氧烷的用量以铝/中心金属原子摩尔比计算为 50-200。
6. 根据权利要求 1 所述的负载型茂金属催化剂, 其特征在于所述的助催化剂硼化物的用量以硼/中心金属原子摩尔比计算为 0.5-1。
7. 根据权利要求 4 所述的负载型茂金属催化剂, 其特征在于所述的烷基铝氧烷包括甲基铝氧烷、乙基铝氧烷、丁基铝氧烷。
8. 根据权利要求 4 所述的负载型茂金属催化剂, 其特征在于所述的硼化物包括 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 、 $[\text{Ph}_3\text{C}]\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ 、 $\text{HNR}_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ 。
9. 根据权利要求 1 所述的负载型茂金属催化剂, 其特征在于可用于烯烃聚合。
10. 根据权利要求 9 所述的负载型茂金属催化剂, 其特征在于可用于乙烯聚合。
11. 根据权利要求 9 所述的负载型茂金属催化剂, 其特征在于可用于乙烯与 α -烯烃聚合。
12. 根据权利要求 9 所述的负载型茂金属催化剂, 其特征在于可用于间规聚丙烯的聚合。
13. 根据权利要求 1 所述的负载型茂金属催化剂, 其特征在于所述的助催化剂是与主催化剂一起负载于载体上的。
14. 根据权利要求 1 所述的负载型茂金属催化剂, 其特征在于所述的助催化剂是在用于聚合时加入, 然后负载于载体上的。

以纳米材料为载体的负载茂金属催化剂及应用

技术领域

本发明涉及负载型茂金属催化剂及其应用，具体涉及以纳米材料为载体的负载型茂金属催化剂及用于烯烃聚合。

背景技术

负载型茂金属催化剂是指茂金属化合物和助催化剂负载于载体上以非均相体系存在。选用的载体主要有：二氧化硅(EP 704461, 1996)、氧化铝(kaminaka M, Soga K. Polymer, 1992, 33:1105)、氯化镁(USP 5 106 804, 1992)、 $Al(OH)_xO_y$ (WO 9 513 872, 1995)、蒙脱土(张雷等, 石油化工, 1998, 第 27 卷, P809-894)、粘土(国际公布号: PCT099.14247 日 99.3.25; EP 683180, 1995)等。用上述各种载体制备的负载型茂金属催化剂存在以下问题：1) 催化剂的有效成份在有机溶剂中洗脱率比较高，实际负载量低，负载的活性有效成分低；2) 助催化剂用量高(以烷基铝氧烷为例，铝/中心金属原子摩尔比为 500)造成催化剂生产成本居高不下；3) 用于烯烃聚合时，聚合物物性没有得到明显改善。

发明内容

本发明的目的在于提供一种以纳米材料为载体的负载型茂金属催化剂，该催化剂负载率高、活性高而且成本低，并将其用于烯烃聚合。

本发明以纳米材料为载体的负载茂金属催化剂，由载体、主催化剂和助催化剂构成。适于本发明负载茂金属催化剂的载体包括以蒙脱土、皂石、锂蒙脱石、合成云母、海泡石等为原料经胺盐、氨基酸等处理而成的纳米材料，比表面积为 $640 \text{ m}^2/\text{g} \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ 。适宜的胺盐为 $C_8 \sim C_{18}$ 烷基溴化胺、 $C_8 \sim C_{18}$ 烷基氯化胺，其中最好为 $C_{14} \sim C_{18}$ 烷基溴化胺或 $C_{14} \sim C_{16}$ 烷基氯化胺，如十二烷基二甲基苄基氯化胺、十六烷基三甲基溴化胺、十六烷基三甲基氯化胺，双十八烷基三甲基氯化胺、十八烷基三甲基氯化胺等；适宜的氨基酸包括 $C_6 \sim C_{18}$ 氨基酸，如 ω -氨基酸、十二氨基十二酸、十六氨基十六酸、十八烷基氨基酸等。主催化剂包括非桥连、桥连以及限定几何构型等各种茂金属化合物，如：二氯二茂锆、二氯二茱萸钛、 $(CH_3)_2C[Ind]_2ZrCl_2$ 、 $(CH_3)_2C[Cp, Ind]ZrCl_2$ 、 $(CH_3)_2C[Cp, Ind]TiCl_2$ 、 $rac-Et-[Ind]_2ZrCl_2$ 、 $CpSi(Me)_2N(t-Bu)ZrCl_2$ 等。助催化剂为作用于主催化剂并使其形成金属阳离子活性中心的化合物，如烷基铝氧烷和硼化物等，其中适宜的烷基铝氧烷包括甲基铝氧烷、乙基铝氧烷、丁基铝氧烷等，最好为甲基铝氧烷；适宜的硼化物包括 $B(C_6F_5)_3$ 、 $[Ph_3C]B(C_6F_5)_4$ 、 $HNR_3B(C_6F_5)_4$ 等。主催化剂的金属原子重量占本发明负载茂金属催化

剂总重量的比例为 0.1-5wt%，由于负载率高而保留了大部分活性组份，因而助催化剂用量降低，以烷基铝氧烷为例，其铝/中心金属原子摩尔比为 50-200，即最低可以降到 50 还可以保持其活性；以硼化物为例，其用量为硼/中心金属原子摩尔比为 0.5-1。助催化剂的负载方式有两种：一是助催化剂与主催化剂一起直接负载于载体上形成活性中心之后用于催化聚合；二是首先制备仅负载主催化剂的催化剂，用于聚合时再将助催化剂加入反应釜，此时助催化剂先负载于有主催化剂的纳米材料载体上，形成活性中心，然后催化聚合。

本发明以纳米材料为载体的负载茂金属催化剂可用于烯烃聚合，如乙烯聚合、乙烯与 α -烯烃共聚、间规聚丙烯等。生成的聚合物不仅粒子形态好，分子量高而且分子量分布窄。

本发明以纳米材料为载体的负载茂金属催化剂制备方法有以下两种：

1) 将纳米材料载体置于用金属钠蒸馏处理过的甲苯溶剂中搅拌分散均匀，加入助催化剂，常温下搅拌 1-6 小时；同时，将主催化剂溶于干燥处理的甲苯中；将主催化剂溶液移至纳米材料分散液中，于 20-65℃ 下继续搅拌 1-6 小时，抽干甲苯溶剂，洗涤，制得本发明负载茂金属催化剂。整个过程必须在氮气保护下，无氧无水操作。

2) 助催化剂先不加入纳米材料分散液中，而是于烯烃聚合时加入反应釜，其它工艺过程与第一种方法相同。

本发明由于采用了纳米材料为载体制备茂金属负载型催化剂，大大降低了在有机溶剂中的洗脱率，因而负载率高、催化活性高，用其制备的聚烯烃树脂各种物理性能均有不同程度的改善，降低了助催化剂的用量，从而从根本上降低了茂金属催化剂的成本，为茂金属催化剂的工业化奠定了良好的基础。

具体实施方式

实施例 1

取 3.50g 用蒙脱土经十六烷基三甲基溴化胺处理得到的纳米材料载体，比表面积为 450 m²/g，加入甲苯（以下所提到的甲苯均为用金属钠蒸馏处理过的），40℃ 下搅拌 2 小时，然后再加入甲苯、MAO 溶液，常温下继续搅拌 2 小时；称取 0.22g 二氯二茂锆（购自 Aldrich 公司，未经纯化，Zr 含量为 30.1%）加入甲苯制成溶液，然后将主催化剂溶液转移至纳米材料的甲苯分散液中，于 60℃ 下搅拌 4 小时，抽干甲苯溶剂，甲苯洗涤，制得负载茂金属催化剂。助催化剂与主催化剂用量之比（铝锆比）为 200。整个过程必须在惰性气体保护下严格操作。用偶氮砷法，通过分光光度计测定其主催化剂的金属原子锆占负载茂金属催化剂总重量的比例（简称载锆量）为 1.32wt%。用同样的方法制备以二氧化硅为载体的催化剂作对比实验（以下实施例均以二氧化硅为载体做对比实验）。

用该催化剂在小聚合实验装置上做乙烯淤浆均聚（聚合压力 0.6Kpa、聚合温度为 60℃、聚合

时间为 4 小时), 得到的聚合物形态好。该催化剂活性为 $2.71 \times 10^7 \text{g}/(\text{mol} \cdot \text{h})^{-1}$ 。以二氧化硅为载体的催化剂的聚合活性为 $6.60 \times 10^6 \text{g}/(\text{mol} \cdot \text{h})^{-1}$ 。聚合物的各种物性经测试如下:

聚合物物性	$M_w \times 10^{-4}$	$M_n \times 10^{-4}$	MDW	熔点($^{\circ}\text{C}$)
以纳米材料为载体的催化剂	8.85	4.50	1.97	123
以二氧化硅为载体的催化剂	6.91	3.31	2.09	121

实施例 2

3.50g 以锂蒙脱石用 ω -氨基酸处理制成纳米材料, 其比表面积为 $390 \text{ m}^2/\text{g}$, 0.70g 二丁基茂二氯锆(北京石科院自制, Zr 含量为 17.0%), 助催化剂为 MAO, 其余同实施例 1。测定催化剂载锆量为 2.70wt%。铝锆比为 100。

用该催化剂作乙烯与己烯-1 的淤浆共聚(己烯含量为 15%, 聚合压力 0.6Kpa、聚合温度为 60°C 、聚合时间 4 小时), 其活性为 $3.11 \times 10^7 \text{g}/(\text{mol} \cdot \text{h})^{-1}$, 以二氧化硅为载体的催化剂的聚合活性为 $9.15 \times 10^6 \text{g}/(\text{mol} \cdot \text{h})^{-1}$ 。聚合物的各种物性经测试如下:

聚合物物性	$M_w \times 10^{-4}$	$M_n \times 10^{-4}$	MDW	熔点($^{\circ}\text{C}$)
以纳米材料为载体的催化剂	8.04	3.91	2.06	119
以二氧化硅为载体的催化剂	6.65	3.14	2.12	117

实施例 3

将实施例 2 催化剂用于乙烯与辛烯-1 的淤浆共聚(辛烯含量为 15%, 聚合压力 0.6Kpa、聚合温度为 60°C 、聚合时间 4 小时), 其活性为 $3.19 \times 10^7 \text{g}/(\text{mol} \cdot \text{h})^{-1}$, 以二氧化硅为载体的催化剂的聚合活性为 $9.03 \times 10^6 \text{g}/(\text{mol} \cdot \text{h})^{-1}$ 。聚合物的各种物性经测试如下:

聚合物物性	$M_w \times 10^{-4}$	$M_n \times 10^{-4}$	MDW	熔点($^{\circ}\text{C}$)
以纳米材料为载体的催化剂	8.04	3.93	2.05	120
以二氧化硅为载体的催化剂	6.93	3.03	2.29	117

实施例 4

取 3.50g 以蒙脱土经十二氨基十二酸处理而成纳米材料, 其比表面积为 $460 \text{ m}^2/\text{g}$, rac-Et-(Ind)₂ZrCl₂主催化剂 0.18g (Zr 含量为 19.8%), 助催化剂为 EAO, 用实施例 1 方法得到催化剂。

测定其载钨量为 0.65%。铝钨比为 50。

用制得的催化剂在聚丙烯小聚合装置上进行聚合评价（聚合压力为 0.8Kpa、聚合温度为 80℃、聚合时间为 4 小时）。该催化剂聚合活性为 $1.10 \times 10^7 \text{g}/(\text{mol} \cdot \text{h})^{-1}$ ，以二氧化硅为载体的催化剂的聚合活性为 $7.03 \times 10^6 \text{g}/(\text{mol} \cdot \text{h})^{-1}$ 。聚合物物性表征如下：

聚合物物性	$M_w \times 10^{-4}$	$M_n \times 10^{-4}$	MDW	熔点(℃)
以纳米材料为载体的催化剂	13.47	6.32	2.13	143
以二氧化硅为载体的催化剂	11.32	5.60	2.02	140

实施例 5

取 3.50g 以蒙脱土经十六烷基三甲基氯化胺处理而成纳米材料，其比表面积为 $460 \text{ m}^2/\text{g}$ ， $\text{rac-Et}-(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 主催化剂 0.36g (Zr 含量为 19.8%)，除不加助催化剂外，其余同实施例 1，制得仅负载主催化剂的催化剂。测定其载钨量为 1.3%。

将制得的催化剂加入聚丙烯反应釜中，再加入助催化剂 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ，硼/钨比为 0.5，助催化剂 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 首先负载于有主催化剂 $\text{rac-Et}-(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 的纳米材料上，形成本发明以纳米材料为载体的茂金属催化剂。丙烯聚合压力为 0.8Kpa、聚合温度为 80℃、聚合时间为 4 小时。该催化剂聚合活性为 $0.93 \times 10^7 \text{g}/(\text{mol} \cdot \text{h})^{-1}$ 。所得的间规聚合物的熔点为 141℃。

实施例 6

取 3.50g 以蒙脱土经十二氨基十二酸处理而成纳米材料，其比表面积为 $460 \text{ m}^2/\text{g}$ ， $(\text{CH}_3)_2\text{C}[\text{Cp}, \text{Ind}]\text{TiCl}_2$ 主催化剂 0.34g (Ti 含量为 10.1%)，用实施例 5 方法制备本发明负载茂金属催化剂，测定其载钨量为 1.3wt%。助催化剂为 $[\text{Ph}_3\text{C}]\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ ，硼/钨比为 1。将该催化剂用于丙烯聚合，聚合活性为 $0.99 \times 10^7 \text{g}/(\text{mol} \cdot \text{h})^{-1}$ ，所得间规聚丙烯的熔点为 142℃。

对比例

对以二氧化硅 (A)、蒙脱土 (B) 和以蒙脱土制备而成的纳米材料 (C) 为载体、以二氯二茂钨为主催化剂、MAO 为助催化剂的负载型茂金属催化剂作对比实验。将用同样方法制备的三种催化剂 A、B、C 在索氏提取器中进行了洗脱，洗脱前后，Zr 含量变化如下表：

催化剂	Zr 的质量分数 (%)
-----	--------------

	洗脱前	洗脱后
A	0.53	0.41
B	0.66	0.58
C	0.88	0.85

以上数据表明，以纳米材料为载体的负载型茂金属催化剂的实际负载量大；而且，从洗脱效果来看，其负载形式绝大部分为化学负载。