



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 94192642.7

[51]Int.Cl⁶

C08F 4/02

[43]公开日 1996 年 7 月 10 日

[22]申请日 94.5.10

[30]优先权

[32]93.5.17 [33]BE[31]9300508

[86]国际申请 PCT/EP94/01514 94.5.10

[87]国际公布 WO94/26791 法 94.11.24

[85]进入国家阶段日期 95.12.29

[71]申请人 索尔维公司

地址 比利时布鲁塞尔

[72]发明人 H·德列思 B·科哈 A·卢尔蒙特
F·韦森

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 钟守期 吴大建

B01J 27/16 B01J 21/12

权利要求书 2 页 说明书 20 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 催化剂载体的制法、烯烃聚合催化剂和
用该催化剂的烯烃聚合方法

[57]摘要

制备含有二氧化硅和至少一种选自氧化铝和磷酸铝的组分的催化剂载体的方法,根据这种方法,在避免二氧化硅的胶凝化和沉淀的条件下,混合醇、水、烯氧基硅和酸,向其中加入铝化合物的酸性溶液和/或磷酸根离子源的溶液,加入胶凝剂,收集凝胶,用水洗涤,再用有机液体洗涤,然后用雾化法干燥凝胶,直至得到粉末并焙烧粉末。

在含有载于上述载体的铬的催化剂存在下聚合烯烃。

权 利 要 求 书

1. 制备含有二氧化硅和至少一种选自氧化铝和磷酸铝的组分的催化剂载体的方法, 根据这种方法, 在第一步中, 混合醇、水、烃氧基硅和酸, 其用量使得水/硅的摩尔比为 2~50, 第一步在酸性 pH 中进行, 并且包括: 一方面加入水、酸、烃氧基硅和醇, 并且在加入过程中温度低于或等于 30°C, 并且另一方面在至少等于 20°C 和在低于介质沸点的温度下熟化这样得到的水解介质, 使得烃氧基硅中的至少一部分烃氧基为羟基取代, 而同时不出现二氧化硅的凝胶化和沉淀; 在第二步中, 向这样得到的水解介质中加入铝化合物的酸性溶液和/或磷酸根离子源的溶液, 和在第三步中, 加入胶凝剂以形成前体凝胶, 然后用水洗涤凝胶, 再用有机液体洗涤, 收集凝胶在有机液体中的悬浮液, 然后干燥悬浮液直至得到粉末, 并焙烧粉末; 其特征在于干燥用雾化法进行。

2. 按权利要求 1 的方法, 其特征在于雾化通过经一小孔喷雾凝胶悬浮液实现。

3. 按权利要求 1 或 2 的方法, 其特征在于雾化在对凝胶为惰性的气流中进行。

4. 按权利要求 3 的方法, 其特征在于气流主要包含氮气并且无氧。

5. 按权利要求 1 至 4 中任一项的方法, 其特征在于气流温度高于 100°C。

6. 按权利要求 5 的方法, 其特征在于气流温度在雾化孔入口处为 150 - 450°C, 而在雾化最后时为 20 - 200°C。

7. 按权利要求 1 至 6 中任一项的方法, 其特征在于雾化在 1 至 10 巴压力下进行。

8. 烯烃聚合催化剂, 含有载于按权利要求 1 至 7 中任一项的方法制得的载体的铬。

9. 烯烃聚合方法, 采用权利要求 8 的催化剂。

10. 按权利要求 9 的方法, 用于乙烯的聚合。

说明书

催化剂载体的制法、烯烃聚合催化剂和 用该催化剂的烯烃聚合方法

本发明涉及含有二氧化硅和至少一种选自氧化铝和磷酸铝的组分的催化剂载体的制备方法。本发明还涉及含有载于所述载体之上的铬的用于烯烃聚合的催化剂，以及所述催化剂在烯烃聚合中的应用。

专利 GB-A-2, 090, 158 的实施例 IA 描述了一种由氧化硅和磷酸铝组成的催化剂载体的制备方法，根据这一方法，制备含有异丙醇、水、磷酸、乙氧基硅和硫酸的溶液，然后加入硝酸铝、氨基磷酸和硝酸铬，并加入氢氧化铵产生共凝胶。

这些已知的载体表现出高度的不均匀性，因此当在高于 700°C 的温度下焙烧时，会非常快地结晶。此外，这些载体不能同时具备高的比表面积和高的孔体积。结果是使用这些已知的载体不可能得到同时具有高催化活性、低聚合诱导期和良好的氢气响应性质的铬基烯烃聚合催化剂。此外，使用这些载体也不可能得到对于给定的熔体指数，其分子量分布可以在中等宽度的分布到非常宽的分布之间能够调节的聚烯烃，并且通常会形成显著的低聚物。

本发明通过提供一种新的方法以克服这些缺点，使得可得到具有均匀的无定型结构，抗结晶，同时具备高孔体积和高比表面积为载体，且当它用作烯烃聚合铬基催化剂的载体时，它使催化

剂同时表现出如下各种优点:

- 高催化活性, 即使在不存在助催化剂的情况下,
- 低的, 甚至不存在的聚合诱导期,
- 良好的氢气响应性质,

该催化剂使得能够得到具有下述性质的聚烯烃:

- 对于给定的熔体指数, 其分子量分布可以在中等宽度的分布到非常宽的分布之间调节, 和
- 低的低聚物含量。

因此, 本发明涉及制备含有二氧化硅和至少一种选自氧化铝和磷酸铝的组分的催化剂载体的方法, 根据这种方法, 在第一步中, 混合醇、水、烃氧基硅和酸, 其用量使得水/硅的摩尔比为 2~50, 第一步在酸性 pH 中进行, 并且包括: 一方面加入水、酸、烃氧基硅和醇, 并且在加入过程中温度低于或等于 30°C, 而另一方面在至少等于 20°C 和在低于介质沸点的温度下熟化这样得到的水解介质, 使得烃氧基硅中的至少一部分烃氧基为羟基取代, 而同时不出现二氧化硅的凝胶化和沉淀; 在第二步中, 向这样得到的水解介质中加入铝化合物的酸性溶液和/或磷酸根离子源的溶液, 和在第三步中, 加入胶凝剂以形成前体凝胶, 然后用水洗涤前体凝胶, 再用有机液体洗涤, 收集凝胶在有机液体中的悬浮液, 然后干燥悬浮液直至得到粉末, 并焙烧粉末; 根据本发明, 干燥用雾化法进行。

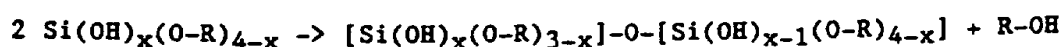
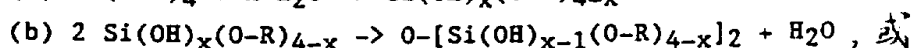
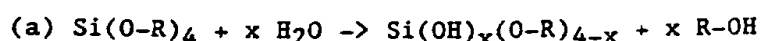
在本发明的方法中, 在第一步中所用的烃氧基硅可以是其中硅与至少一个烃氧基连接的任何化合物, 如取代的或未取代的、饱和的和非饱和的、线性的、支链的或环状的脂族或芳族烃氧基。

烃氧基通常包括 1-20 个碳原子。特别推荐包括脂族烃氧基的烃氧基硅；优选那些包括未取代的饱和脂族烃氧基的烃氧基硅，例如这些烃基是甲基、乙基、n-丙基、异丙基、n-丁基和异丁基。特别合适的烃氧基硅是四乙氧基硅、四甲氧基硅和四异丙氧基硅。四乙氧基硅是特别优选的。当然其它多种烃氧基硅都可以用于本发明方法的第一步中。

在本发明的方法中，在第一步中所用的醇具有溶解烃氧基硅的作用。原则上，能够溶解烃氧基硅而又与水混溶的任何醇都是合适的。因此可使用其烃基是未取代的或部分或全部取代的、线性或环状的、芳族的或脂族的、饱和的或不饱和的醇。优选线性的脂族醇。例如乙醇、异丙醇和甲醇。特别优选乙醇。显然，在根据本发明方法的第一步中，可以同时使用多种醇。优选使用其烃基对应于所用的烃氧基硅的烃氧基中的烃基的醇。

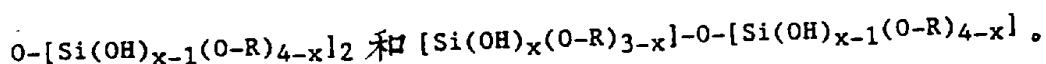
在本发明的方法的第一步中所用的醇的量，必须能够足以完全溶解烃氧基硅，因此醇的量取决于所选择的烃氧基硅和醇、烃氧基硅在该醇中的溶解度和第一步进行的温度。实际上使用高于必须的最小量的醇没有任何优点，因为大过量的醇会导致第一步得到的混合物稀释，这是应该避免的。

根据本发明的方法，其第一步的目的在于 (a) 在水存在下部分水解烃氧基硅，和 (b) 部分缩合水解的烃氧基硅，对应于如下反应：



其中，R 表示烃基，它可以是芳族的或脂族的、饱和的或不饱和的、线性的、支链的或环状的，四个 (O-R) 基中可以任选是不同的，且 x 表示大于 0 小于 4 的数，优选为 0.1-3.9。在第一步中，所用水的量使水与所用烃氧基硅的摩尔比为 2-50。优选该摩尔比为 2-20，特别是 8-12，例如近似等于 10。

术语“水解的和缩合的烃氧基硅”可以理解为表示如上定义的化合物



本发明方法的实质特征之一是在第一步的水解步骤中组合各种操作条件，以避免在水解介质中发生任何二氧化硅的沉淀和凝胶化。为此目的，在第一步中的混合是在一定的条件下进行的，这些条件涉及水解介质的 pH 和温度、所用的水和烃氧基硅的摩尔比和反应物的混合方式。术语水解介质理解为指将水、酸、烃氧基硅和醇混合后所得到的介质。为此，本发明方法的第一步中，水解介质的 pH 是酸性的。通常该 pH 是小于 3，优选从 0.5 到 2.5，例如近似等于 1。在第一步中所用的酸本质上可以是无机的或有机的。优选选择与水能够混溶，且其阴离子在前体凝胶的后续处理过程中能够容易脱除的酸。例如，可以是盐酸、硝酸、磷酸或硫酸。优选使用盐酸或硝酸。其中盐酸是特别合适的酸。在本发明方法的第一步中使用多种酸也是可以的。酸的量必须足以在整个第一步期间保持 pH 为酸性。因此酸的量取决于所用的酸和其它反应物的酸度，以及第一步进行的温度。为了避免在前体凝胶的后

续处理步骤中脱除过量的酸或其衍生物，使用大过量的酸没有任何益处。

在本发明方法的第一步中，重要的是以控制的方式混合反应物，以避免二氧化硅的沉淀和凝胶化，并避免混合物过热。为此，反应物可以通过任何已知的合适的方法混合，只要在反应物的加入期间温度至多等于 30°C，并且既不发生二氧化硅沉淀又不发生二氧化硅的凝胶化。优选采用将包括水和酸的预混合物加入到包括烃氧基硅和醇的预混合物中的方式混合。这可通过将水/酸预混合物加入到醇/烃氧基硅预混合物中实现。另一种方法是将醇/烃氧基硅预混合物加入到水/酸预混合物中。在保持搅拌下将一种预混合物滴加到另一种预混合物中可以得到好的结果。将水/酸预混合物在搅拌下滴加到醇/烃氧基硅预混合物中，可以得到特别满意的结果。

根据本发明的方法，在第一步中，在反应物加料期间温度保持在低于 30°C，优选低于 20°C，一般近似 10°C，但推荐大于 0°C；然后水解介质在至少等于 20°C 且低于介质沸点的温度下，如在 30 - 100°C 之间进行老化，老化温度通常是 40 - 80°C，推荐 50 - 70°C。水解介质的老化优选在高于反应物的加料温度的温度下进行。

根据本发明的方法，在第一步中，老化具有使烃氧基硅按上述反应进一步水解和缩合的作用。在其他条件不变的情况下，当老化时间增加时，烃氧基化合物的水解度变得更高(x 变得更大)。因此老化时间必须足够长，以使上述的水解反应发生，然而必须小于二氧化硅发生沉淀或凝胶化所需要的时间。最佳的老化时间

取决于水解介质的 pH、存在于水解介质中的反应物的性质和温度，并可以从几分钟到几十个小时。通常，老化时间不超过 24 小时。优选老化时间从 0.5 到 3 小时。

在本发明方法一个特别好的实施方案中，在第一步中还使用烃氧基钛。烃氧基钛例如可以是其中钛与至少一个烃氧基基团连接的化合物，烃氧基可以是未取代的或取代的、饱和的或不饱和的、线性的、支链的或环状的、脂族的或芳族的烃氧基。烃氧基通常包括 1-20 个碳原子。烃氧基钛优选在水解介质中是可溶解性的化合物。乙酰丙酮钛是特别合适的。当然在本发明方法的第一步中，可以使用多种烃氧基钛。该烃氧基钛任选以在液体烃中的溶液的形式使用。各种醇的溶液是很合适的。

在该实施方案中所用的烃氧基钛的量通常使存在于前体凝胶中的钛的比例为前体凝胶固体组分总重量的 0.05-20W%，优选 0.1-15W%，特别优选 0.5-10W% 钛。

在该实施方案中，烃氧基钛可以在第一步的任何时间使用。例如烃氧基钛可以加入到包括水和酸的预混合物中，或加入到含烃氧基硅和醇的预混合物中。作为一种变体，烃氧基钛可以在老化之前、老化之中或老化之后加入到混合水、酸、烃氧基硅和醇之后得到的水解介质中。在老化期间加入烃氧基钛可以得到好的结果。推荐在老化过程的第一部分之后加入烃氧基钛，特别优选的是在总的老化时间的 40-60%，如近似 50% 时加入烃氧基钛，在烃氧基钛加完之后再继续进行第二部分过程。

当要求在前体凝胶中含有高含量的钛时，如可高达前体凝胶固体组分的 20W%，该实施方案是特别优良的，它避免在随后的

步骤中,形成金红石或锐钛矿形式的二氧化钛结晶聚集体。

根据本发明的方法,在第二步中所用的铝化合物,可以是任何在第二步所用的酸性溶液中可溶的、且在胶凝剂的作用下能够凝胶化的铝化合物。无机铝盐和烃氧基铝都是特别推荐的。在烃氧基铝中通常使用其中铝与至少一个烃氧基相连接的烃氧基铝。在烃氧基铝中,特别推荐那些含有脂族基团的化合物,优选那些含有未取代的饱和线性脂族基团的烃氧基铝,如含甲基、乙基、n-丙基、异丙基、n-丁基、异丁基。优选使用其中烃氧基含有1-20碳原子的烃氧基铝。其中烃氧基对应于所用的烃氧基硅的烃氧基的烃氧基铝是特别合适的。

使用无机铝盐可以得到满意的结果。在各种无机铝盐中,特别优选硝酸铝和氯化铝。

在本发明方法的一个具体实施方案中,烃氧基铝被用作铝化合物,后者至少一部分在本发明方法的第一步中使用,如果合适,优选加入醇/烃氧基硅预混合物中。烃氧基铝也可以在第一步的终了、老化之后加入。

在本发明的方法中,术语磷酸根离子源是指能够溶解在第二步中所用的溶液中,且在此能够形成磷酸根离子的任何化合物。无机磷酸盐[例如磷酸一钙,分子式 $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2$,磷酸二钠,分子式 Na_2HPO_4 ,以及磷酸三钙,分子式 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$]、磷酸酯[例如,磷酸乙酯,分子式 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PO}_4$]和磷酸都是特别推荐的。优选使用磷酸。

在本发明方法的第二步中所用的铝化合物的酸性溶液和磷酸根离子源溶液可以使用任何已知的合适方法制备,并且优选与

本发明方法的第一步中得到的混合物相混溶。

在本发明的方法的一个优良的实施方案中，将磷酸根离子源预先加入到铝化合物的酸性溶液中，从而在本发明的方法的第二步中仅使用一种同时包括铝化合物和磷酸根离子源的酸性溶液。

在本发明方法的该实施方案的第一个变体中，酸性溶液只含有铝化合物而无磷酸根离子源，酸性溶液的制备通常是将铝化合物溶解到水和/或醇中，水或醇的量要足以保证铝化合物完全溶解，并向该溶液加入足够量的酸，以防止形成氢氧化铝，氢氧化铝会立即沉淀出来，并且不再参与随后前体凝胶的形成。优选用水溶解铝化合物。由于过量的溶剂将要在后面的凝胶干燥处理期间进行脱除，因此使用大于最小必须量的溶剂(水或醇)没有任何意义。所用的酸可以选自本发明方法的第一步中所用的酸。

在本发明方法的该实施方案的第二个变体中，酸性溶液只含有磷酸根离子源而无铝化合物，该酸性溶液的制备通常是将磷酸根离子源溶解在足够量的水和/或醇中，并优选不要过度过量，其原因如上所述。在该第二种变体中，磷酸根离子源赋予溶液以酸性性质，从而无必要在溶液中加入其它的酸。

在本发明方法的该实施方案的第三种变体，也是优选的一种变体中，溶液同时含有铝化合物和磷酸根离子源，该酸性溶液的制备通常是将铝化合物和磷酸根离子源以任何次序溶解到足够量但不过度过量的水和/或醇中，原因同上所述。在该优选的变体中，已证明无必要另外加入其他酸，只要磷酸根离子源赋予溶液以足以防止氢氧化铝形成的酸性。

显然，在第二步中可以同时使用多种铝化合物和/或多种磷

酸根离子源。

在本发明的方法的第二步中，将铝化合物的酸性溶液和磷酸根离子源溶液加入到第一步得到的混合物中的方式可以采用将第一步得到的混合物注入到这两种溶液中的一种或这两种溶液的混合物中（铝化合物的酸性溶液和磷酸根离子源溶液）。作为一种变体，可以将该两种溶液的混合物加入到第一步得到的混合物中，在这种情况下，为了避免得到的介质过热，优选在剧烈的搅拌下将两种溶液的混合物非常缓慢地滴加到介质中，在整个加料期间，介质的温度被控制恒温在低于 30℃，典型地低于或等于 20℃，例如在 0 - 10℃ 之间。

在本发明方法的第三步中所用的胶凝剂，是能够使在第一步和第二步中所用的反应物（如上定义的得自第一步的水解的和缩合的烃氧基硅和铝化合物和/或磷酸根离子源和任选的烃氧基钛）以硅和铝和/或磷以及任选的钛的氧化物混合物形式共凝胶化的任何化合物。作为胶凝剂的例子可以列举环氧乙烷、碳酸铵和氢氧化铵。优选使用氢氧化铵的水溶液。

在第三步中所用的胶凝剂的量优选足以使在共凝胶化介质中的上面定义的水解的和缩合的烃氧基硅、铝化合物和磷酸化合物完全凝胶化。术语共凝胶化介质应理解为在本方法的第三步中处于凝胶化过程中的反应混合物。因此共凝胶化介质包括本发明方法的第二步终了时得到的介质（包括水解的和缩合的烃氧基硅、铝化合物和/或磷酸根离子源）和胶凝剂。所用的胶凝剂的量优选足以使全部水解的和缩合的烃氧基硅、铝化合物和磷酸根离子源完全共凝胶化；优选比该足够量稍微过量一些。

在本发明方法的第三步中，共凝胶化介质的 pH 通常大于或等于 5，典型的大于或等于 6；通常小于 11，推荐小于 10。在整个共凝胶化期间，pH 优选保持恒定在 6 - 10 之间，例如 8。pH 的稳定可以通过任何已知的合适方法进行，例如使用在凝胶化过程中对于各种反应物是惰性的缓冲溶液，或使用一种能够连续或不连续地向共凝胶化介质提供一种调节 pH 的化合物的设备。优选将从第二步得到的混合物和 pH 调节化合物以可控制的方式分别加入一个装有胶凝剂的容器中。作为 pH 调节剂可以使用在胶凝反应过程中对各种反应物是惰性的任何酸性或碱性化合物。

在本发明方法的第三步中，可以证明将共凝胶化介质的温度控制恒温在低于或等于 30°C，优选 0 - 20°C 的温度下，对于得到具有所要求的性质的前体凝胶是有益的。

在本发明方法的第一个特别优良的实施方案中，可以在前体凝胶中另外加入选自周期表中 IVB 族和 VB 族元素的过渡金属，如锆和钒，或加入除铝以外的 IIIA 族的其它元素，如硼。为此，在进行下面的步骤之前，将这些元素之一的有机或无机盐或烃氧基化合物加入到在本发明方法的第一步或第二步中得到的混合物中。如果合适可以将这些盐或烃氧基化合物加入到本发明方法的第一步所用的水/酸预混合物或醇/烃氧基硅预混合物中。

在本发明方法的第二种实施方案，也是优选的实施方案中，对第三步得到的凝胶进行老化。老化可以在老化介质中进行，老化介质可以是来自于第三步的共凝胶化介质，老化期间任选使用搅拌。可以加入改变老化介质 pH 的惰性化合物，如碱性化合物。作为一种变体，凝胶可以首先通过如离心的方法从共凝胶化介质

中分离出来，然后再悬浮在一种惰性液体中，如水或醇中进行老化。这一变体具有脱除部分吸附在凝胶中的、来自于凝胶的制备期间所用的各种反应物的离子杂质的优点。

老化具有延长共凝胶化从而改进凝胶的比表面和孔体积的作用。老化通常在室温到老化介质的沸点温度之间进行。优选在近似 20°C 的温度下进行。老化的时间取决于温度和载体所要求的性质（比表面和孔体积）。因此老化可以进行几分钟到几十个小时。老化时间至少为 1 小时时可以得到最好的结果。从经济方面考虑，老化时间超过 48 小时时无任何优点。

老化通常在 pH 大于或等于 6，优选 8-10 之间进行。

在本发明方法的第三步结束后，如果有必要的话，在熟化后，收集前体凝胶，然后用水洗涤，再用有机液体洗涤。

用水洗涤通常包括将凝胶悬浮在一定量的水中，所用水的量足以脱除包含在凝胶中的至少一部分杂质，然后通过任何已知的方法分出至少一部分水，如通过离心或过滤。考虑到离心分离的速度，分离水优选使用离心法。当然，也可以用水重复洗涤多次。进行洗涤时的温度对洗涤的效率几乎没有什么影响，因此可以在较大范围内变动。洗涤优选在室温下进行。

然后，将用水洗涤后的凝胶再用有机液体洗涤，如可以在室温下将凝胶分散在有机液体中。用有机液体洗涤具有脱除至少一部分浸透在凝胶中的水的作用。所选择的有机液体必须是至少部分与水混溶，且对于凝胶是惰性的，然而能够润湿凝胶的有机液体。优选其蒸发温度低于 120°C，典型的低于 100°C，例如 70-90°C。可以用于该洗涤过程的有机液体是各种醇、醚或它们

的混合物。优选各种醇类，特别是包括 1-4 个碳原子的醇类。异丙醇是特别合适的。当然，也可以用有机液体重复洗涤多次，并同时使用多种有机液体。洗涤结束后，希望使用离心或过滤的方法从凝胶中分离出至少一部分所用的水和有机液体。

在本发明的方法中，在用有机液体洗涤后收集凝胶在有机液体中的悬浮液，并用雾化法干燥，以脱除前面没有脱除的水和有机液体，直到得到雾化颗粒态的载体粉末。

雾化可以例如通过经一小孔喷雾凝胶悬浮液而实现。该过程常在对凝胶惰性的气流中进行。气流优选无氧。基本上包括氮气的气流特别适用。气流的温度常高于 100°C 。例如，建议在雾化孔入口的温度为 $150\sim 450^{\circ}\text{C}$ (优选 $200\sim 400^{\circ}\text{C}$ ，例如约 300°C)，并且在雾化过程最后为 $20\sim 200^{\circ}\text{C}$ (优选 $50\sim 150^{\circ}\text{C}$)。可在高于、等于、低于大气压下操作而无区别。优选高于或等于大气压的压力，最推荐 1~10 巴的值。凝胶悬浮液可在环境温度 ($15\sim 25^{\circ}\text{C}$) 下引入到气流中，雾化的粒子常处于与雾化过程最后的气流相同的温度。

在干燥后常得到湿含量低于 1% (重量) 的粉末，湿含量优选低于 0.5% (重量)，例如低于 0.2% (重量)

用雾化法干燥被证明为特别有利，这是因为这样可同时优化所得到载体的形态和孔隙特性，使它可用作烯烃聚合催化剂的载体。实际上，雾化的颗粒的特征一方面在于其尺寸分布窄，另一方面在于孔径分布窄以及孔径大于 2000 埃的大孔含量几乎为零，而同时保持高的孔体积。

在雾化干燥之后，收集载体粉末，最后可任选经过筛而分离

掉大小不理想的颗粒。焙烧这种粉末。焙烧可在高温下清除粉末中的有机杂质。该过程继续进行直至粉末重量随时间保持恒定止,而同时防止粉末的结晶。焙烧可在空气(优选干燥空气)中,在流化床中于低于粉末晶化点的温度下进行。温度常为 300~1500°C,一般为 350~1000°C,优选为 400~600°C。

本发明的方法采用的一步操作方式中使得可制备含很宽浓度范围硅、铝和/或磷的混合氧化物的催化剂载体。实际上,本发明的方法使得可覆盖二氧化硅、氧化铝和磷酸铝组合物的整个三元相图。附图描述了该三元相图。本发明的方法特别适于制备其组成在所述三元相图的阴影部分处的载体。本发明的方法还可使得可在载体中含有过渡金属或一种如硼等的元素。

本发明的方法使得可制备无定形态的催化剂载体,所述载体的组分分布均匀,并且总体上具有其在烯烃聚合中特别有效的比表面积、孔体积和耐结晶性。

鉴于其物理和结构特征,用本发明方法获得的载体特别适合于用作烯烃聚合的催化剂、特别是含铬氧化物的催化剂的载体。

按本发明的载体制备方法制得的载体特别有效,这是因为它使得可得到用于制备熔体指数在很大范围变化的聚烯烃的催化剂。

此外,另外还含有钛的载体使得可得到制备具有良好机械性能的聚烯烃的催化剂。另外,在载体中钛的存在使能够得到熔体指数变化大的聚烯烃。

因此,本发明也涉及在上述本发明载体上负载铬的烯烃聚合催化剂。

本发明的催化剂可以通过本身已知的方法得到，即用铬化合物的水溶液或有机溶液浸渍载体粉末，然后在氧化性气氛下干燥。为此，可以使用选自各种可溶性铬盐的铬化合物，如氧化物、醋酸盐、氯化物、硫酸盐、铬酸盐和重铬酸盐的水溶液或者例如乙酰丙酮化物的有机溶液。在用铬化合物浸渍载体之后，浸渍过的载体通常通过在 $400^{\circ}\text{C} - 1000^{\circ}\text{C}$ 的温度下加热进行活化，以将至少一部分铬转变成为六价铬。

本发明的催化剂也可以通过将载体粉末与固体铬化合物如乙酰丙酮铬进行机械混合的方法得到。然后在如上所述的常规的活化之前，将该混合物在温度低于铬化合物的熔融温度条件下进行预活化。

作为一种变体，铬化合物也可以在载体粉末的制备期间或在该载体的前体凝胶的制备期间结合进载体粉末中。为此，例如，可以将其全部或部分加入到本发明制备前体凝胶方法的第二步中所用的铝化合物的酸性溶液和/或磷酸根离子源溶液中，以使铬的氧化物与硅、铝和/或磷的氧化物一起共沉淀。也可以在前体凝胶的老化之前或之后，将铬化合物加入到前体凝胶中。

在本发明的催化剂中，铬存在的比例通常是催化剂的总重量的 $0.05\text{W}\%$ 到 $10\text{W}\%$ 之间，优选从 $0.1\text{W}\%$ 到 $5\text{W}\%$ ，更优选从 0.25% 到 $2\text{W}\%$ 铬。

本发明的催化剂在烯烃聚合方面具有特别优秀的性能。对于这一用途，本发明的催化剂实际上同时具备下面的各种优点：

- 高催化活性，即使在助催化剂不存在的情况下，
- 低的甚至不存在的诱导期，

- 良好的氢气响应性质,

另外该催化剂使得能够得到具有下述性质的聚烯烃:

- 对于给定的熔体指数, 其分子量分布可以在中等宽度的分布到非常宽的分布之间调节, 和

- 低的低聚物含量。

本发明的催化剂可以用于每个分子中含有 2-8 个碳原子的烯烃的聚合, 特别适用于生产乙烯均聚物, 或乙烯与一种或多种选自上述其它烯烃的共聚单体的共聚物。优选这些共聚单体是丙烯、1-丁烯、1-戊烯、3-甲基-1-丁烯、1-己烯、3-或 4-甲基-1-戊烯和 1-辛烯。含有 4-18 个碳原子的二烯烃也可以与乙烯共聚。优选这些二烯烃是非共轭的脂族二烯烃, 如 4-乙烯基环己烯, 或是具有一个桥环的脂环族二烯烃, 如二环戊二烯或亚甲基-或亚乙基降冰片烯, 和共轭的脂族二烯烃, 如 1, 3-丁二烯、异戊二烯和 1, 3-戊二烯。

本发明的催化剂特别适合于制备乙烯均聚物和含有至少 90W%, 优选至少 95W% 乙烯的共聚物。优选的共聚单体是丙烯、1-丁烯、1-己烯或 1-辛烯。

因此, 本发明也涉及使用本发明的催化剂进行如上所述的烯烃聚合的方法。在本发明的聚合方法中, 聚合可以在烃类稀释剂溶液、悬浮液中进行而无差别, 另外也可以在气相中进行。悬浮聚合可以得到好的结果。

悬浮聚合可以在烃类稀释剂中进行, 如液体芳烃、脂环烃和脂肪烃, 聚合温度要使至少 80% (优选至少 90%) 形成的聚合物不溶于稀释剂。优选的稀释剂是线性烷烃, 如 n-丁烷、n-己烷和

n-庚烷, 或支链烷烃, 如异丁烷、异戊烷、异辛烷和 2, 2-二甲基丙烷, 或是环烷烃, 如者环戊烷或环己烷或其混合物。

聚合温度通常为 20-200°C, 优选在 50-150°C 之间, 特别优选在 80-115°C 间。乙烯压力最通常为大气压力到 5MPa 之间, 优选 0.4-2MPa, 更优选在 0.6-1.5MPa。

聚合可以以连续或不连续的方式进行, 可以在一个反应器中, 也可以在数个串联的反应器中进行, 在一个反应器中的聚合条件(温度、任选的共聚单体含量、任选的氢含量、聚合介质的类型)可以不同于其它反应器中所用的条件。

下述实施例用于解释本发明。在这些实施例中, 首先制备催化剂载体, 然后将催化剂载在这些载体上。得到的负载催化剂用于乙烯聚合。

所用的表示量的符号的意义及测量这些量的方法解释如下:

SS = 根据英国标准 BS 4359/1 (1984) 的容量法, 用氮渗透的方法测量的载体的比表面积。

PV = 载体的孔体积, 等于根据英国标准 BS 4359/1 (1984) 的容量法, 用氮渗透的方法测得的由半径小于或等于 75Å 的孔组成的孔体积, 和根据比利时标准 NBN B 05-202 (1976), 使用 Carlo Erba Co. 生产的 Poro 2000 型孔度仪, 通过汞渗透的方法测得的孔体积之和。

Tc = 根据上述方法确定的结晶温度。

OF = 聚合物中的低聚物组分量, 用每公斤聚合物中所含低聚物的克数表示, 通过用己烷在其沸腾温度下萃取进行测量。

α = 催化剂的活性, 以每小时每克所用的催化剂得到的聚合物的

克数除以以巴表示的烯烃的分压表示。

Tind = 诱导期, 以分钟表示, 定义为乙烯加入到出现显著的压力降低(乙烯开始聚合的特征)之间的时间。

HLMI = 在 190°C 时熔融的聚合物的熔体指数, 根据 ASTM 标准 D 1238 (1986), 在 21.6kg 的负荷下测量, 以 g/10 分钟表示。

η_0 / η_2 = 在温度为 190°C、速度梯度为 1/秒条件下测得的以 dPa.s 表示的运动粘度 (η_0) 与在温度为 190°C、速度梯度为 100/秒条件下测得的以 dPa.s 表示的运动粘度 (η_2) 之比。

实施例 1 和 2 (本发明)

A. 前体凝胶的制备

a) 第一步

将 1M 的盐酸水溶液滴加到四乙氧基硅和乙醇的溶液中, 控制恒温在 10°C, 以得到 0.1M 的 H^+ 浓度。四乙氧基硅、乙醇、水和盐酸的用量如表 I 所示。然后将得到的水解介质在 60°C 老化 2 小时。

b) 第二步

制备含有硝酸铝 (实施例 1) 或水合氯化铝以及磷酸的水溶液, 用量如表 I 所示。然后将得到的溶液在 10°C、剧烈搅拌下加入到在 (a) 中得到的水解介质中。

c) 第三步

将 (b) 中得到的混合物加入到 500g pH 为 8 的氢氧化铵水溶液中, 控制恒温在 10°C, pH 保持在 8 不变, 以进行凝胶化。

d) 老化

在(c)中得到的凝胶在 pH 等于 8, 温度为 60°C 和温和的搅拌下老化 2 小时。

B. 催化剂载体的制备

a) 洗涤

在 A 中得到的凝胶先用水洗涤 3 次, 再用异丙醇洗涤一次, 然后收集凝胶的异丙醇悬浮液。

b) 干燥

在 (a) 中得到的悬浮液通过一个直径 1mm 的喷雾孔喷雾而雾化, 喷雾孔置于有主要含氮气的气流通过的腔室中。气流速度调节至其温度从腔室入口的 300°C 降至腔室出口的 80 - 100°C。雾化后收集颗粒, 其湿度低于 1w%。

c) 焙烧

在 (b) 中得到的粉末在流化床中通入干燥的空气于 500°C 焙烧 4 小时。得到载体粉末, 其组成 (氧化硅、氧化铝和磷酸铝的 mol% 含量)、比表面、孔体积和结晶温度如表 I 所示。

表 I

实施例	1	2
<u>第一步:</u>		
用量:		
四乙氧基硅(g)	34.7	46.3
乙醇(g)	41.7	55.6
水(g)	18.9	24.9
1M 盐酸(g)	11.5	16.5
<u>第二步:</u>		
用量:		
$AlX_3 \cdot xH_2O$ (g)	62.5	160.8
	X = NO ₃	X = Cl
	x = 9	x = 6
85% 磷酸(g)	25.6	25.6
水(g)	33.3	133.2
<u>得到的载体:</u>		
组成:		
Si (% 重量)	14.6	8.9
Al (% 重量)	14.3	29.4
P (% 重量)	14.5	10.9
SS (m ² /g)	385	290
PV (cm ³ /g)	2.47	3.44
T _c (°C)	> 700	> 700

C. 催化剂的制备

按混合物中含有 0.7W% 铬的量将在 B 中得到的载体与乙酰丙酮铬混合。然后将得到的混合物在流化床中通入干燥的空气, 于 150°C 处理 2 小时。然后在流化床中在干燥的空气中于 700°C 焙烧 5 小时, 从而得到催化剂。

D. 乙烯的聚合

将 100mg 在 C 中得到的催化剂和 1 升异丁烷加入到装有搅拌器的预先干燥的 3 升反应釜中。将温度升高到 104°C, 并将乙烯加入到反应釜中使其分压为 1.09MPa。另外将氢气加入反应釜, 使其分压为 0.29MPa。在生产所确定量的聚乙烯所必须的时间内, 乙烯压力和温度保持恒定。在放气后得到颗粒形式的聚合物, 其性质及催化剂的活性列入表 II。

表 II

实施例	1	2
α	34448	30032
T_{ind}	5	4
HLMI	40	23
OF	22	21
η_0/η_2	8.0	9.4

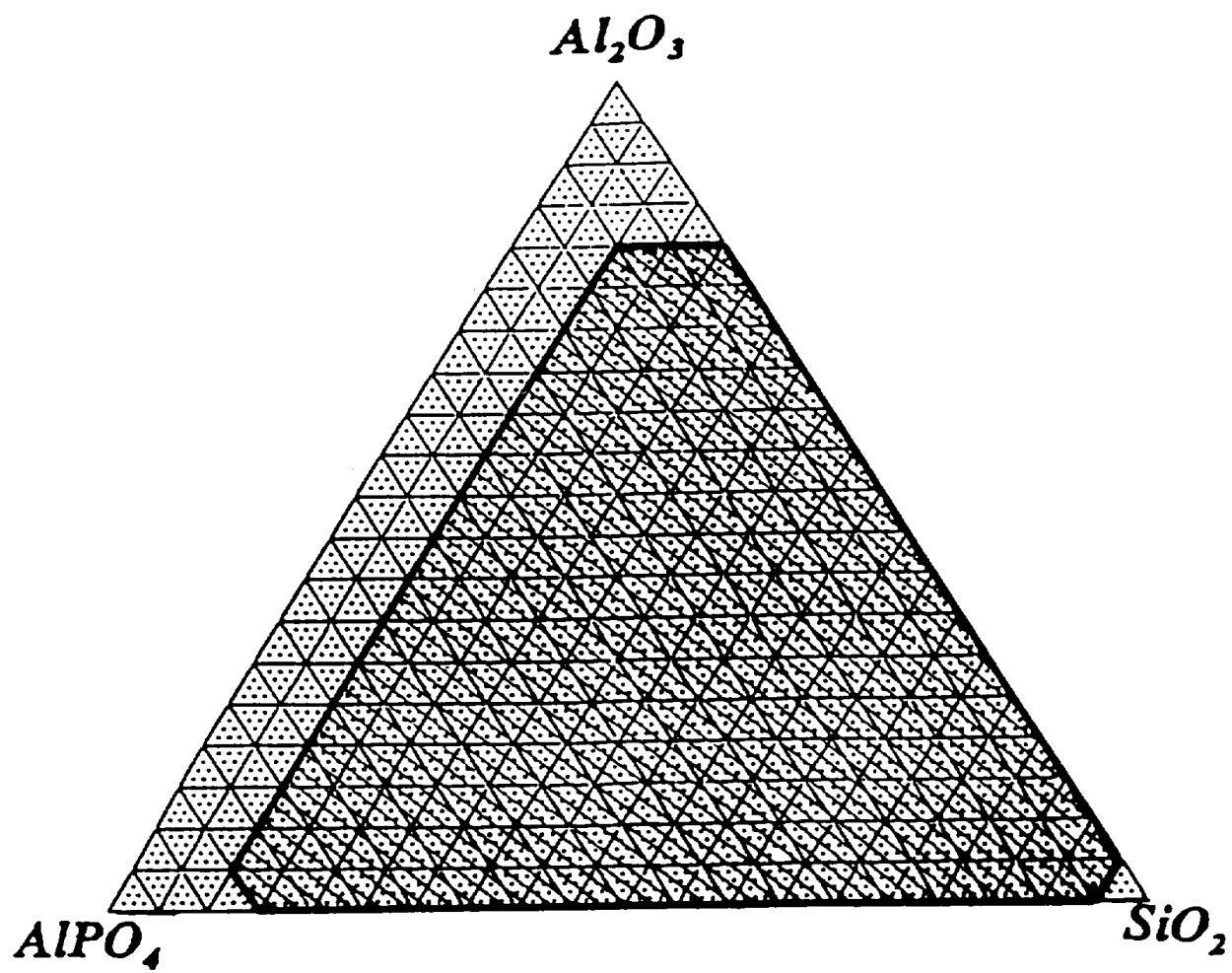


图 1