



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101970107 A

(43) 申请公布日 2011.02.09

(21) 申请号 200980103979.2

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2009.01.29

B01J 31/00 (2006.01)

(30) 优先权数据

12/012,038 2008.01.31 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010.07.30

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2009/032322 2009.01.29

(87) PCT申请的公布数据

W02009/097379 EN 2009.08.06

(71) 申请人 弗纳技术股份有限公司

地址 美国得克萨斯州

(72) 发明人 R·麦克尔米克 D·克内佩尔

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 陈哲锋 周承泽

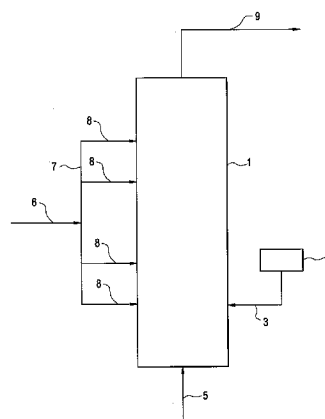
权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图 3 页

(54) 发明名称

制备负载的铬催化剂和聚合方法

(57) 摘要

一种制备铬型负载烯烃聚合反应催化剂的方法。建立载体颗粒在惰性载气中的流化床,将铬(III)化合物加入流化载体颗粒中,提供负载的催化剂组分。对负载的催化剂组分进行活化,将至少一部分的铬(III)转化为铬(VI)。从流化床回收含铬(III)颗粒,然后活化,或者在流化床中活化。也可以在流化床中用其他处理剂对载体颗粒进行处理。载体颗粒在加入流化床之前,可以用硼处理剂溶液进行预处理。



1. 一种制备负载型烯烃聚合反应催化剂的方法,该方法包括:
 - (a) 提供颗粒载体材料在惰性载气流中的流化床;
 - (b) 将铬(III)化合物加入所述流化的载体颗粒,提供包含在所述颗粒载体上的铬的负载的催化剂组分;和
 - (c) 对所述负载的铬催化剂进行活化,将颗粒载体上的至少一部分的铬(III)转化为铬(VI)。
2. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述铬(III)化合物的加入量能够使所述载体颗粒上的铬负载量在0.1-10重量%所述载体颗粒的范围。
3. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述载体颗粒的流化床通过拉长的反应器,在所述反应器纵向间隔的多个位置向所述流化床加入所述铬(III)化合物。
4. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述铬(III)化合物选自下组:乙酸铬、硝酸铬、铬酸叔丁酯和三氧化铬。
5. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述铬(III)化合物是乙酸铬。
6. 如权利要求5所述的方法,其特征在于,所述乙酸铬以乙酸铬水溶液形式加入,该溶液的铬浓度在5-15重量%范围。
7. 如权利要求5所述的方法,其特征在于,所述乙酸铬溶液的加入量能够使所述载体颗粒上的铬负载量在0.1-10重量%范围。
8. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述方法还包括在所述流化床中加入所述颗粒载体之前,用硼处理剂对所述载体颗粒进行预处理。
9. 如权利要求7所述的方法,其特征在于,所述硼处理剂是三乙基硼,其加入量能够在所述载体颗粒上提供0.1-5重量%范围的三乙基硼含量。
10. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述颗粒载体是平均粒度在25-150微米范围,表面积至少为200米²/克的氧化硅。
11. 如权利要求10所述的方法,其特征在于,所述氧化硅的表面积为300-400米²/克。
12. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述惰性载气包括氮气。
13. 如权利要求12所述的方法,其特征在于,加入所述载体颗粒的所述铬(III)化合物的量能够使所述载体颗粒上的铬负载量在0.1-10重量%。
14. 如权利要求13所述的方法,其特征在于,所述铬(III)化合物是乙酸铬。
15. 如权利要求14所述的方法,其特征在于,所述颗粒载体是平均粒度在25-150微米范围,表面积为300-400米²/克的氧化硅。
16. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述负载的铬催化剂在以下条件下活化,加热所述负载型催化剂至450-900℃范围的温度,加热时间能够有效地将所述颗粒载体上主要量的所述铬(III)转化为铬(VI)。
17. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述方法还包括从所述流化床回收所述含铬载体组分,然后按照子段(c)对所述含铬载体组分进行活化。
18. 一种聚合乙烯制备乙烯聚合物的方法,该方法包括:
 - (a) 提供采用以下方式制备的负载型铬基聚合反应催化剂,将铬(III)化合物沉积在载体颗粒于惰性气流中的流化床上,产生负载的含铬(III)催化剂组分的颗粒,然后通过使所述负载的铬催化剂活化,将颗粒载体上的主要部分的铬(III)转化为铬(VI);

- (b) 向聚合反应区供应含最少量乙烯的惰性烃稀释剂的进料物流；
 - (c) 将所述铬基聚合反应催化剂加入在聚合反应区内的所述进料物流中；
 - (d) 所述反应区在聚合反应条件下操作，通过聚合所述乙烯单体制备聚乙烯聚合物绒毛物；
 - (e) 从所述反应区提取所述聚乙烯聚合物绒毛物；
 - (f) 加热所述聚乙烯聚合物绒毛物至足以熔化所述绒毛物的温度，然后将所述加热的聚合物绒毛物挤出，制备所述聚乙烯聚合物的粒料；和
 - (g) 在制备所述聚合物绒毛物时在能有效提供活性的条件下操作所述反应区，该活性大于在制备所述聚乙烯绒毛物的相同聚合反应条件下但使用通过静态混合相应铬 (III) 组分的溶液和所述相应载体将所述相应铬 (III) 组分沉积在相应载体上制备的催化剂来制备相应聚合物产物时的相应活性。
19. 如权利要求 18 所述的方法，其特征在于，所述聚乙烯聚合物绒毛物是聚乙烯均聚物。
20. 如权利要求 18 所述的方法，其特征在于，将分子量大于乙烯分子量的较高分子量烯烃加入所述进料物流中，在所述聚合反应条件下操作所述反应区，产生乙烯和所述较高分子量烯烃的共聚物。
21. 如权利要求 20 所述的方法，其特征在于，所述较高分子量烯烃是 C3-C8 烯烃。
22. 如权利要求 21 所述的方法，其特征在于，所述较高分子量烯烃是己烯，其浓度小于所述进料物流中乙烯浓度的 50 重量%。
23. 如权利要求 18 所述的方法，其特征在于，将硼处理剂供给所述聚合反应区。
24. 如权利要求 23 所述的方法，其特征在于，通过将所述硼处理剂加到所述载体颗粒上将所述硼处理剂供给所述反应区，以提供子段 (a) 的聚合反应催化剂。
25. 如权利要求 23 所述的方法，其特征在于，除了供应子段 (a) 中所述负载型铬基聚合反应催化剂外，将所述硼处理剂加入所述聚合反应器。

制备负载的铬催化剂和聚合方法

技术领域

[0001] 本发明涉及制备负载的铬催化剂的方法以及用该铬基聚合反应催化剂聚合乙烯制备乙烯均聚物和共聚物。

[0002] 发明背景

[0003] 聚乙烯作为均聚物或者乙烯 α -烯烃共聚物可以用于许多要求良好视觉性质或光学性质的商业应用。例如,聚乙烯可用于通过吹塑或挤塑操作制造如瓶子或其他容器的各种产品。在这些应用中,希望产品具有优良的光学特性,瓶子或其他容器能保持所需的颜色,不会随时间发生显著泛黄。可按照美国测试材料协会标准 ASTM-D1925 测定黄色指数 (YI),测量聚合物产品对随时间泛黄的抵抗性。重要的其他光学性质包括按照 ASTM D1003 测定的雾度和按照 ASTM D2457 测定的光泽。

[0004] 聚乙烯聚合物的重要物理特性包括密度、分子量分布 MWD (为重均分子量 M_w 与数均分子量 M_n 的比值),熔体指数 MI_2 、 MI_5 、HLM I,以及由熔体指数的比值确定的剪切响应 (shear response),所述熔体指数按照标准 ASTM D1238 测定。因此,剪切响应 SR2 可用高负荷熔体指数 (HLM I) 与熔体指数 MI_2 的比值表征,剪切响应 SR5 是高负荷熔体指数与熔体指数 MI_5 的比值。各种熔体指数通常按熔体流动速率 (克/10 分钟 (g/10min.)) 或者按分克/分钟 (dg/min.) 表示的等价测量值报道。在聚合乙烯制备乙烯均聚物和共聚物中,将包含乙烯和任选的高分子量烯烃如己烯的进料流与聚合反应催化剂一起供给聚合反应器。聚合反应催化剂可以是齐格勒-纳塔催化剂、茂金属基催化剂、或铬基催化剂 (有时称作“菲力普型 (Phillips-type)”催化剂的形式。这种催化剂通常是负载型催化剂,以颗粒形式与助催化剂一起供给聚合反应器,所述助催化剂可以与负载型催化剂结合,或单独供给聚合反应器。助催化剂用于活化主催化剂,助催化剂包括烷基铝氧烷例如甲基铝氧烷,或三烷基铝,在齐格勒-纳塔和茂金属催化剂情况例如是三乙基铝,在铬基催化剂情况是三乙基硼烷。

[0005] 从聚合反应器排出的聚合物绒毛物通常可以从进行聚合反应的稀释剂中分离,然后熔融并挤出,制备聚合物产物颗粒,最终用于制备聚乙烯容器或其他商用产品,所述聚合物产物颗粒的粒料尺寸通常约为 1/8-1/4 英寸。在挤出过程中,可在聚合物中加入稳定剂。合适的稳定剂通常包括酚类抗氧化剂,例如,空间位阻酚和亚磷酸盐抗氧化剂。在聚合物适宜性方面对最终产品具有重要性的其他聚合物特性包括按缺口恒定带状应力 (NCLS) 测量的抗机械故障性和按照美国测试协会标准 ASTM D1693 测定的抗环境应力开裂性 (ESCR)。

[0006] 发明概述

[0007] 根据本发明,提供一种制备铬型载体的烯烃聚合反应催化剂的方法。在实施本发明中,提供颗粒载体在惰性载气如氮气中的流化床。向流化的载体颗粒中加入铬 (III) 化合物,提供负载的催化剂组分,更具体地,催化剂组分在颗粒载体上具有 0.1-10 重量%铬。对负载的催化剂组分进行活化,将颗粒载体上的至少一部分的铬 (III) 转化为铬 (VI)。需要时,可以从流化床回收含铬 (III) 的颗粒,然后进行活化。也可以在流化床中用其他处理剂对载体颗粒进行处理。可以使用任何合适的铬 (III) 化合物来实施本发明,包括乙酸铬、

硝酸铬、铬酸叔丁酯和三氧化铬。还可以使用这种铬(III)化合物的混合物。在本发明的具体应用中,铬(III)化合物是乙酸铬,作为乙酸铬水溶液加入,该水溶液的铬浓度在 5-15 重量%范围。加入有效量的乙酸铬溶液,从而在载体颗粒上提供 0.1-10 重量%的铬含量。

[0008] 在本发明的又一个方面,将载体颗粒加入流化床之前,用硼处理剂特别是三乙基硼在烃溶剂中的溶液对载体颗粒进行预处理。在本发明的这一方面,加入有效量的三乙基硼,使载体颗粒上三乙基硼的含量在 0.1-5.0 重量%范围。在本发明的另一个实施方式中,颗粒载体是具有以下特性的氧化硅:平均粒度为 25-150 微米,表面积至少为 200m²/g,更具体地在 300-400m²/g 范围。在本发明的更具体方面,惰性载气包括氮气。负载的铬催化剂通过以下方式活化:加热负载型催化剂至 450-900℃ 范围的温度,加热时间能够有效地将载体上显著部分的铬(III)转化为铬(VI)。负载型铬催化剂组分可以在流化床内活化,或者从流化床回收然后进行活化。

[0009] 在本发明的另一个实施方式中,提供用于聚合乙烯聚合物的方法。在实施本发明中,将含少量乙烯的惰性烃稀释剂的进料供给聚合反应区。负载型铬催化剂采用如上面所述将铬(III)沉积在载体颗粒的流化床上,然后转化为铬(VI)的方式制备,将该负载型铬催化剂加入聚合反应区内的进料流中。反应区在聚合反应条件下工作,制备聚乙烯聚合物绒毛物,从该反应区提取该聚合物绒毛物。加热聚乙烯聚合物绒毛物至足以熔化该绒毛物的温度,然后将其挤出,制备聚乙烯聚合物的粒料。在聚合反应区,反应区的工作条件能有效地提供聚合物产物的活性,该活性大于在相同聚合反应条件下但使用按照制备负载型铬催化剂的常规方法通过静态混合铬(III)化合物将铬(III)组分沉积在相应载体上制备的催化剂来制备聚合物产物时的相应活性。在本发明的一个实施方式中,聚乙烯聚合物绒毛物是聚乙烯均聚物。在本发明的另一个实施方式中,聚合物是通过共聚乙烯和高分子量烯烃制备的乙烯和高分子量烯烃的共聚物。在本发明的又一个方面,高分子量烯烃是 C₃-C₈ 烯烃,更具体地是己烯,其浓度小于进料流中乙烯浓度的 50 重量%。

[0010] 附图简要说明

[0011] 图 1 是垂直流化床反应器的示意图,该反应器用于按照本发明制备负载型烯烃聚合反应催化剂。

[0012] 图 2 是实施本发明的聚合方法的聚合乙烯和共聚单体的过程的示意图。

[0013] 图 3 是包括活化器的另一种反应器的示意图,该反应器用于按照本发明制备负载型烯烃聚合反应催化剂。

[0014] 发明详述

[0015] 参见用于制备负载型催化剂的垂直取向的活化器以及用于制备乙烯均聚物或共聚物的回路型反应器描述本发明。首先参见图 1,该图说明包括垂直管式反应器 1 的催化剂活化器,反应器中提供有颗粒载体材料如通过进口管线 3 从合适来源 2 得到的氧化硅。进口管线 3 将氧化硅或其他颗粒载体材料供给反应器内部,在反应器内载体材料夹在向上的氮气流内,通过下部进口 5 引入反应器管中。在如下面所述的本发明的一个方面,氧化硅载体用三乙基硼进行预处理。将铬(III)化合物例如乙酸铬水溶液自进口管线 6 供入反应器管并进入注射器 7,该注射器包含歧管和多个沿反应器纵向间隔的喷嘴 8。控制氧化硅或其他颗粒载体材料通过反应器管的流化床的流速以及铬(III)化合物通过进口管线 6 和注射器 7 的注射速率,以提供铬(III)化合物与氧化硅的一定接触时间,以有效达到所需的催化

剂载体上的铬负载量。将含铬 (III) 催化剂组分的载体材料的流化床通过出口管线 9 从反应器顶部抽出,然后通入适当的浓缩器 (未示出),从该浓缩器回收加入的铬 (III) 催化剂组分。然后,通过加热催化剂至合适的活化温度,具体在 450-900℃ 范围对负载型催化剂组分进行活化,从而将铬 (III) 化合物转化为铬 (VI) 催化剂组分。

[0016] 活化后,按照任何适当聚合反应过程,将负载的催化剂组分用于乙烯聚合反应或共聚反应。可以使用间歇型或回路型聚合反应器,但是大多数的商业化操作通常使用一个或多个回路型聚合反应器。使用多个反应器时,这些反应器可以串联形式连接。如前面所述,氧化硅或其他载体可以用硼处理剂进行预处理,然后使该铬 (III) 化合物与载体接触,或者可以将硼处理剂与铬 III 化合物一起加到载体上然后进行活化。如果催化剂载体不用硼进行预处理,则硼处理剂与负载的催化剂组分可以分别加入到聚合反应器中。虽然并不是必须的,即使载体材料用硼处理剂进行预处理,或者即使硼处理剂与铬 III 化合物一起加入,但是在聚合反应过程中仍可以加入另外量的硼。

[0017] 可以使用任何合适的硼处理剂实施本发明。如前面所示和下面所述的,通过预处理方案将硼处理剂加到氧化硅或其他载体上,或者硼处理剂可以与铬化合物和其他游离试剂一起加入催化剂,然后活化催化剂组分,将铬 III 化合物转化为铬 VI。除了用于铬催化剂制剂的常用处理剂三乙基硼外,其他硼处理剂包括:三丁基硼烷具体是三正丁基硼烷、硼酸三丁酯、硼酸三甲酯、二甲基硼和各种三取代的硼,如在美国专利 7, 241, 850 (Burmester 等) 中揭示的那些化合物,该专利全文通过参考结合于本文。

[0018] 参见图 2,该图说明可用于实施本发明的回路型聚合反应器 10。通过进口管线 12 向该反应器提供包含稀释剂和乙烯单体的进料物流,通过进口管线 14 提供催化剂体系。如本领域普通技术人员理解的,连续回路型反应器装备有叶轮 15,其功能是在控制的温度和压力条件下使聚合反应物质流通连续通过回路型反应器。聚合反应器可以在任何合适的条件下操作。可以使用液化的异丁烷作为反应器 10 内聚合反应过程中的稀释剂介质。或者,可以使用较高分子量的稀释剂如己烷。

[0019] 可以采用任何合适的技术将负载型催化剂组分和助催化剂加入聚合反应器中。在一种操作方式中,使用常用于菲力普型氧化硅负载的铬催化剂的催化剂注入系统,将该催化剂体系引入反应器。在这种应用方式中,包含前面所述的负载型铬基催化剂组分和硼基助催化剂如三乙基硼 (TEB) 助催化剂的催化剂体系如果最初没有加入到颗粒载体材料,则可以通过催化剂进料管线 14 引入聚合反应器。在该催化剂注入系统中,稀释剂例如异丁烷通过供料管线 19 供给混合管线 18。如果单独加入助催化剂,则通过管线 21 供给,负载型铬基催化剂组分通过管线 22 供给,然后通过管线 14 将该催化剂体系引入反应器 10。任选或除了通过管线 14 引入外,催化剂体系可以通过管线 16 至管线 12,引入反应器 10。可以将催化剂或连续或间歇地供给载体物流,用于引入反应器。可以在将催化剂引入聚合反应器 10 之前,对催化剂进行预聚。例如,负载型铬基催化剂组分和助催化剂可以在管式反应器中预聚合,然后引入反应器,如美国专利 4, 767, 735 (Ewen 等) 中所述。为进一步描述可用于实施本发明的合适预聚合过程,可参见上述美国专利 4, 767, 735,该专利内容通过参考结合于此。在另一种操作方式中,将负载型铬基催化剂和助催化剂分别通过独立的进料管线引入聚合反应器。例如,参见图 2,铬基催化剂可通过管线 14 引入反应器 (没有与助催化剂预混合),助催化剂通过独立的管线 24 引入反应器。独立的管线 24 可位于通过管线 14 引入

铬基催化剂的位置的上游或下游。如该图所示,独立管线 24 的合适位置是在管线 14 的上游,在引入负载型铬基聚合反应催化剂后,很快将助催化剂引入该反应器。如前面所述,在加入铬(III)化合物之前或者同时,用三乙基硼烷或其他处理剂的溶液对载体进行处理或预处理时,不必将 TEB 助催化剂单独引入。或者,载体可以用 TEB 进行预处理,助催化剂的独立溶液与负载型催化剂一起引入。

[0020] 在反应器的产物侧,通过管线 26 抽出乙烯均聚物或共聚物。通常在产物流中加入减活化剂,以终止在含聚乙烯的溶剂物流中的聚合反应。将产物通过管线 26 供给浓缩和回收系统 28,在该系统中提取聚乙烯绒毛物。稀释剂和未反应的乙烯通过合适的提纯和回收系统(未示出)回收并循环到反应器 10。含聚乙烯绒毛物的产物流(不含气态乙烯)通过管线 30 从该回收系统抽出。

[0021] 将该聚乙烯绒毛物供给挤出机-模头系统 34 的进口漏斗 32。将稳定添加剂通过管线 31 供给该漏斗 32。在该挤出机-模头系统中,加热聚合物至熔融态,将熔融聚合物挤出,然后切成合适的颗粒。通常,将聚乙烯产物挤出,然后模切成粒料,从该挤出机-模头系统 34 的产物端 36 排出。然后将这些粒料加热和挤出,在例如生产瓶子或其他聚乙烯产品的各种应用中进行模塑。

[0022] 虽然可以使用有机载体材料例如不溶性聚合物的颗粒作为实施本发明时的颗粒载体,但是载体材料通常是常用于铬基催化剂的无机材料。这类载体可以是氧化硅、氧化铝或者氧化硅-氧化铝磷酸盐载体形式,例如在美国专利 6,423,663(Debras)和 6,489,428(Debras 等)中揭示的。除了将铬(III)化合物加入流化的载体颗粒中然后对催化剂进行活化的独特方式外,铬催化剂可以是在上述专利 6,423,663 和 6,489,428 中揭示的类型。因此,负载型铬基催化剂还可以包含添加剂如钛,如在 Debras 和 Debras 等的专利中揭示的。本发明的负载型含铬载体组分中最终铬含量通常比前面所述的 Debras 和 Debras 等人的专利揭示的催化剂的铬含量略高。因此,在铬(III)活化成为铬(VI)后,载体颗粒上的铬负载量在 0.1-10 重量%范围,更具体地在 0.5-8 重量%范围。为进一步描述铬基催化剂组分,可参见上述美国专利 6,423,663 和 6,489,428,这些专利的全文可通过参考结合于本文。

[0023] 在进行本发明时,在图 1 的活化器 1 中使用的氧化硅或其他载体材料通常通过在约 50-300℃加热惰性气氛的方式进行干燥。如果载体要加入钛,则可以在载体材料形成流化床之前进行钛酸化过程。在载体组分中还加入三乙基硼时,氧化硅或其他载体材料用三乙基硼在有机溶剂如己烷中的溶液进行预处理。

[0024] 催化剂反应器按上面参照图 1 所述操作时,从流化床反应器回收含铬(III)催化剂颗粒,然后进行活化,将颗粒载体上的铬(III)转化为铬(VI)。在本发明的另一个实施方式中,可将载体颗粒、铬化合物和处理剂如 TEB 供给反应器,在反应器中铬(III)负载在载体上,并活化为铬(VI),而不需要首先单独从反应器回收。

[0025] 在本发明的这一实施方式中,如图 3 所示,流化床反应器 40 结合在加热炉 42 内,通过燃烧器 46,由燃气管线 44 和燃烧空气管线 45 供应加热炉。在炉膛 42 内的流化催化剂床 48 上通过管线 50 供给了如本文所述的铬(III)化合物。还可以通过管线 50 加入改进剂,例如上面所述的加入硼或钛的处理剂。流化气体如氮气或空气的作用是夹带载体颗粒,将流化气体通过管线 52 供给流化催化剂床 48。载体材料例如氧化硅通过管线 54 供给

催化剂床,催化剂床上加载有铬化合物。在活化器操作过程中,将炉加热至足以使铬(III)化合物转化为铬(VI)催化剂组分的温度。通过管线 58 从活化器抽出负载的活化催化剂,供给催化剂容器(未示出)用于烯烃聚合反应的最终用途。通过烟道气烟囱 60 从炉抽出热的燃烧气体,从流化床室顶部抽出热活化空气,通过管线 62 供给骤冷室(未示出)。在图 3 所示的反应器的操作中还可以使用参照图 1 所示反应器操作描述的操作参数,图 3 所示的反应器中在将铬化合物负载到载体颗粒上的过程中使铬催化剂活化。

[0026] 如前面所示,乙酸铬是将铬(III)结合在颗粒载体材料上的有效处理剂。乙酸铬可以水溶液形式使用,乙酸铬的浓度在 5-15 重量%范围,更具体地为 9-12 重量%。向活化反应器中加入乙酸铬溶液,提供载体颗粒上 0.1-10 重量%,更具体为 7-9 重量%的铬负载量。载体颗粒上最终约 8 重量%铬(III)的负载量能产生按本发明制备乙烯聚合物的有效催化剂组分。

[0027] 除了乙酸铬外,用于实施本发明的其他合适的铬(III)化合物包括乙酸铬、硝酸铬、铬酸叔丁酯和三氧化铬。所需的载体上最终铬(III)化合物的负载量通常保持与使用乙酸铬(III)时相同的值。预期约 1 重量%的铬负载量作为较高的铬负载量是有效的,或者接近有效。

[0028] 回收含铬(III)的负载型催化剂组分后,然后将该催化剂组分活化,使铬(III)化合物转化为铬(VI)。可以在 450-900℃范围,更具体在 600-850℃范围的温度下进行活化。适合将载体颗粒上的铬(III)转化为铬(VI)的活化过程包括将回收的负载有铬的载体颗粒在约 700℃加热约 1-10 小时的时间。进行活化加热的时间应足以将载体上至少主要部分的铬(III)转化为铬(VI)。较好地,将基本上所有铬(III)转化为铬(VI),以提供乙烯聚合的最佳或接近最佳的催化剂活性。

[0029] 在进行有关本发明的试验工作中,使用具有表 1 列出的物理参数的氧化硅载体来形成负载型催化剂组分。在一种情况中,氧化硅载体用 1.0 重量%三乙基硼的己烷溶液在氮气保护下进行预处理,以形成催化剂,在表 1 中列为催化剂 A。

[0030] 在表 1 中列为催化剂 B 的第二催化剂可使用与催化剂 A 相同的氧化硅载体但不用三乙基硼进行预处理形成。在该试验工作中使用的其他负载型催化剂是表 1 中列为催化剂 C 和 D 的商品催化剂,它们的载体参数也列于表 1 中。用于催化剂 C 和 D 的氧化硅载体可通过以下方式形成,将氧化硅载体用乙酸铬溶液浸渍,然后按照上述 Debras 和 Debras 等专利中列出的处理方式进行处理。即,不在本发明涉及的载体颗粒流化床中加入铬 III 化合物,而是通过在干燥的氧化硅中加入铬 III 溶液直到氧化硅床完全饱和的方式使用载体颗粒。

[0031] 表 1

催化剂	A	B	C	D
预处理	TEB	未进行	未进行	未进行
表面积(米 ² /克)	317	317	300	315
孔体积(毫升/克)	1.7	1.7	1.1	1.6
平均孔径(Å)	215	215	147	203

[0033] 在使用催化剂 A、C 和 D 进行聚合试验中,在标准化实验室聚合反应操作中产生乙烷均聚物和乙烯共聚物,产生相应于各催化剂的聚合物绒毛物。使用 8 重量%乙烯在异丁烯稀释剂中于 104℃聚合温度下进行聚合。进行各种情况下的测试,最终生产量约为 1000

克聚合物 / 克催化剂。制备共聚物时, 稀释剂除含有 8 重量% 乙烯外还包含 0.18 重量% 1- 己烯。

[0034] 制备乙烯均聚物的聚合反应的结果示于表 2, 相应制备乙烯 1- 己烯共聚物的结果示于表 3。

[0035] 表 2

[0036]

催化剂	A	C	D
预处理	TEB	未进行	未进行
活化温度 (° F)	1, 300	1, 300	1, 400
活性 (克 PE/ 克催化剂 / 小时)	1, 700	1, 200	400
MI ₂ (分克 / 分钟)	0.11	0.05	0.40
MI ₅ (分克 / 分钟)	0.75	0.29	1.33
HLMI (分克 / 分钟)	12.7	9.0	20
SR2 (HLMI/MI ₂)	115	180	49
SR5 (HLMI/MI ₅)	16.9	31.0	14.7
密度 (克 / 厘米 ³)	0.9613	0.9589	0.9624

[0037] 表 3

[0038]

催化剂	A	C	D
预处理	TEB	未进行	未进行
活化温度 (° F)	1, 300	1, 300	1, 400
活性 (克 PE/ 克催化剂 / 小时)	1, 900	1, 600	1, 100
MI ₂ (分克 / 分钟)	0.15	0.09	1.13
MI ₅ (分克 / 分钟)	0.98	0.59	4.1
HLMI (分克 / 分钟)	18.1	13.1	53.2

SR2 (HLMI/MI ₂)	121	146	47
SR5 (HLMI/MI ₅)	18.5	22.2	13
密度 (克 / 厘米 ³)	0.9575	0.9564	0.9589

[0039] 由表 2 和 3 的数据可知,按照本发明制备的催化剂 A 在均聚和共聚反应中都提供了显著较高的活性。考虑表 1 列出的载体颗粒的物理参数,应注意到,在表面积、孔体积和平均孔径方面,催化剂 D 与催化剂 A 非常接近。催化剂 C 的表面积略小于催化剂 A 和 D,其孔体积和孔径小于催化剂 A 和 D。催化剂 A 按照 MI₂ 和 MI₅ 测量的熔体流动速率趋势大于催化剂 C,但略小于催化剂 D,虽然它们的孔体积和表面积类似。用于催化剂 D 的较高活化温度一定程度说明该体系的较高的熔体流动速率。通过 SR2 和 SR5 测量催化剂 A 的剪切响应小于催化剂 C,但是高于催化剂 D。

[0040] 如前面试验数据表明的,本发明能够形成所谓的“生坯”铬 III- 铬 VI 催化剂,其活性明显高于采用现有的浸渍技术产生的催化剂的活性。此外,熔体流动速率和剪切响应体积都可以获得,以提供在现有技术催化剂 C 和 D 之间的聚合物特性。

[0041] 已经描述了本发明的具体实施方式,应理解,本领域普通技术人员可以提出对本发明的修改,本发明人的意图是包括在所附权利要求书范围内的所有这样的修改。

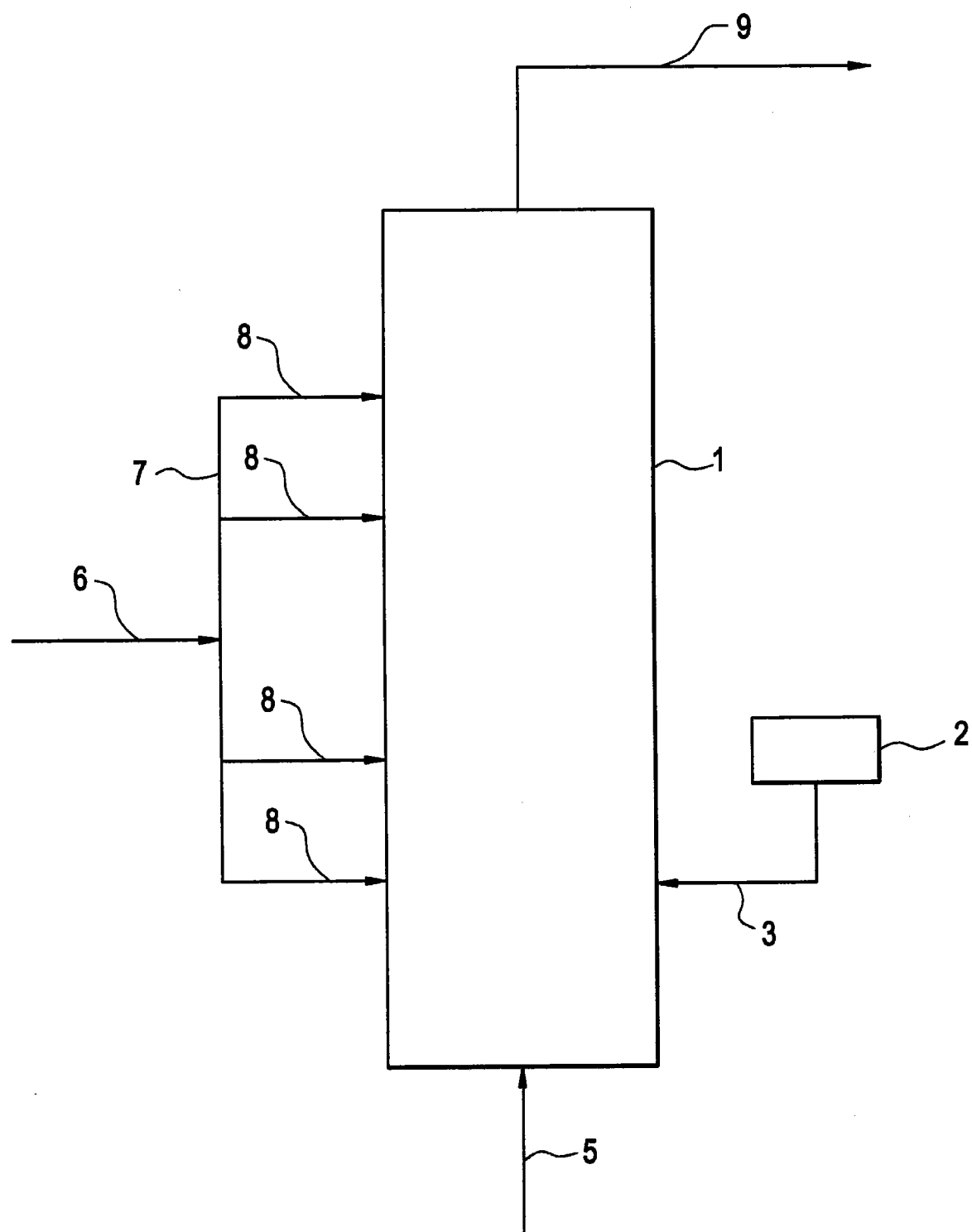


图 1

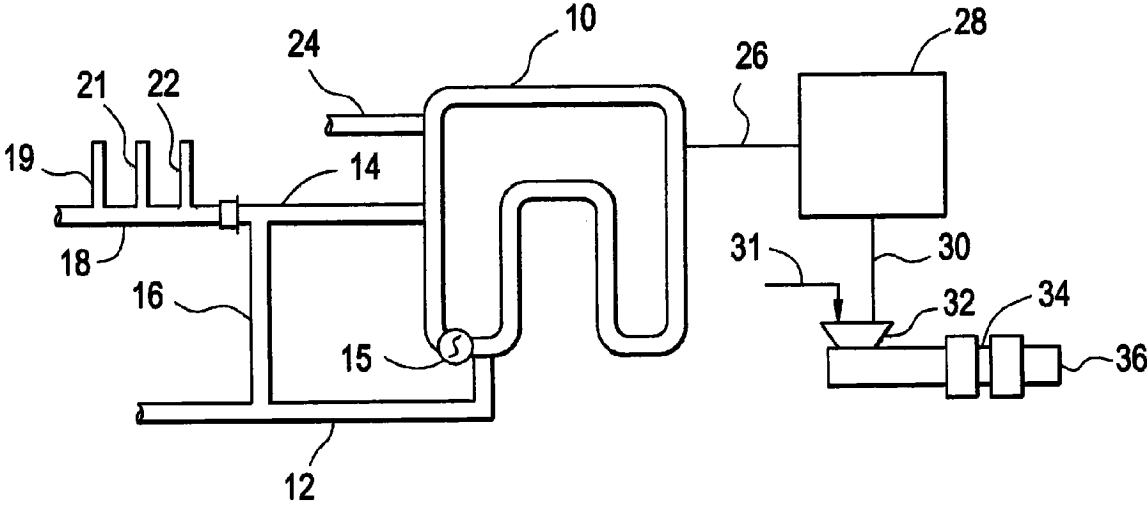


图 2

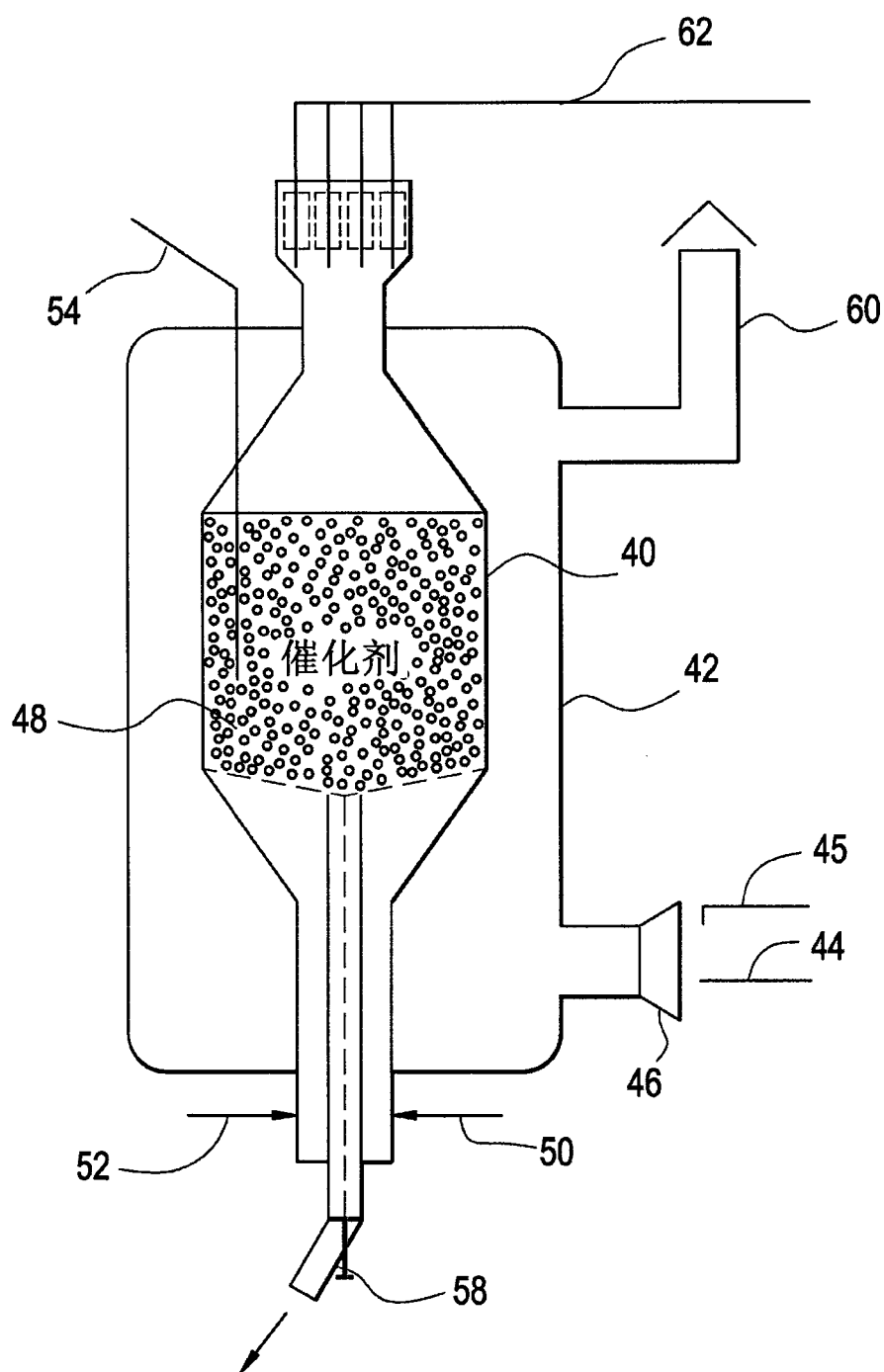


图 3