

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶

C08F 4/24

C08F 10/02 C08F 2/34



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98108892.9

[43]公开日 1998年11月4日

[11] 公开号 CN 1197801A

[22]申请日 98.4.9

[30]优先权

[32]97.4.10 [33]FR[31]04640/97

[71]申请人 英国石油化学品有限公司

地址 英国英格兰

[72]发明人 D·马克桑特 C·菲利帕尔特

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 谭明胜

权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 在一种铬氧化物催化剂存在下的乙烯聚合方法

[57]摘要

本发明涉及一种用于在铬氧化物存在下气相(共)聚合的方法,该方法包括加入气相聚合介质中一种卤代(环)烷烃,其量可在聚合期间有效的提高催化剂的活度,具体量为卤代(环)烷烃对在聚合中使用的催化剂的铬的摩尔比为0.001—1。

权利要求书

1.在气相聚合介质中,基于铬的氧化物的催化剂存在下进行乙烯(共)聚合的方法,其特征在于该方法包括加入所述介质中一种卤代烷烃或环烷烃,其量可有效的在(共)聚合中提高催化剂的活度。

2.按照权利要求1的方法,其特征在于使用的卤代烷烃或环烷烃的量为:卤代烷烃或环烷烃对加入气相聚合介质中的催化剂的铬的摩尔比从0.001-1。

3.在气相聚合介质中,基于铬的氧化物的催化剂存在下进行乙烯(共)聚合的方法,其特征在于该方法包括加入所述介质一种卤代烷烃或环烷烃,其量为:卤代烷烃或环烷烃对加入气相聚合介质中的催化剂的铬的摩尔比从0.001-1。

4.按照权利要求1-3的任一种方法,其特征在于其中卤代烷烃相应的通式为:



其中: X是卤原子; a和b是相同的或不同的整数, a范围从0-2n+1, b范围从1-2n+2,总和(a+b)=2n+2;

其中卤代环烷烃的相应通式为:



其中: X是卤原子; c和d是相同的或不同的整数, c范围从0-2m-1, b范围从1-2m,总和(c+d)=2m;

5.按照权利要求1-4的任一种方法,其特征在于卤代烷烃或环烷烃选自二氯甲烷,氯仿,四氯化碳,1,1,1-三氯乙烷或二氯乙烷。

6.按照权利要求1-5的任一种方法,其特征在于该方法是在流化床中和/或搅拌床反应器中进行的。

7.按照权利要求1-6的任一种方法,其特征在于(共)聚合方法是连续进行的,并且卤代烷烃或环烷烃是连续加入气相聚合介质中。

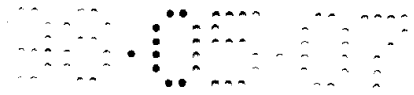
8.按照权利要求1-7的任一种方法,其特征在于以溶液状或以一种或一种以上的液态烃的混合物状加入卤代烷烃或环烷烃。

9.在流化床和/或机械搅拌反应器中进行乙烯和任选至少一种 α -烯烃的连续气相(共)聚合的方法,包括连续加入乙烯和任选的 α -烯烃,连续或半连续的加入基于铬氧化物的催化剂并连续或半连续的从反应器中排出(共)聚合物,其



特征在于连续加入反应器中的卤代烷烃或环烷烃，其量为：卤代烷烃或环烷烃对加入反应器中的催化剂的铬的摩尔比从 0.001-1。

10.按照权利要求 1 - 9 的任一种方法，其特征在于基于铬氧化物的催化剂是用钛和/或铝和/或氟改性的。



说明书

在一种铬氧化物催化剂存在下的乙烯聚合方法

5 本发明涉及乙烯和任选一种或一种以上的 α -烯烃,使用一种基于铬氧化物的催化剂的(共)聚合方法。

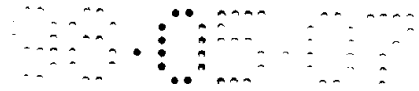
在已知的聚合乙烯中,单独的或作为和至少一种 α -烯烃的混合物,在含有铬氧化物的并和颗粒状载体(特别是耐熔氧化物)相结合的催化剂存在下,并在聚合中的催化剂使用之前,通过在相对高的温度下的热处理活化该催化剂。

10 通常,人们希望生产的乙烯(共)聚合物直接含有尽可能少的催化剂残余物,以便可实现较高的质量水平。这于尝试使用尽可能好的聚合性能的催化剂,换句话说即提高它的催化活度具有相同的意义。现有的许多方法应尽可能的实现上述目标,而通常,它们在(共)聚合物的物理性能上例如相对密度,摩尔质量的平均重量或分子质量的分布具有意义深远的作用。而公知的,可改变
15 热处理条件使得可在聚合之前活化该催化剂。同样知道,在高温和/或过高的纯度条件下进行聚合,例如通过使用聚合混合物和相当纯净的反应物或者在有能破坏这些杂质的产物例如有机金属化合物存在下进行聚合。

人们还知道,在乙烯聚合中,卤代化合物是基于铬氧化物的催化剂的极毒物质。然而,人们知道在乙烯聚合中,其它催化剂系统齐格勒型催化剂移位到
20 于铬氧化物的催化剂是不可能的。这是因为这二个催化系统之间的聚合机理完全不同的,包括在具体活化中和在相反的失活工艺中不能形成从一种催化系统向另外的催化系统的转移。

EP.A.0 186 174 公开了一种用于在铬氧化物催化剂存在下(共)聚合乙烯的方法,所述的催化剂在聚合反应之前或在聚合反应期间通过一种改性剂在一定的
25 的条件下进行处理,所述的改性剂选自一氧化碳,羰基硫化物,硫化氢,氧,水,醇,醛,酮,硫醇,胺及其任意二种或二种以上的混合物,所述的条件是以能够提高生成的聚合物的对环境致裂抗力。比较例 28 公开了一种乙烯/己烯-1 在异丁烯悬浮液中,铬氧化物催化剂和四氯化碳存在下进行(共)聚合。在相同的条件下(除了存在有四氯化碳)与序号 29 比较,催化活度降低了 10%。

30 美国专利号 4 194 073 公开了一种烯烃在液态烃稀释剂中,铬氧化物存在



下的聚合方法，所述的催化剂是在聚合之前或在聚合期间通过芳族化合物处理过，所述的芳族化合物例如苯，邻-二甲苯，苯或邻-二甲苯或其混合物的一卤代衍生物。苯的存在在聚合期间趋向于降低催化活度。

令人惊奇的发现，当卤代烷烃或环烷烃在基于铬氧化物存在下用于乙烯(共)聚合时，其毒性不再作用，相反，可作为(共)聚合的活化剂。

本发明还涉及一种在气相聚合介质中，基于铬氧化物的催化剂存在下的用于乙烯(共)聚合的方法，其特征在于该方法包括加入所述的介质中一种卤代烷烃或环烷烃，其量可有效的提高在(共)聚合中的催化剂的活度。

催化剂的活度可以评定和通过生成(共)聚合物(每毫摩尔铬每小时反应和每 10 MPa 乙烯压力和任选的 α -烯炔压力)的量来度量。

评定卤代烷烃或环烷烃的活化效果，对其说来，是通过比较在有或没有卤代烷烃或环烷烃的催化剂时在(共)聚合条件下(其余条件相同)的活度实现的。

当根据本发明使用卤代烷烃或环烷烃时，我们惊奇的发现大大提高了催化剂的活度，通常，至少 10 %，在大多数情况下高于 15 %，可达到例如 75 %。

15 根据本发明，可使用一卤代的，或优选多卤代烷烃或环烷烃。优选使用一卤代的，或更优选的使用多氯化烷烃或环烷烃。 卤代烷烃相应的通式为：



其中：X 是卤原子，例如溴或优选氯；a 和 b 是相同的或不同的整数，a 20 范围从 0 - 2n + 1，优选 0 - 2n，b 范围从 1 - 2n+2，优选 2 - 2n + 2，总和(a+b)=2n+2；在这个通式中，n 的范围从 1 - 12，b 从 1 - 12，n 优选 1 - 4，b 从 2 - 6，较优选的 n 可为 1 或 2，b 从 2 - 4；

其中卤代环烷烃的相应通式为：



25 其中：X 是卤原子，例如溴或优选氯；c 和 d 是相同的或不同的整数，c 范围从 0 - 2m-1，优选 0 - 2m-2，d 范围从 1 - 2m，优选 2 - 2m，总和(c+d)=2m；在这个通式中，m 范围从 5 - 12，d 从 1 - 12，优选 m 范围从 6 - 8，d 从 1 - 8；

30 卤代烷烃或环烷烃特别选自二氯甲烷，氯仿，四氯化碳，1，1，1-三氯乙烷或 1，2-二氯乙烷，氯仿是优选的。

所使用的卤代烷烃或环烷烃的量为卤代烷烃或环烷烃对加入到气相聚合介质中的催化剂的铬的摩尔比是从 0.001-1, 优选从 0.005-0.5, 更优选从 0.01-0.3。

5 本发明还涉及一种用于在气相聚合介质中, 基于铬氧化物的催化剂存在下进行乙烯(共)聚合的方法, 其特征在于该方法包括加入所述介质中一种卤代烷烃或环烷烃, 其量是卤代烷烃或环烷烃对加入到聚合介质中的催化剂的铬的摩尔比是从 0.001-1, 优选从 0.005-0.5, 更优选从 0.01-0.3。

在组成基本为气相的聚合介质中, 特别在流化床和/或机械搅拌反应器中进行(共)聚合。

10 (共)聚合可不连续的或优选连续进行。在连续的(共)聚合工艺中, 将乙烯和任选的共聚单体连续加入气相聚合介质中, 同时连续或半连续的或间歇的向气相聚合介质中加入催化剂并连续的, 或优选半连续的或间歇的从气相聚合介质中排出生成的(共)聚合物。

15 有利的是, 在连续的乙烯(共)聚合工艺中, 连续的向气相聚合介质中加入卤代烷烃或环烷烃。

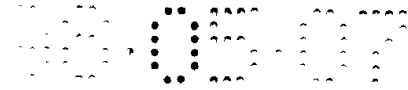
同样, 有利的是, 以溶液状或以一种或一种以上的液态烃的混合物状加入卤代烷烃或环烷烃, 特别是 $C_4 - C_{10}$ 烃, 例如一种或一种以上的 $C_4 - C_{10}$ 烷烃或环烷烃, 例如正 - 戊烷, 异戊烷, 正 - 己烷或正 - 庚烷。

20 通过加入到特殊添加剂的气相聚合介质中进行(共)聚合, 所述的添加剂例如用于改进乙烯(共)聚合物的或用于提纯聚合混合物的剂型, 例如氢, 氧, 或有机金属化合物, 例如有机铝化合物或有机镁化合物。

本发明的方法能够使聚合乙烯单独进行, 或能使乙烯和至少一种 α - 烯烃, 特别是 $C_3 - C_8$ α - 烯烃, 例如丙烯, 1 - 丁烯, 1 - 戊烯, 1 - 己烯, 或四 - 甲基 - 1 - 戊烯共聚合。

25 (共)聚合可在低于生成的(共)聚合物熔点的温度下进行, 一般, 温度范围从 30 - 120 $^{\circ}C$, 优选从 60 - 110 $^{\circ}C$, 并且在总绝压范围从 0.1-5MPa, 优选从 0.5-3MPa 下进行。

30 有利的是, 本发明涉及一种用于乙烯和任选至少一种 α - 烯烃, 在流化床和/或机械搅拌反应器中连续进行的气相(共)聚合的方法, 包括连续的加入乙烯和任选 α - 烯烃, 连续或半连续的加入基于铬氧化物的催化剂和连续的或半连



续的从反应器中排出(共)聚合物, 该方法的特征在于连续的向反应器加入卤代烷烃或环烷烃, 其量为卤代烷烃或环烷烃对加入反应器中的催化剂的铬的摩尔比是从 0.001-1, 优选从 0.005-0.5, 更优选从 0.01-0.3。

有利的是, 含有乙烯和任选的至少一种 α -烯烃, 氢和惰性气体例如氮, 或 $C_1 - C_8$ 烷烃, 优选 $C_1 - C_6$ 烷烃, 特别是异戊烷和/或正-戊烷的气态聚合介质可以循环的通过反应器。

有利的是, 优选连续的加入有机金属化合物, 特别是有机铝化合物, 例如三乙基铝进入反应器。

根据在美国专利申请 PCT 号 WO94/28032 中描述的方法可进行(共)聚合。
10 催化剂可采用在(共)聚合前在反应器外部制备的乙烯预聚合物型。

在用于乙烯和任选的至少一种 α -烯烃的(共)聚合的连续和气相工艺中, 可以发现, 特别有利的是, 以稳定的流量向聚合反应器输入乙烯, 任选的 α -烯烃, 催化剂, 卤代烷烃或环烷烃。通常, 可接受的稳定流量(假定没有变化), (其波动)应不大于 5%, 优选不大于 2%, 一种量对另一种量的比率是稳定的(假定没有变化), 应不大于 10%, 优选不大于 5%。这些操作条件的结果, 乙烯和
15 任选的 α -烯烃的分压和气相聚合介质的总压可连续的随时间而改变, 已经发现, 可连续的稳定的和高质量的生成乙烯(共)聚合物, 也就是说, 大大降低了残余的催化剂含量。

通过大量的公知的方法获得基于铬氧化物的催化剂, 特别是按照下述的方法, 在第一阶段, 铬化合物例如通式为 CrO_3 的铬氧化物或通过焙烧将铬化合物
20 转变成为铬氧化物, 例如硝酸铬, 或硫酸盐, 铬酸铵, 碳酸铬, 乙酸盐或乙酰丙酮化物或叔-丁基铬酸盐与粒状载体相结合, 所述的粒状载体基于耐熔氧化物例如二氧化硅, 氧化铝, 氧化锆, 氧化钽, 二氧化钛, 或二种或二种以上的这些氧化物的混合物或共沉淀物。在第二阶段, 同粒状载体结合的铬氧化物
25 受到活化操作的作用, 通过在至少 250 °C 的温度的热处理, 最高的热处理温度是粒状载体开始熔结的温度, 一般, 热处理的温度在 250 - 1200 °C 之间, 优选在 350 - 1000 °C 之间。这种热处理应在没有还原气氛下进行, 优选在氧化气氛下, 一般气体混合物组成包括氧, 例如空气。热处理的时间在 5 分钟到 24 小时, 优选在 30 分钟到 15 小时之间, 以便在这种处理结束后, 发现铬化合物
30 至少部分成六价态。通常获得的催化剂中的铬含量(重量)在 0.05-30% 之间, 优



选在 0.1-3%之间。

在制备的基于铬氧化物的催化剂中所使用的基于耐熔氧化物的粒状载体一般呈固体颗粒型，其平均直径在 20 - 300 μm 之间。这些粒状载体可通过各种公知的方法获得，特别是通过硅化合物的沉积物获得，所述的硅化合物例如来自碱土金属硅酸盐溶液的二氧化硅，或任选的通过凝胶或耐熔氧化物的水凝胶溶液的共沉淀获得，所述的溶液含有至少二种化合物，所述的化合物选自硅的，钛的，锆的，钽的或铝化合物。这些方法公开在美国专利 4 053 436 和 4 101 722 中。

制备基于铬氧化物的催化剂的另一种方法由下列步骤组成，首先，通过在干燥的空气气氛中焙烧钛化合物制备二氧化硅和钛氧化物载体，所述的钛化合物例如四异丙氧化钛，使其沉积在二氧化硅上，焙烧温度在 500 - 900 $^{\circ}\text{C}$ 之间，然后用铬化合物浸渍所述的载体，所述铬化合物例如叔 - 丁基铬酸盐，而后送到称为活化处理工序使获得的产品经受热处理。这种方法，例如被描述在美国专利 3 879 362 中。

还可在第一阶段通过例如上述的方法在铬化合物存在下，使凝胶或水凝胶沉积获得使用的催化剂，以形成一种共凝胶，一方面，含有至少一种耐熔氧化物，例如二氧化硅或铝酸盐，另一方面含有铬化合物。在第二阶段，干燥这种共凝胶，然后送到称为活化处理的工序进行热处理。

用于制备基于铬氧化物的催化剂的另一种技术是例如根据法国专利 2 134 743 中描述的方法，在某种钛化合物例如四异丙氧化钛存在下进行所说的活化处理。

制备基于铬氧化物的催化剂的另一种方法是在氟化合物存在下和非强制的在钛化合物存在下进行所说的活化处理，所述氟化合物选自六氟钛酸铵，五氟硼酸盐和六氟硅酸盐，所述的钛化合物选自烷醇钛(titanium alkoxides)，这种方法有利的是可提高这些催化剂的活度或改进生成的聚乙烯的性能。例如美国专利 3 130 188 描述了一种基于铬氧化物的载体催化剂，这种催化剂是通过在氟化合物例如氟硅酸铵存在下进行所说的活化处理获得的。英国专利 1 391 771 描述了另一种方法，一方面是在钛化合物例如烷醇钛，四异丙氧化钛存在下，另一方面在氟化合物例如六氟钛酸铵，四氟硼酸盐或六氟硅酸盐存在下对基于铬氧化物的载体催化剂进行所说的活化处理。在这些催化剂中的氟含量优选在

0.05-8wt%。

根据例如法国专利 2 269 537 描述的方法的另一种实施例，通过使催化剂和有机金属化合物例如烷醇铝(alteryl aluminium alkoxide)接触可改进催化剂。

5 优选使用用钛和/或铝和/或氟改性的基于铬氧化物的催化剂。该催化剂可含有 0.05-30wt%，优选从 0.1-3wt%的铬，此外，还可含有 0.1-20wt%，优选从 1 - 10wt%钛， 0.1-10wt%，优选 0.5-5wt%的铝，和/或 0.05-8wt%，优选 0.1-5wt%的氟。

10 根据本发明的方法的优点这一是可提高在聚合中催化剂的活度，也就是说用相同量的催化剂可生产较多的(共)聚合物，而基本没有改变(共)聚合物的物理性能，例如密度或分子量的分布。可以看到，使用本发明的卤代烷烃或环烷烃可提高(共)聚合物的熔流指数，上述的熔流指数可由 ASTM - D - 1238(条件 F， P 或 E)标准度量。也就是说，降低了(共)聚合物的平均分子质量的重量，这是常常令人注目的优点。

使用下面非限制性的实施例描述本发明。

15 实例 1

一种以二氧化硅为载体的并用钛改性的基于铬氧化物的催化剂按照下列方法制备，在氮气氛中，将由 Joseph Crossfield 和 Sons(Warrington GB)出售的商标名为“EP30X”[®]的以二氧化硅为载体的基于铬氧化物(铬含量 1wt %)的催化剂在氮气氛中加入流化床活化器内，在氮气氛中，加热活化器到 150 °C，
20 保持温度 1.5 小时，然后，将四异丙氧化钛和四丁氧化钛的混合物(摩尔比 80 : 20)加入其中，温度升高到 300 °C，在该点，用干燥的空气置换氮气，温度升高到 550 °C，然后在该水平保持 6 小时，冷却活化器到室温(20 °C)后，在氮气中储存该催化剂，该催化剂含有 4.7wt%钛， 1wt % 铬。

25 将 200 克预干燥的聚乙烯粉，作为粉料加入气相聚合反应器(容量 2.6 升，装备有机械搅拌器)中，以 350 转/分钟进行机械搅拌，温度设定在 100 °C，气相介质含有下列比率的乙烯和氢气：

乙烯分压 = 1.2Mpa

氢气分压 = 0.3Mpa

30 上述制备的催化剂的量相应于 0.038 毫摩尔铬，氯仿的量为氯仿对催化剂的铬的摩尔比 = 0.04,将其加入到反应器中，最后将三乙基铝(TEA)加入到反应



器中，其量为 TEA 对催化剂的铬的摩尔比 = 5。

可以看到，催化剂的活度随时间逐步提高，当生产出 400 克聚乙烯时，在该点的催化剂的瞬时活度 = $16,900 \text{ g.mMgCr}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-1}$ 乙烯

5 实例 2(比较例)

完全按实例 1 进行聚合，不同的是没有氯仿加入。

可以看到，在生产出 400 克聚乙烯时的点处催化剂的瞬时活度 = $14,700 \text{ g.mMgCr}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-1}$ 。实例 1 的催化剂活度高于实例 2(比较例)的催化剂活度 15 %。

10 实例 3

完全按实例 1 进行聚合，但加入的氯仿量不同，氯仿对催化剂的铬的摩尔比顺序为 0.17,0.20,0.23 和 0.26。可以看到，生成聚乙烯 400 克时的瞬时活度分别 = $17\,200, 19\,200, 14\,750, 13,300 \text{ g.mMgCr}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-1}$ 。

实例 4

15 完全按实例 1 进行聚合，但没有 TEA 加入，氯仿量是氯仿对催化剂的铬的摩尔比 = 0.20, 可以看到，生产 400 克聚乙烯的瞬时活度 = $7700 \text{ g.mMgCr}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-1}$ 。

实例 5(比较例)

20 完全按实例 4 进行聚合，但没有使用氯仿。可以看到，生产 400 克聚乙烯的催化剂的瞬时活度 = $4400 \text{ g.mMgCr}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-1}$ 。实例 4 的催化剂活度高于实例 5(比较例)的催化剂的活度 75 %。

实例 6

25 用铝改进基于铬氧化物的催化剂，含有 1wt % 铬，2wt% 的铝，由 PQ 公司出售，商标名为“PQC24 340”[®]，将其在氮气氛中加入流化床活化器，然后在氮气氛中加热到 300 °C，在该温度保持 5 小时，在该点，用干燥的空气置换氮气，温度升高到 650 °C，在该水平保持 5 小时，冷却活化器到室温(20 °C)，然后在氮气氛中储存该催化剂。

30 完全按实例 1 进行聚合，但使用的是上述的(实例 6)催化剂，所用的氯仿量是氯仿对催化剂的铬的摩尔比顺序为 0.04,0.17,0.20 和 0.23。观察到生产 400 克聚乙烯时的瞬时活度分别 = $17\,960, 19\,510, 18\,980, \text{ 和 } 15\,110 \text{ g.mMgCr}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

MPa⁻¹。

实例 7(比较例)

完全按实例 6 进行聚合, 但没有使用氯仿。

观察到, 生产 400 克聚乙烯的催化剂的瞬时活度=13160g.mMcr⁻¹。

5 h⁻¹.MPa⁻¹。