(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 1753729 B
(45)授权公告日 2012.02.15

(21)申请号 200480005349.9

(22)申请日 2004.01.23

(30)优先权数据
60/450,395 2003.02.26 US

(85)PCT申请进入国家阶段日
2005.08.26

(86)PCT申请的申请数据
PCT/US2004/001706 2004.01.23

(87)PCT申请的公布数据
WO2004/076494 EN 2004.09.10

(73)专利权人 尤尼威蒂恩技术有限责任公司
地址 美国得克萨斯

(72)发明人 K·J·卡恩 张明辉
J·H·摩尔豪斯 M·A·阿佩塞彻

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所 11038
代理人 邓毅

(51)Int.Cl.
B01J 31/00(2006.01)
B01J 37/00(2006.01)
C08F 4/02(2006.01)
C08F 4/60(2006.01)
C08F 4/24(2006.01)
C08F 4/44(2006.01)
C08F 210/00(2006.01)

(56)对比文件
US 5198400 A,1993.03.30, 全文.
US 4451573 A,1984.05.29, 全文.
US 4454242 A,1984.06.12, 全文.
US 4011382 A,1977.03.08, 全文.
US 3759918 A,1973.09.18, 全文.
CN 1350007 A,2002.05.22, 全文.
CN 1310187 A,2001.08.29, 全文.
US 6107236 A,2000.08.22, 全文.
WO 01/94428 A1,2001.12.13, 说明书第10-11页实施例1、第14页表1.
CN 1214344 A,1999.04.21, 全文.

审查员 尹俊峰

权利要求书 2 页 说明书 26 页 附图 7 页

(54)发明名称

宽分子量聚乙烯的生产

(57)摘要

宽分子量聚乙烯和具有双峰分子量分布的聚乙烯可采用负载在二氧化硅上的铬氧化物催化剂连同烷基硅醇、烷基铝和甲硅烷基铬酸盐,任选连同烷氧基钛一起生产,所述二氧化硅具有特定的表面积和孔体积值。

CN 1753729 B

1. 一种负载的铬催化剂，所述催化剂包括：

铬氧化物，

含二氧化硅的载体，其中所述二氧化硅选自具有

(a) 孔体积为 1.1-1.8cm^3/g 且表面积为 245-375m^2/g；

(b) 孔体积为 2.4-3.7cm^3/g 且表面积为 410-620m^2/g；和

(c) 孔体积为 0.9-1.4cm^3/g 且表面积为 390-590m^2/g 的二氧化硅；

和烷基硅醇，

和有机铝化合物，

其中在添加所述烷基硅醇之前，将在所述含二氧化硅的载体上负载的铬氧化物在 400-860℃下活化，以形成活化的铬催化剂；和

将所述活化的铬催化剂首先采用所述烷基硅醇处理，然后采用所述有机铝化合物处理。

2. 权利要求 1 的催化剂，其进一步包括所述含二氧化硅的载体在活化之前采用四异丙氧基钛处理。

3. 权利要求 1 的催化剂，其中将所述有机铝化合物原位添加。

4. 权利要求 1 的催化剂，其进一步包含至少一种在含二氧化硅的载体上的另一铬基化合物。

5. 权利要求 1 的催化剂，其中将所述烷基硅醇或所述有机铝化合物原位添加。

6. 权利要求 1 的催化剂，其中将所述烷基硅醇和所述有机铝化合物二者原位添加。

7. 权利要求 6 的催化剂，其中在所述原位添加之前将所述烷基硅醇和所述有机铝化合物预混。

8. 权利要求 1 的催化剂，其中所述有机铝化合物为烷氧化烷基铝化合物。

9. 权利要求 8 的催化剂，其中所述烷氧化烷基铝化合物原位添加。

10. 权利要求 1 的催化剂，其中所述有机铝化合物为烷基铝化合物。

11. 权利要求 10 的催化剂，其中所述烷基铝化合物原位添加。

12. 一种生产乙烯聚合物的方法，该方法包括如下步骤：

使乙烯在聚合条件下与催化剂体系接触，所述催化剂体系包括铬氧化物、烷基硅醇化合物、有机铝化合物和含二氧化硅的载体，所述二氧化硅选自具有

(a) 孔体积为 1.1-1.8cm^3/g 且表面积为 245-375m^2/g；

(b) 孔体积为 2.4-3.7cm^3/g 且表面积为 410-620m^2/g；和

(c) 孔体积为 0.9-1.4cm^3/g 且表面积为 390-590m^2/g 的二氧化硅；

并且

其中在添加所述烷基硅醇之前，将在所述含二氧化硅的载体上负载的铬氧化物在 400-860℃下活化，以形成活化的铬催化剂；和其中将所述活化的铬催化剂首先采用所述烷基硅醇处理，然后采用所述有机铝化合物处理，以形成所述催化剂体系；和

通过改变所述烷基硅醇的添加量控制催化剂活性、所得到的乙烯聚合物的聚合物 Mz/Mw、聚合物 Mw/Mn 和聚合物密度中的一种或多种；其中 Mn 为聚合物的数均分子量，Mw 为聚合物的重均分子量和 Mz 为聚合物的 Z 均分子量。

13. 权利要求 12 的方法，其中将所述聚合物 Mw/Mn 控制在高于 15 且将所述聚合物 Mz/

Mw 控制在高于 5。

14. 权利要求 12 的方法，其中所述催化剂体系进一步包括至少一种在含二氧化硅的载体上的另一铬基化合物。

15. 权利要求 12 的方法，其中所述有机铝化合物为烷氧化烷基铝。

16. 权利要求 15 的方法，其中所述烷氧化烷基铝包括乙氧基二乙基铝。

17. 权利要求 12 的方法，其中所述有机铝化合物为烷基铝化合物。

18. 权利要求 17 的方法，其中所述烷基铝化合物选自三乙基铝、三异丁基铝和三正己基铝。

19. 一种生产乙烯聚合物的方法，该方法包括如下步骤：

使乙烯在聚合条件下与催化剂体系接触，该催化剂体系包括铬氧化物、含二氧化硅的载体、烷基硅醇化合物和有机铝化合物，其中所述二氧化硅选自具有

(a) 孔体积为 1.1-1.8cm^3/g 且表面积为 245-375m^2/g；

(b) 孔体积为 2.4-3.7cm^3/g 且表面积为 410-620m^2/g；和

(c) 孔体积为 0.9-1.4cm^3/g 且表面积为 390-590m^2/g 的二氧化硅；

其中将在所述二氧化硅载体上负载的铬氧化物在 400-860℃下活化，以形成活化的铬催化剂；和其中将所述活化的铬催化剂首先采用所述烷基硅醇处理，然后采用所述有机铝化合物处理，以形成所述催化剂体系；和

包含采用有机铝化合物处理的在二氧化硅上的甲硅烷基铬酸盐的另一铬基化合物；

以及

通过改变所述铬氧化物和所述另一铬基化合物的每一种的相对用量来控制聚合物分子量、聚合物 Mz/Mw、聚合物 Mw/Mn 和结合的共聚单体的分布中的一种或多种。

20. 一种乙烯聚合物，其具有的密度为 0.918-0.970g/cm^3 且流动指数 I_{21} 为 1-500 并且通过权利要求 19 的方法生产。

宽分子量聚乙烯的生产

技术领域

[0001] 本发明涉及铬基催化剂与烷基硅醇例如三苯基硅醇在存在或不存在烷基铝活化剂的情况下的用途。使用烷基铝和烷基硅醇可控制聚合物分子量和分子量分布并且产生具有类似于在二氧化硅上的甲硅烷基铬酸盐催化剂的行为的催化剂。通过本发明可生产双峰聚乙烯。

[0002] 发明背景

[0003] 乙烯聚合物已被经常且广泛用作各种模制品用树脂材料并且根据模制方法和目的要求它们具有不同的特性。例如，具有较低分子量和窄分子量分布的聚合物适于通过注塑法模制的制品。另一方面，具有较高分子量和宽分子量分布的聚合物适于通过吹塑或充气模制法模制的制品。在许多应用中，需要中至高分子量的聚乙烯。所述聚乙烯具有足够的强度用于要求所述强度的应用（例如，管材应用）中，并且同时具有良好的加工性能。

[0004] 具有宽分子量分布的乙烯聚合物可通过使用铬催化剂获得，所述铬催化剂通过将负载在无机氧化物载体上的铬化合物在非还原气氛中煅烧以使其活化以便将至少部分负载的铬原子转化为六价铬原子 (Cr+6) 获得。在本领域中上述催化剂通常称作 Phillips 催化剂。将相应的材料浸渍到二氧化硅上，使其流化并在氧气的存在下将其加热至约 400-860℃，将铬从 +3 氧化态转化为 +6 氧化态。用于高密度聚乙烯应用的第二种铬催化剂包括吸附在脱水二氧化硅上并且随后采用乙氧化二乙基铝 (DEALE) 还原的甲硅烷基铬酸盐（双 - 三苯基甲硅烷基铬酸盐）。通过这些催化剂的每一种生产的合成聚乙烯在许多重要性能方面均不同。在二氧化硅上的铬氧化物催化剂具有良好的生产率 (gPE/g 催化剂)，其还可通过活性 (g PE/g 催化剂 -hr) 测定；但是生 产具有分子量分布低于某些应用所需的分子量分布的聚乙烯。基于甲硅烷基铬酸盐的催化剂生产了具有所需要的分子量分布特性（在分子量分布曲线上具有高分子量肩峰的宽分子量分布，表现出两个截然不同的分子量种群）的聚乙烯。

[0005] 在日本专利 200202412 中，Monoi 公开了通过在非还原条件下烧结制备的无机氧基化物负载的含 Cr+6 的固体组分 (A)、含有二烷基铝官能团的烷氧化物 (B) 和三烷基铝 (C) 的用途。据说所得到的乙烯聚合物具有良好的耐环境应力开裂性和良好的耐吹塑蠕变性。U.S. 申请 2002042428 公开了一种在氢气的共存下使用三烷基铝化合物负载的铬催化剂 (A) 进行乙烯聚合的方法，其中铬催化剂通过在非还原气氛中将负载在无机氧化物载体上的 Cr 化合物煅烧活化以使 Cr 原子转化为六价态，然后采用三烷基铝化合物在惰性烃溶剂中处理 A 并且在短时间内将溶剂除去而获得。

[0006] Hasebe 等，日本专利 2001294612 公开了包含无机氧化物负载的 Cr 化合物（在 300℃ -1100℃下在非还原气氛中煅烧）、$R_{3-n}AlL_n$(R = C1-12 烷基；L = C1-8 烷氧基、苯氧基；0 < n < 1) 和路易斯碱有机化合物的催化剂。据说该催化剂生产具有高分子量和窄分子量分布的聚烯烃。

[0007] 在日本专利 2001198811 中，Hasebe 等公开了使用包含 Cr 氧化物（负载在耐火化合物上并且通过在非还原条件下加热活化）和 $R_{3-n}AlL_n$(R = C1-6 烷基；L = C1-8 烷氧基、

苯氧基 ;n ＞ 0.5 但＜ 1) 的催化剂聚合烯烃。在 SiO_2 负载的 CrO_3 和 0.9 ： 1MeOH-Et_3Al 混合物的反应产物的存在下使乙烯聚合，产生熔融指数为 0.18g/10min（在 190℃，2.16-kg 载荷下）且 1- 己烯含量为 1.6mg/g 聚合物的聚合物。

[0008] 在中国专利 1214344 中，Da 等教导了用于乙烯气相聚合的负载的铬基催化剂，所述催化剂通过采用无机铬化合物水溶液浸渍表面上含有羟基的无机氧化物载体 ;在空气中干燥 ;在氧气中使粒子活化 ;和采用有机铝化合物还原活化的催化剂中间体制备。将 10g 商购硅胶与 0.05mol/L CrO_3 水溶液混合，在 80-120℃下干燥 12h，在 200℃下烘 焙 2h 并且在 600℃下烘焙 4h，采用 25％乙氧化二乙基铝的己烷溶液还原，产生 Cr 含量为 0.25％且 Al/Cr 比为 3 的粉末催化剂。

[0009] Durand 等，U.S. 专利 5,075,395 教导了通过在流化床聚合条件下和 / 或机械搅拌下使乙烯在包含与粒状载体结合并且通过热处理活化的铬氧化物化合物的存在下与带电荷粉末接触消除乙烯聚合中的诱导期的方法，所述催化剂以预聚物的形式使用。Durand 法的特征在于，通过使所述带电荷粉末与有机铝化合物接触预先对所使用的带电荷粉末进行处理，采用这种方式使得乙烯在预聚物的存在下与带电荷粉末接触之后立即开始聚合。

[0010] 在 U.S. 专利 4,559,394 中，McDaniel 教导了使用铬催化剂和叔醇聚合烯烃。所述专利教导了向铬氧化物中添加醇改善了铬分布。McDaniel 在催化剂活化之前添加叔醇。令人感兴趣的是，McDaniel 教导了使用硅醇不能获得上述目的。

[0011] Ikegami 等，U.S. 专利 4,454,242 和 4,451,573 使用硅醇连同采用锆或钛和烷基镁化合物处理的铬氧化物催化剂以制备改进的耐环境应力开裂性 (ESCR) 的产品。

[0012] 已经制备了基于铬茂和硅醇的铬催化剂并将其沉积在二氧化硅上以提高催化剂活性，如 Karol 等的 U.S. 专利 4,153,576 中所教导。授权给 Mitsubishi Chemical Industries,Ltd. 的 U.S. 专利 3,767,635 ;3,629,216 ;和 3,759,918 教导了将五烷基甲硅烷氧基铝烷添加到负载的铬氧化物催化剂中以制备有用的聚乙烯。

[0013] 基于铬氧化物 (CrOx) 的催化剂具有高活性、适中的诱导时间并且生产具有高分子量和中间分子量分布的聚合物。基于甲硅烷基铬酸盐的催化剂具有较弱的活性，但生产具有较宽分子量分布的聚合物。甲硅烷基铬酸盐催化剂通常比铬氧化物的催化剂价格高。要求获得一种方法，该方法使得调节基于铬氧化物的催化剂以使通过它们生产的聚合物达到使用基于甲硅烷基铬酸盐的催化剂生产的聚合物的性能。对于有关甲硅烷基铬酸盐催化的背景资料，参见例如 Carrick 等的 U.S. 专利 3,324,095 和 3,324,101。现有技术缺少一种用于改性铬氧化物 催化剂以便不定地将通过其生产的聚合物调节至达到通过基于甲硅烷基铬酸盐的催化剂体系生产的聚合物的廉价、简单的方法。另外，现有技术缺少在两种催化剂体系中使用硅醇以获得具有双峰分子量分布曲线的聚合物的任何教导。

[0014] 尽管现有技术包含使用改性 Phillips 型催化剂的上述和其它实例，但仍未公开一种控制分子量分布的方法。本发明提供了一种生产聚乙烯的方法，其特征在于控制分子量和分子量分布的宽度。本发明还提供了一种通过使用两种铬基催化剂体系生产双峰聚乙烯的方法。

[0015] 发明概述

[0016] 本发明涉及一种在控制分子量和分子量分布的情况下使用铬基催化剂聚合乙烯的体系和方法。本发明还提供了通过使用含有两种铬催化剂的催化剂体系生产双峰聚乙

烯。

[0017] 在本发明的一个方面中，存在包括铬氧化物、包含二氧化硅的含二氧化硅的载体和烷基硅醇的负载的铬催化剂，所述二氧化硅选自具有 (a) 孔体积为约 1.1-1.8cm^3/g 且表面积为约 245-375m^2/g、(b) 孔体积为约 2.4-3.7cm^3/g 且表面积为约 410-620m^2/g 和 (c) 孔体积为约 0.9-1.4cm^3/g 且表面积为约 390-590m^2/g 的二氧化硅；其中在添加所述烷基硅醇之前将负载的铬催化剂在 400-860℃下活化。

[0018] 在另一个实施方案中，催化剂进一步包含四异丙氧基钛。在另一个实施方案中，催化剂进一步包含有机铝化合物。在含有有机铝化合物的特定实施方案中，首先采用烷基硅醇，然后采用有机铝化合物处理活化的铬催化剂。在含有有机铝化合物的另一个特定的实施方案中，二氧化硅具有的孔体积为约 2.4-3.7cm^3/g 且表面积为约 410-620m^2/g，和所述有机铝化合物为烷氧化烷基铝化合物。在含有有机铝化合物的又一个特定的实施方案中，二氧化硅具有的孔体积为约 1.1-1.8cm^3/g 且表面积为约 245-375m^2/g，和所述有机铝化合物为烷氧化烷基铝化合物。在含有有机铝化合物的另一个特定的实施方案中，将有机铝化合物原位添加。在含有有机铝化合物的又一个特定的实施方案中，催化 剂进一步包含至少一种第二铬基化合物。在含有至少一种第二铬基化合物的特定实施方案中，第二铬基化合物为在二氧化硅上的铬氧化物或在二氧化硅上的有机铝还原的铬氧化物。

[0019] 在含有有机铝化合物的催化剂的另一个实施方案中，将烷基硅醇或有机铝化合物或烷基硅醇与有机铝化合物两者原位添加。在特定的实施方案中，在所述原位添加之前将烷基硅醇和有机铝化合物预混。

[0020] 在含有有机铝化合物的催化剂的另一个实施方案中，有机铝化合物为烷氧化烷基铝化合物。在特定的实施方案中，烷氧化烷基铝化合物为乙氧化二乙基铝。在另一个特定的实施方案中，含有烷氧化烷基铝化合物的催化剂通过原位添加所述烷氧化烷基铝化合物形成。在特定的实施方案中，烷氧化烷基铝化合物为乙氧化二乙基铝。

[0021] 在含有有机铝化合物的催化剂的另一个实施方案中，有机铝化合物为烷基铝化合物。在特定的实施方案中，烷基铝化合物选自三乙基铝、三异丁基铝和三正己基铝。在另一个特定的实施方案中，催化剂通过原位添加烷基铝化合物形成。在又一个特定的实施方案中，原位添加的烷基铝化合物为三异丁基铝。

[0022] 在负载的铬催化剂的另一个实施方案中，将催化剂在600-860℃下活化。在负载的铬催化剂的另一个实施方案中，烷基硅醇为三苯基硅醇。

[0023] 在本发明中，还存在包括铬氧化物、包含二氧化硅的含二氧化硅的载体和有机铝化合物的负载的铬催化剂，所述二氧化硅选自具有 (a) 孔体积为约 1.1-1.8cm^3/g 且表面积为约 245-375m^2/g、(b) 孔体积为约 2.4-3.7cm^3/g 且表面积为约 410-620m^2/g 和 (c) 孔体积为约 0.9-1.4cm^3/g 且表面积为约 390-590m^2/g 的二氧化硅；其中将负载的铬催化剂在 400-860℃下活化。

[0024] 在特定的实施方案中，有机铝化合物为三乙基甲硅烷氧化二乙基铝。在另一个实施方案中，催化剂进一步包含四异丙氧基钛。

[0025] 并且在本发明中，存在包括铬氧化物、包含二氧化硅的含二氧化硅的载体的负载的铬催化剂，所述二氧化硅选自具有 (a) 孔体积为约 1.1-1.8cm^3/g 且表面积为约 245-375m^2/g、(b) 孔体积为约 2.4-3.7cm^3/g 且表面积为约 410-620m^2/g 和 (c) 孔体积为

约 0.9-1.4cm^3/g 且表面积为约 390-590m^2/g 的二氧化硅；其中将所述负载的铬催化剂在 400-860℃下活化；和包含采用有机铝化合物处理的在二氧化硅上的甲硅烷基铬酸盐的第二铬基化合物。在特定的实施方案中，在活化之后采用有机铝化合物处理铬氧化物催化剂组分。在另一个实施方案中，催化剂进一步包含四异丙氧基钛。

[0026] 在本发明中，还存在一种生产乙烯聚合物的方法，该方法包括如下步骤：使乙烯在聚合条件下与催化剂体系接触，所述催化剂体系包括铬氧化物、烷基硅醇化合物和包含二氧化硅的含二氧化硅的载体，所述二氧化硅选自具有 (a) 孔体积为约 1.1-1.8cm^3/g 且表面积为约 245-375m^2/g、(b) 孔体积为约 2.4-3.7cm^3/g 且表面积为约 410-620m^2/g 和 (c) 孔体积为约 0.9-1.4cm^3/g 且表面积为约 390-590m^2/g 的二氧化硅；和通过改变所述烷基硅醇的添加水平控制催化剂的活性、所得到的乙烯聚合物的聚合物 Mz/Mw、聚合物 Mw/Mn 和聚合物密度中的一种或多种。

[0027] 在所述方法的一个实施方案中，将聚合物 Mw/Mn 控制在高于约 15 且将 Mz/Mw 控制在高于约 5。在所述方法的另一个实施方案中，催化剂体系进一步包含有机铝化合物。在催化剂体系进一步包含有机铝的方法的特定实施方案中，催化剂体系进一步包含至少一种第二铬基催化剂。在催化剂体系进一步包含第二铬基催化剂的方法的特定实施方案中，第二铬基化合物为在二氧化硅上的铬氧化物或在二氧化硅上的有机铝还原的铬氧化物。在催化剂体系进一步包含第二铬基催化剂的方法的另一个特定实施方案中，有机铝化合物为烷氧化烷基铝。在有机铝化合物为烷氧化烷基铝的另一个实施方案中，烷氧化烷基铝为乙氧化二乙基铝。在另一个实施方案中，有机铝化合物为烷基铝化合物。在使用烷基铝化合物的方法的另一个实施方案中，烷基铝化合物选自三乙基铝、三异丁基铝和三正己基铝。在所述方法的另一个实施方案中，催化剂体系进一步包含四异丙氧基钛。

[0028] 在另一个实施方案中，存在一种生产乙烯聚合物的方法，该方法包括如下步骤：使乙烯在聚合条件下与催化剂体系接触，所述催化剂体系包括铬氧化物、包含二氧化硅的含二氧化硅的载体，所述二氧化硅选自具有 (a) 孔体积为约 1.1-1.8cm^3/g 且表面积为约 245-375m^2/g、(b) 孔体积为约 2.4-3.7cm^3/g 且表面积为约 410-620m^2/g 和 (c) 孔体积为约 0.9-1.4cm^3/g 且表面积为约 390-590m^2/g 的二氧化硅，其中将负载的铬催化剂在 400-860℃下活化，和包含采用有机铝化合物处理的在二氧化硅上的甲硅烷基铬酸盐的第二铬基化合物，以及通过改变铬氧化物和第二铬基化合物的每一种的相对用量来控制聚合物分子量、聚合物 Mz/Mw、聚合物 Mw/Mn 和引入的共聚单体的分布中的一种或多种。在该方法的另一个实施方案中，在活化之后采用有机铝化合物处理铬氧化物催化剂组分。在另一个实施方案中，催化剂体系进一步包含四异丙氧基钛。

[0029] 还存在一种乙烯聚合物，所述乙烯聚合物具有的密度为 0.918-0.970g/cm^3 且流动指数 (I_{21}) 为 1-500 并且通过包括如下步骤的方法生产：使乙烯在聚合条件下与催化剂体系接触，所述催化剂体系包括铬氧化物、烷基硅醇化合物和包含二氧化硅的含二氧化硅的载体，所述二氧化硅选自具有 (a) 孔体积为约 1.1-1.8cm^3/g 且表面积为约 245-375m^2/g、(b) 孔体积为约 2.4-3.7cm^3/g 且表面积为约 410-620m^2/g 和 (c) 孔体积为约 0.9-1.4cm^3/g 且表面积为约 390-590m^2/g 的二氧化硅；和通过改变所述烷基硅醇的添加水平控制催化剂活性、所得到的乙烯聚合物的聚合物 Mz/Mw、聚合物 Mw/Mn 和聚合物密度中的一种或多种。

[0030] 在另一个实施方案中，存在一种乙烯聚合物，所述乙烯聚合物具有的密度为

0.918-0.970g/cm^3 且流动指数 (I_{21}) 为 1-500 并且通过包括如下步骤的方法生产：使乙烯在聚合条件下与催化剂体系接触，所述催化剂体系包括铬氧化物、烷基硅醇化合物、有机铝化合物和包含二氧化硅的含二氧化硅的载体，所述二氧化硅选自具有 (a) 孔体积为约 1.1-1.8cm^3/g 且表面积为约 245-375m^2/g、(b) 孔体积为约 2.4-3.7cm^3/g 且表面积为约 410-620m^2/g 和 (c) 孔体积为约 0.9-1.4cm^3/g 且表面积为约 390-590m^2/g 的二氧化硅；和通过改变所述烷基硅醇的添加水平控制催化剂活性、所得到的乙烯聚合物的聚合物 Mz/Mw、聚合物 Mw/Mn 和聚合物密度中的一种或多种。

[0031] 在另一个实施方案中，存在一种乙烯聚合物，所述乙烯聚合物具有的密度为 0.918-0.970g/cm^3 且流动指数 (I_{21}) 为 1-500 并且通过包括如下步骤的方法生产：使乙烯在聚合条件下与催化剂体系接触，所述催化剂体系包括铬氧化物、烷基硅醇化合物、有机铝化合物、至少一种第二铬基催化剂和包含二氧化硅的含二氧化硅的载体，所述二氧化硅选自具有 (a) 孔体积为约 1.1-1.8cm^3/g 且表面积为约 245-375m^2/g、(b) 孔体积为约 2.4-3.7cm^3/g 且表面积为约 410-620m^2/g 和 (c) 孔体积为约 0.9-1.4cm^3/g 且表面积为约 390-590m^2/g 的二氧化硅；和通过改变所述烷基硅醇的添加水平控制催化剂活性、所得到的乙烯聚合物的聚合物 Mz/Mw、聚合物 Mw/Mn 和聚合物密度中的一种或多种。

[0032] 在另一个实施方案中，存在一种乙烯聚合物，所述乙烯聚合物具有的密度为 0.918-0.970g/cm^3 且流动指数 (I_{21}) 为 1-500 并且通过包括如下步骤的方法生产：使乙烯在聚合条件下与催化剂体系接触，所述催化剂体系包括铬氧化物、烷基硅醇化合物、有机铝化合物、至少一种第二铬基催化剂，和包含二氧化硅的含二氧化硅的载体，其中所述第二铬基催化剂为在二氧化硅上的铬氧化物或在二氧化硅上的有机铝还原的铬氧化物，所述二氧化硅选自具有 (a) 孔体积为约 1.1-1.8cm^3/g 且表面积为约 245-375m^2/g、(b) 孔体积为约 2.4-3.7cm^3/g 且表面积为约 410-620m^2/g 和 (c) 孔体积为约 0.9-1.4cm^3/g 且表面积为约 390-590m^2/g 的二氧化硅；和通过改变所述烷基硅醇的添加水平控制催化剂活性、所得到的乙烯聚合物的聚合物 Mz/Mw、聚合物 Mw/Mn 和聚合物密度中的一种或多种。

[0033] 在另一个实施方案中，存在一种乙烯聚合物，所述乙烯聚合物具有的密度为 0.918-0.970g/cm^3 且流动指数 (I_{21}) 为 1-500 并且通过包 括如下步骤的方法生产：使乙烯在聚合条件下与催化剂体系接触，所述催化剂体系包括铬氧化物、包含二氧化硅的含二氧化硅的载体，所述二氧化硅选自具有 (a) 孔体积为约 1.1-1.8cm^3/g 且表面积为约 245-375m^2/g、(b) 孔体积为约 2.4-3.7cm^3/g 且表面积为约 410-620m^2/g 和 (c) 孔体积为约 0.9-1.4cm^3/g 且表面积为约 390-590m^2/g 的二氧化硅，其中所述负载的铬催化剂在 400-860℃下活化；其中在活化之后采用有机铝化合物处理铬氧化物催化剂组分，和包含采用有机铝化合物处理的在二氧化硅上的甲硅烷基铬酸盐的第二铬基化合物；以及通过改变所述铬氧化物和所述第二铬基化合物的每一种的相对用量来控制聚合物分子量、聚合物 Mz/Mw、聚合物 Mw/Mn 和结合的共聚单体的分布中的一种或多种。

[0034] 前面已大致概述了本发明的特征和技术优点，目的在于可以更好地理解下面本发明的详细描述。此后，将描述形成本发明的权利要求的主题的本发明的另外的特征和优点。本领域技术人员应该理解，所公开的构思和特定实施方案可易于用作改性或设计用于实施本发明的相同目的的其它体系的基础。本领域技术人员还应该认识到，所述等价的体系并不背离如附加的权利要求中所述的本发明的精神和范围。当结合附图一起考虑时，根据以

下描述将更好地理解认为是本发明的特性的新颖特征（关于构成及操作方法）连同另外的目的和优点。但是明显应理解，每个附图仅是为了解释说明和描述而提供并不意味着限定本发明的范围。

[0035] 附图简述

[0036] 为了更彻底地理解本发明，现参考所采用的以下说明连同附图，其中：

[0037] 图 1. 在二氧化硅上的铬氧化物（“Phillips”）催化剂的可能结构。

[0038] 图 2. 在二氧化硅上的甲硅烷基铬酸盐催化剂的可能结构。

[0039] 图 3.TPS 对 CrOx 催化剂动力学曲线的影响。

[0040] 图 4.TPS 对 CrOx 催化剂聚合物分子量分布的影响。

[0041] 图 5.TPS 对 CrOx 催化剂动力学分布曲线的影响；5A，CrOx；5B，Ti-CrOx。

[0042] 图 6.TES 对 CrOx 催化剂动力学曲线的影响。

[0043] 图 7. 采用 TPS 和 DEALE 处理的 CrOx 催化剂的动力学曲线。

[0044] 图 8.DEALSi 对 CrOx 催化剂动力学曲线的影响。

[0045] 发明详述

[0046] 如本文所用，此处将“a”或“an”定义为一种或多种。

[0047] 如本文所用，此处将关于向催化剂中添加组分的方式“原位”定义为在反应器内添加到催化剂中。因此，当原位添加催化剂组分时，将其在反应器内添加到残余的催化剂组分中并且在将其输送到反应器中之前未使其与其它催化剂组分结合。“在反应器内”与“原位”同义并且此处可互换使用。

[0048] 如本文所用，此处关于向催化剂中添加组分的方式“在催化剂内”或“在催化剂上”定义为在将催化剂加入反应器之前直接添加到催化剂中。因此，当“在催化剂内”或“在催化剂上”将组分添加到催化剂中时，在将聚集体输送到反应器之前添加其它催化剂组分。

[0049] 如本文所用，术语烷基铝定义为具有通式 R_3Al 的化合物，其中 R 为具有 1-12 个碳的烷基或芳基的任一种。R 基团可相同或不同。

[0050] 如本文所用，术语烷氧化烷基铝定义为具有通式 R_2-Al-OR 的化合物，其中 R 为具有 1-12 个碳的烷基的任一种且 OR 为 1-12 个碳的烷氧基或苯氧基。R 基团可相同或不同。

[0051] 如本文所用，术语“烷基硅醇”定义为具有通式 R_3-Si-OH 的化合物，其中 R 为具有 1-12 个碳的烷基或芳基的任一种。R 基团可相同或不同。

[0052] 如本文所用，“DEALE”意思是乙氧化二乙基铝。

[0053] 如本文所用，“DEALSi”意思是三乙基甲硅烷氧化二乙基铝并且其用于表示 TEAL 与三乙基硅醇的反应产物。

[0054] 如本文所用，“TEAL”意思是三乙基铝。

[0055] 如本文所用，“TES”意思是三乙基硅醇。

[0056] 如本文所用，“TIBA”意思是三异丁基铝。

[0057] 如本文所用，“TPS”意思是三苯基硅醇。

[0058] 如本文所用，“TTIP”意思是四异丙氧基钛。

[0059] 如本文所用，“Mw”意思是重均分子量。

[0060] 如本文所用，“Mn”意思是数均分子量。

[0061] 如本文所用，“Mz”意思是 z 均分子量。

[0062] 如本文所用，“分子量分布”等于 Mw/Mn。

[0063] 本发明适用于使用已知的装置和反应条件，通过任一种悬浮、溶液、淤浆或气相方法聚合烯烃并且并不将其限于任一种特定类型的聚合体系。通常，在常压、低气压 (subatmospheric) 或高气压 (superatmospheric) 下烯烃聚合温度为约 0℃ - 约 300℃。淤浆或溶液聚合体系可以利用低气压或高气压且温度为约 40℃ - 约 300℃。有效的液相聚合体系描述于 U.S. 专利 3,324,095 中。液相聚合体系通常包括添加烯烃单体和催化剂组合物的反应器，并且所述反应器含有用于溶解或悬浮聚烯烃的液态反应介质。液态反应介质可以由大量液态单体或在所使用的聚合条件下为非反应性的惰性液态烃组成。尽管所述惰性液态烃不必起用于催化剂组合物或由该方法获得的聚合物的溶剂的作用，但它通常用作用于在聚合反应中使用的单体的溶剂。适于此目的的惰性烃为异丁烷、异戊烷、己烷、环己烷、庚烷、苯、甲苯等等。烯烃单体与催化剂组合物之间的反应性接触应通过连续搅拌或搅动来维持。将含有烯烃聚合物产品和未反应的烯烃单体的反应介质从反应器中连续提取出来。分离烯烃聚合物产品，并将未反应的烯烃单体和液态反应介质再循环至反应器中。

[0064] 但是，本发明尤其有用的是采用气相聚合体系、采用高气压为 1-1000psi，优选 50-400psi，更优选 100-300psi，且温度为 30-130℃，优选 65-110℃。搅拌床或流化床气相聚合体系是特别有用的。通常，常规气相流化床法通过在反应条件下并且在催化剂组合物的存在 下将含有一种或多种烯烃单体的气流在足以将固体粒子床保持在悬浮状态的速度下连续通过流化床反应器。将含有未反应单体的气流从反应器中连续取出、压缩、冷却、任选部分或完全冷凝并再循环至反应器。将产品从反应器中取出并将补加单体加入到再循环气流中。对于聚合体系的温度控制所需要的，还可在气体气流中存在对于催化剂组合物和反应物惰性的任一种气体。另外，可使用流化助剂例如炭黑、二氧化硅、粘土或滑石，如 U.S. 专利 4,994,534 中所公开。

[0065] 聚合体系可包括单一反应器或两个或多个串连反应器，并且基本上在无催化剂毒物的存在下进行。还可使用有机金属化合物作为毒物清除剂以提高催化剂活性。清除剂的实例为烷基金属，优选烷基铝。

[0066] 在该方法中可使用常规添加剂，条件是它们不干扰催化剂组合物在形成所需聚烯烃的过程中的操作。在该方法中可使用氢气作为链转移剂，其用量可高达约 10 摩尔氢气 / 摩尔总的单体进料。

[0067] 可根据本发明生产的聚烯烃包括，但不限于，由烯烃单体例如乙烯和含有 3- 约 20 个碳原子的线形或支化的高级 α - 烯烃单体制备的聚烯烃。可制备具有密度为约 0.86- 约 0.97 的乙烯和上述高级 α - 烯烃单体的均聚物或互聚物 (interpolymer)。适合的高级 α - 烯烃单体包括，例如，丙烯、1- 丁烯、1- 戊烯、1- 己烯、4- 甲基 -1- 戊烯、1- 辛烯和 3,5,5- 三甲基 -1- 己烯。根据本发明的烯烃聚合物还可基于或包含共轭或非共轭二烯，例如具有约 4- 约 20 个，优选 4-12 个碳原子的线形、支化或环状烃二烯。优选的二烯包括 1,4- 戊二烯、1,5- 己二烯、5- 乙烯基 -2- 降冰片烯、1,7- 辛二烯、乙烯基环己烯、二环戊二烯、丁二烯、异丁烯、异戊二烯、亚乙基降冰片烯等等。根据本发明还可使具有乙烯基不饱和性的芳族化合物例如苯乙烯和取代苯乙烯，和极性乙烯基单体例如丙烯腈、马来酸酯、醋酸乙烯酯、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、乙烯基三烷基硅烷等等聚合。根据本发明可制备的特定聚烯烃包括，例如，高密度聚乙烯、中密度聚乙烯 (包括乙烯 - 丁烯共聚物和乙烯 - 己烯共聚物)

均聚乙烯、聚丙烯、乙烯/丙烯橡胶(EPR)、乙烯/丙烯/二烯三元共聚物(EPDM)、聚丁二烯、聚异戊二烯等等。

[0068] 在二氧化硅上的还原的铬氧化物催化剂提供了一种用于聚乙烯的改进催化剂体系的途径,上述聚乙烯具有典型使用在二氧化硅上的甲硅烷基铬酸盐催化剂形成的聚乙烯的特性。要求任一种上述催化体系显示出良好的时空产量、可能在高催化活性的情况下生产最大量的聚乙烯。铬氧化物催化剂具有足够的生产率和活性,然而通过其使用生产的聚乙烯少于对于在要求高分子量、宽分子量分布和存在一定程度的双峰分子量分布的一些应用下的最佳情况。

[0069] 在20世纪60年代早期引入的所谓的Phillips催化剂是第一种在二氧化硅上的铬氧化物催化剂。该催化剂通过将Cr^{+3}物种浸渍在二氧化硅中,随后在约400℃-800℃下使二氧化硅基体流化形成。在上述条件下,Cr^{+3}转化为Cr^{+6}。现有技术中还将Phillips称作"无机氧化物负载的Cr(+6)"。尽管在二氧化硅上的铬氧化物催化剂显示出良好的生产率,但它们生产具有高分子量和窄分子量分布的聚乙烯。此处将所谓的Phillips催化剂和相关的催化剂称作"氧型"催化剂。图1给出了氧型催化剂的结构的图示。在二氧化硅上的甲硅烷基铬酸盐催化剂是一种生产不具有前述不足的聚乙烯的无机氧化物负载的Cr(+6)催化剂类型。此处将在二氧化硅上的甲硅烷基铬酸盐催化剂称作S型催化剂。图2给出了S型催化剂的结构的图示。目标是保持或改进氧型催化剂的生产率,同时生产具有更接近达到采用S型催化剂生产的聚乙烯的分子量和分子量分布的聚乙烯。

[0070] 已知使用负载在二氧化硅上的Cr^{+6}的催化剂的变换方案。一种特定的变换方案使用四异丙氧基钛(TTIP)连同Cr^{+3}物种浸渍在二氧化硅上。上述改性产生具有稍高分子量分布的聚乙烯。尽管上述体系生产倾向于使用在二氧化硅上的甲硅烷基铬酸盐型催化剂生产的聚乙烯,但要求进一步改进更接近达到采用在二氧化硅上的甲硅烷基铬酸盐获得的聚乙烯的分子量和分子量分布。

[0071] 基于铬氧化物的催化剂具有高活性、适中的诱导时间。这些催化剂制备具有中间分子量分布的聚合物。发明人已发现,添加各种硅醇,特别是三苯基硅醇改进了采用基于CrOx的催化剂生产的聚合物的分 子量分布。聚合物分子量分布加宽,形成高分子量肩峰,如通过尺寸排阻色谱法(SEC)测定。所得到的聚合物看起来类似于采用基于甲硅烷基铬酸盐的催化剂获得的聚合物。

[0072] 高催化活性和宽分子量分布是高时空产量(HSTY)操作所需的目标。同样,需要生产具有使用甲硅烷基铬酸盐催化剂生产的聚合物的特性的聚合物,但具有比使用甲硅烷基铬酸盐获得的聚合物更高的催化剂活性,同时保持了甲硅烷基铬酸盐生产的聚合物的聚合物分子量和性能特性。

[0073] 另外,使用硅醇与铬氧化物催化剂对于通过改变添加的硅醇的用量调节催化剂活性、聚合物分子量和聚合物分子量分布的宽度是有用的。可将硅醇与铬氧化物催化剂连同助催化剂例如TEAL或DEALE一起使用。各反应物可在催化剂制备步骤的过程中添加("在催化剂内")或通过与催化剂分别加入到反应器中添加("原位")。本发明的硅醇还可用作基于甲硅烷基铬酸盐的催化剂生产的替换物。添加到基于铬氧化物的催化剂中的硅醇例如三苯基硅醇(TPS)可制备类似于采用在二氧化硅上的甲硅烷基铬酸盐制备的催化剂。该方法的一个优点是实现了催化剂制备成本的降低。

[0074] 也已发现，可制备宽分子量分布聚乙烯，其中通过使用两种铬催化剂将共聚单体引入到高分子量组分中。宽或双峰分子量分布聚乙烯特别用于高耐环境应力开裂性(ESCR)的应用例如大型吹塑模制品或管材中。已观察到，一些铬氧化物催化剂或采用烷基铝例如TEAL还原的铬氧化物催化剂能够制备具有结合有大量共聚单体的很高分子量的聚乙烯。当将其与在类似条件下制备具有结合有很少共聚单体的较低分子量聚合物的铬催化剂（例如，甲硅烷基铬酸盐）或采用DEALE或采用硅醇例如TPS加上DEALE处理的铬氧化物催化剂组合时，可生产所需要的聚合物。

[0075] 在Davison 955二氧化硅上负载量为0.25-0.5wt％铬的情况下于600-825℃下活化，随后采用TEAL还原的铬氧化物催化剂对于制备高分子量组分特别有用（所述催化剂组分还可在烷基铝（例如，TEAL）还原之前采用硅醇（例如，TPS）处理，也可获得更高分子量的聚合物）。所述催化剂还在高速下结合有共聚单体并且能够原位产生共聚单体。低分子量组分可采用高度还原的甲硅烷基铬酸盐型催化剂制备。但是，发明人已发现，当将活化的铬氧化物催化剂采用TPS，然后采用DEALE处理时可制备更低分子量的聚合物。宽分子量分布可通过将由每种催化剂体系单独制备的聚合物组分共混获得或通过首先将催化剂共混，然后在聚合反应的过程中制备混合的聚合物获得。发明人已发现，很宽分子量分布可在z均分子量(Mz)组分不过分升高的情况下获得。这对于在聚合物溶胀未明显升高的情况下提供高ESCR而言特别重要。

[0076] 尽管在以下许多实施例中使用DEALE，但还可使用其它烷基铝。类似地，在使用DEALE的情况下，应该理解可使用其它烷氧化烷基铝；并且在使用TPS的情况下，也可用其它硅醇代替。通常，烷基铝的烷基可相同或不同，并且应该具有约1-约12个碳原子，且优选具有2-4个碳原子。其实例包括，但不限于，三乙基铝、三异丙基铝、三异丁基铝、三正己基铝、甲基二乙基铝和三甲基铝。尽管实施例主要集中在使用TEAL，应该理解并不将本发明如此限定。通常，烷氧化烷基铝具有通式R_2-Al-OR，其中，烷基可相同或不同，应该具有约1-约12个碳原子且优选2-4个碳原子。其实例包括但不限于，乙氧化二乙基铝、甲氧化二乙基铝、乙氧化二甲基铝、乙氧化二异丙基铝、丙氧化二乙基铝、乙氧化二异丁基铝和乙氧化甲基乙基铝。尽管实施例几乎专门使用DEALE，应该理解并不将本发明如此限定。另外，关于用于本发明的硅醇，可使用许多硅醇。其包括三苯基硅醇、甲基二苯基硅醇、三甲基硅醇、三乙基硅醇、三异丁基硅醇等等。

[0077] 表1列出了许多示例性商购二氧化硅载体以及其物理性能。上述二氧化硅载体是说明性实例并不是可在本发明中使用的二氧化硅的类型的穷举。此处还可使用本领域通常使用且本领域技术人员已知的其它二氧化硅载体。表1提供了近似的孔体积、表面积、平均孔径、平均孔隙大小和在该研究中使用的二氧化硅载体的钛百分含量。牌号是供应商用于描述载体所使用的。未在括号内的数字是单独作为二氧化 硅所提供的载体的名称。括号内的数字是在将其以载体上已浸渍铬盐进行提供时载体的名称。尽管这些载体从供应商处获得，预期符合以下规格的任一种二氧化硅采用相似的方式起作用。本发明并不限于任一种特定的商购二氧化硅载体，但可采用具有以下特征的任一种二氧化硅：孔体积为约1.1-1.8cm^3/g且表面积为约245-375m^2/g；或孔体积为约2.4-3.7cm^3/g且表面积为约410-620m^2/g；或孔体积为约0.9-1.4cm^3/g且表面积为约390-590m^2/g。

[0078] 表1. 商购二氧化硅载体和物理性能

二氧化硅载体	孔体积 (cm^3/g)	表面积 (m^2/g)	平均孔径 (Å)	平均孔隙大小 (μm)	Ti(%)
Grace 955(957)	1.45	310	210	55	--
PQ MS 3050(35100)	3.02	513	198	90	--
Ineos EP52(352)	1.15	490	90	70	2.60

[0079] 常规催化剂制备

[0080] 如果不另外指出,以下实施例中所使用的催化剂均通过如下方法制备。

[0081] 常规制备 A. 铬氧化物催化剂活化 :从供应商处购得在载体上已浸渍铬的催化剂。催化剂的物理性能描述于表 1 中。活化通过在干燥的空气中在规定的温度下将气体通过催化剂 4 小时进行。这通常在管式炉内进行。然后将催化剂在氮气下储存直至使用。

[0082] 常规制备 B. 铬氧化物催化剂的处理 :在典型的制备中,将 3 克预先活化的催化剂在惰性气氛下置于 50mL 具有搅拌棒的无空气器皿烧瓶中。加入 35mL 干燥脱气己烷并将混合物加热至 50℃。然后通过注射器加入硅醇。在使用时将混合物搅拌 2 小时,然后加入烷基铝 (己烷中所有反应物为 22-25wt%)。所述当量均为反应物与铬的之比。30 分钟之后,开始干燥。这可在高真空下或在氮气吹扫下进行。将催化剂在氮气储存直至使用。

[0083] 催化剂描述

[0084] 当使用时,添加的反应物与铬之比可见于实施例 ;“在反应器内”意思是将催化剂与催化剂分别加入。“在催化剂上”意思是将反应物在催化剂步骤中加入。

[0085] 实施例 1 :使用 Davison Chemical 所提供的催化剂,该催化剂在 Davison 955 二氧化硅上包括 0.5wt% 的铬并在 825℃下活化 (常规制备 A)。参见表 1 中的二氧化硅规格。

[0086] 实施例 2-3 :催化剂与实施例 1 中使用的相同,除了如在常规制备 B 中一样在催化剂制备步骤中添加 TPS。

[0087] 实施例 4-6 :催化剂与实施例 1-3 相同,除了二氧化硅仅含 0.25wt% 铬并在 600℃下活化。

[0088] 实施例 7-8 :催化剂与实施例 1 中使用的相同,除了将催化剂在 600℃下活化。

[0089] 实施例 9-10 :催化剂在 Davison 955 二氧化硅 (200℃脱水) 上包含 0.5wt% Cr,所述二氧化硅在活化之前采用四异丙氧基钛处理。添加足量 TTIP 以便在活化之后保持 3.8wt% Ti(对于 TTIP 添加的具体方法,参见 US4,011,382)。活化在 825℃下进行。将 TPS 添加到反应器内。

[0090] 实施例 11-12 :催化剂与实施例 9 中使用的相同。

[0091] 实施例 13-16 :催化剂与实施例 1 中使用的相同。当在催化剂上使用时,如在常规制备 B 中一样添加 TPS 和 DEALE。

[0092] 实施例 17-18 :催化剂与实施例 7 中使用的相同。

[0093] 实施例 19-22 :催化剂与实施例 4 中使用的相同。但在催化剂上使用时,如在常规制备 B 中一样添加 TPS 和 DEALE。

[0094] 实施例 23-24 :催化剂与实施例 9 中使用的相同。

[0095] 实施例 25 :催化剂与实施例 1 中使用的相同,其如在常规制备 B 中一样采用 TPS 和三异丁基铝 (TIBA) 进行处理。

[0096] 实施例 26-29 :催化剂与实施例 1 中使用的相同。当使用时,将 DEALSi 单独添加到反应器中。DEALSi 通过在己烷中将等摩尔量的三乙基硅醇和三乙基铝混合形成。

[0097] 实施例 30-32 :催化剂与实施例 9 中使用的相同。当使用时,将 DEALSi 单独加入到反应器中。

[0098] 实施例 33-35 :所使用的催化剂为 MS35100,其为在 MS 3050 二氧化硅上的铬氧化物催化剂,所述二氧化硅购自 PQ,具有表 1 中所列规格。所述催化剂含有 0.5wt% Cr。将催化剂在 700℃下活化 (常规制备 A)。当在催化剂上使用时,如在常规制备 B 中一样添加 TPS 和 DEALE。

[0099] 实施例 36 :催化剂与实施例 4 中使用的相同,其如在常规制备 B 中一样采用 2 当量的 TEAL 处理。

[0100] 实施例 37 :催化剂与实施例 7 中使用的一样,其如在常规制备 B 中一样采用 TPS 和 DEALE 处理。

[0101] 实施例 38 :此处使用等重量的得自实施例 36 和 37 的催化剂。

[0102] 实施例 39 :催化剂制备 :将 3.59 克预先脱水的 955 二氧化硅在惰性气氛下置于 50mL 具有搅拌棒的无空气器皿烧瓶中。接着添加 0.112 克双 - 三苯基甲硅烷基铬酸盐。添加 35mL 干燥脱气的己烷并将混合物加热至 50℃。将混合物搅拌 2 小时,然后添加 10 当量的 DEALE。在 50℃下 30 分钟之后,将混合物在高真空下干燥。

[0103] 实验室淤浆法

[0104] 将一升搅拌反应器用于聚合反应。在每次运行之前在氮气的吹扫下于高温下使反应器彻底干燥。在 60℃下将 500mL 干燥脱气的己烷进料至反应器内。如果使用,此时添加己烯。如果不另外指出,在每次试验中使用 10mL 的 1- 己烯。然后将少量 (0.1-0.25g) 在 600℃下脱水且采用 0.6 毫摩尔 / 克的 TEAL 处理的 Davison 955 二氧化硅加入到反应器中以使所有杂质失活。在将反应物与催化剂分别添加到反应器中的情况下在任一次运行中添加未采用 TEAL 处理的二氧化硅。在搅拌 15 分钟之后,将催化剂加入,随后加入补充的反应物。当将硅醇和烷基铝反应物与催化剂分别添加到反应器中时,首先添加硅醇,然后添加烷基铝。两者均以己烷稀释溶液加入。将反应器密封并且在此时加 入氢气。仅在表中注明的情况下使用氢气。采用乙烯将反应器加料至 200psi。使乙烯流动以保持反应器压力在 200psi 下。采用电子流量计测定乙烯消耗量。所有的共聚在 85℃下运行。聚合进行至获得最大量为 160 克聚乙烯或不久终止。在减压和降温之后打开反应器。在使稀释剂蒸发之后测定聚合物重量。然后使用许多测试对聚合物进行表征。

[0105] 测试

[0106] 密度 :ASTM D-1505。

[0107] 熔融指数 :(I_2)ASTM D-2338 条件 E 在 190℃下测定,计为克 /10 分钟。

[0108] 流动指数 :(I_{21})ASTM D-2338 条件 F 使用 10 倍于上述熔融指数中所使用的重量在 190℃下测定。

[0109] MFR :熔融流动比为流动指数 / 熔融指数。

[0110] SEC :聚合物实验室测试仪 ;型号 :HT-GPC-220,柱 :Shodex,运行温度 :140℃,校准用基准 :对 NIST 示踪,溶剂 :1,2,4- 三氯苯。表中的 Mn 和 Mw 值应乘以 10^3。Mz 值应乘以 10^6。

[0111] BBF :丁基支化频率,如通过 ^{13}C-NMR 测定。该值为丁基支链数目 /100 个碳原子。

[0112] 硅醇对 CrOx 催化剂的影响 :分子量分布、分子量和生产率

[0113] 使用负载到955型二氧化硅上的铬氧化物(0.5wt%)研究将芳基硅醇添加到铬氧化物催化剂体系中的影响,所述二氧化硅在825℃下活化(参见表2,实施例1-3),具有的孔体积为约1.1-1.8cm^3/g且表面积为约245-375m^2/g。在所述实施例中使用TPS作为芳基硅醇。相对于添加1当量TPS和不存在TPS的情况下所观察到的结果,当添加2当量TPS时,可观察到在加宽分子量分布(Mw/Mn)方面的明显趋势。当添加TPS时Mz/Mw的升高表明高分子量肩峰的增长。当添加TPS时,观察到聚合物密度升高,表明结合了较少共聚单体。其中,可获得所需密度为约0.918-0.970g/cm^3的合成聚合物。BBF测定证实结合 了较少的共聚单体(参见表2)。聚合物分子量也升高。当提高TPS的用量时发现催化剂活性下降。较低的催化剂活性归因于较长的诱导时间和较低的固有活性相结合(图3)。

[0114]

表 2. 三苯基硅醇（TPS）对氧型铬催化剂的影响

实施例	添加到催化剂中的 TPS	时间 (min)	产量 (g)	流动指数	活性 gPE/gcat-1hr	堆密度 (g/cc)	Mn	Mw	Mz	Mw/Mn	Mz/Mw	BBF
	在 955 二氧化硅上的 CrOx/0.5wt%Cr；825℃活化											
1	无	58	153	2.6	1,429	0.34	25.1	243	1.09	9.68	4.47	3.7
2	1 当量	80	161	2.1	607	0.42	21.4	283	1.46	13.26	5.17	2.9
3	2 当量	160	101	2.6	102	0.35	10.3	348	2.16	33.90	6.22	1.9

[0115] 图 4 说明对于采用在没有 TPS 的存在下的 CrOx（图 4a）；在 1 当量的 TPS 的情况下的 CrOx（图 4b）；和在 2 当量的 TPS 的情况下的 CrOx（图 4c）制备的聚合物的分子量曲

线（通过 SEC 获得的数据）（实施例 1-30）。对于在 2 当量的 TPS 存在下采用 CrOx 催化剂生产的聚合物而言高分子量肩峰变得明显。尽管根据附图不易看出，但从在不存在 TPS 的情况下生产的聚合物到在存在 1 当量的 TPS 的情况下生产的聚合物，高分子量肩峰在量级上也提高了。这种趋势可通过对于在不存在 TPS 的情况下采用 CrOx 生产的聚合物和在存在 1 当量的 TPS 的情况下采用 CrOx 生产的聚合物，Mz/Mw 值分别为 4.47 和 5.17 的提高得以证明。聚合物 MWD 可通过控制添加到催化剂中的芳基硅醇的用量改变。

[0116]

表 3. 三苯基硅醇（TPS）对氧型铬催化剂的影响

实施例	催化剂和 TPS 的添加方法	时间 (min)	产量 (g)	FI	活性 gPE/gcat-1hr	BD	Mn	Mw	Mz	Mw/Mn	Mz/Mw	密度 g/cc
	在 955 二氧化硅上的 CrOx/0.25wt%Cr; 600℃活化											
4*	无 TPS	72	174	1.1	765	0.28	18.1	356	1.79	20	5.0	0.9360
5	1 当量的 TPS 在催化剂上	118	143	1.1	274	0.35	15.6	409	1.92	26	4.7	0.9423
6	2 当量的 TPS 在催化剂上	300	78	3.8	30	0.26	11.6	327	1.68	28	5.1	0.9447
	在 955 二氧化硅上的 CrOx/0.50wt%Cr; 600℃活化											
7	无 TPS	110	154	5.6	1,074	0.32	14.9	294	1.54	20	5.2	0.9402
8	1 当量的 TPS 在催化剂上	94	179	1.0	472	0.32	15.6	368	1.71	24	4.7	0.9407
	在 955 二氧化硅上的 TiCrOx/0.5wt%Cr; 825℃活化											
9	无 TPS	62	156	3.8	1,497	0.32	12.6	212	0.88	17	4.2	0.9466
10	1 当量的 TPS 在催化剂上	65	161	6.1	612	0.29	10.1	234	1.27	23	5.4	0.9470
[* 此处使用 20ml 的 1-己烯]												

[0117] 在表 3（实施例 4-6）中，数据是针对在不存在 TPS 的情况下；在存在 1 当量的 TPS 的情况下；和在存在 2 当量的 TPS 的情况下在负载量为 0.25wt％铬下且在 600℃下活化的

955 型二氧化硅上的 CrOx 所给出的。还列出了针对在不存在 TPS 的情况下和在存在 1 当量的原位添加的 TPS 的情况下在负载量为 0.5wt％ Cr 下且在 600℃下活化的 955 型二氧化硅上的 CrOx 的数据。最后，存在针对在不存在 TPS 的情况下和在存在 1 当量的原位添加的 TPS 的情况下在 825℃下活化的 955 型二氧化硅上的钛酸铬氧化物的数据。TPS 的影响是显而易见的。分子量分布加宽，但不存在高分子量拖尾的明显增加。在实施例 4-10 中，当添加 TPS 时，观察到催化剂诱导期增加（图 5）。图 5(a) 显示在 600℃下活化的 955 型二氧化硅上的铬氧化物；图 5(b) 显示在 825℃下活化的 955 型二氧化硅上的钛酸铬氧化物。

[0118] 与以上给出的数据相比，可以看出分子量效应是催化剂特有的。在本发明的实施例中，分子量分布加宽，但高分子量肩峰并未增强；在早期的实施例中，添加 TPS 既加宽了分子量分布又增强了高分子量肩峰的强度。

[0119] 在表 4（实施例 11-14）中，数据是针对在乙烯聚合反应中向铬氧化物催化剂中添加三乙基硅醇 (TES) 所给出的。向采用在 955 型二氧化硅上的钛酸铬氧化物和在 955 型二氧化硅上的铬氧化物（两者均具有 0.5wt％ Cr 且在 825℃下活化）催化的聚合反应中分别添加 TES 导致大量降低的活性而在聚合物分子量分布方面很少的改变或未改变。在图 6 中，可以看出添加 TES 导致较长的诱导期和较低的活性水平。这表明这种技术不仅是催化剂特有的，也是硅醇特有的。

[0120]

表 4. 向铬氧型催化剂中添加 TES

实施例	催化剂和 TEX 的添加方法	时间 (min)	产量 (g)	FI	活性 gPE/gcat-1hr	活性 gPE/gcat-1hr	Mn ($\times 10^3$)	Mw ($\times 10^3$)	Mz ($\times 10^6$)	Mw/Mn	Mz/Mw	密度 g/cc
	在 955 二氧化硅上的 TiCrOx/0.5wt%Cr; 825℃活化											
11	无 TES	67	165	12.2	1,309	0.23	9.4	170	0.75	18	4.4	0.9403
12	1 当量的 TES 在反应器内	97	162	7.7	386	0.27	12.7	231	1.27	18	5.5	0.9469
	在 955 二氧化硅上的 CrOx/0.5wt%Cr; 825℃活化											
13	无 TES	59	101164	3.8	1,416	0.28	22.7	271	1.38	12	5.1	0.9399
14	1 当量的 TES 在反应器内	110	160	2.1	338	0.28	22.1	302	1.52	14	5.0	0.9398

[0121] 当将烷氧化烷基铝与 CrOx 型催化剂一起使用时烷基硅醇也提供了有用的化学性质。添加硅醇和烷氧化烷基铝可用于将 CrOx 催化剂和钛酸 CrOx 催化剂转化为提供类似于

基于甲硅烷基铬酸盐的催化剂体系的性能的催化剂体系。相对于通过铬氧化物型催化剂生产的聚乙烯，基于甲硅烷基铬酸盐的催化剂通常生产合乎需要的聚乙烯。甲硅烷基铬酸盐生产的聚乙烯具有比使用铬氧化物型催化剂生产的聚乙烯更宽的分子量分布。较宽分子量分布导致所得到的聚乙烯较好的加工性能。但是，基于甲硅烷基铬酸盐的催化剂的生产率通常比使用基于铬氧化物的催化剂实现的生产率差很多。

[0122]

表 5. TPS 和烷基铝化合物对铬氧型催化剂的影响

实施例	催化剂和改性剂的添加方法	H_2 (scc)	时间 (min)	产量 (g)	FI	活性 gPE/gcat-1hr	BD	Mn	Mw	Mz	DI	Z/W	密度 g/cc
	在 955 二氧化硅上的 CrOx/0.5wt%Cr; 825℃活化												
15	无	0	79	174	2.4	1,250	0.32	26.4	268	1.33	10.1	5.0	0.9425
16	1 当量 TPS+5 当量 DEALE 在催化剂内	0	49	126	47.5	1,523	0.30	10.7	197	2.03	18.5	10.3	0.9622
	在 955 二氧化硅上的 CrOx/0.5wt%Cr; 600℃活化												
17	无	500	110	154	5.6	1,074	0.32	14.9	294	1.54	20.0	5.2	0.9402
18	1 当量 TPS+5 当量 DEALE 在反应器内	500	116	120	14.8	490	0.33	13.8	278	1.93	20.1	6.9	0.9583
	在 955 二氧化硅上的 CrOx/0.25wt%Cr; 600℃活化												
19*	无	500	72	174	1.1	765	0.28	18.1	356	1.79	19.6	5.0	0.9360
20	1 当量 TPS+5 当量 DEALE 在反应器内	500	71	154	38.7	590	0.37	8.3	192	2.00	23.2	10.4	0.9595
21	2 当量 TPS+5 当量 DEALE 在反应器内	500	78	156	29.5	309	0.41	7.8	212	1.88	27.3	8.9	0.9594
22	1 当量 TPS+5 当量 DEALE 在催化剂内	500	34	153	148.1	1,211	0.38						
	在 955 二氧化硅上的 TiCrOx/0.5wt%Cr; 825℃活化												
23	无	500	64	175	9.7	1,380	0.32	9.8	182	0.81	18.5	4.47	0.9471
24	1 当量 TPS+5 当量 DEALE 在反应器内	500	72	176	42.2	703	0.29	7.8	196	1.66	25.0	8.47	0.9599
	在 955 二氧化硅上的 CrOx/0.5wt%Cr; 825℃活化												
25	1 当量 TPS+5 当量 TIBA 在催化剂内	500	72	145	5.4	496	0.31						0.9501
[* 此处使用 20ml 的 1-己烯]													

[0123] 表 5 说明添加硅醇和烷氧化烷基铝对在 955 型二氧化硅上的基于铬氧化物的催化剂的影响。将在不存在硅醇或任一种有机铝的情况下的聚合与具有添加到催化剂 (0.5wt%

铬负载量并在825℃下活化；实施例15和16）中的5当量的DEALE和1当量的TPS的类似体系进行比较。可以看到，伴随高分子量肩峰（很高的Mz/Mw），聚合物流动指数和聚合物分子量分布显著增加。添加烷氧化烷基铝和烷基硅醇可用于控制这些参数。尽管可能得到在所述范围之外的数值，但可获得所需要的流动指数值约1-500。还可观察到催化剂活性升高并且消除了通常与添加TPS有关的催化剂诱导期。TPS和DEALE的组合产生了所需聚合物分子量分布，同时与不添加DEALE的情况下所发现的诱导时间相比缩短了诱导时间（图7）。相同的比较还可见于实施例17和18，除了在600℃下进行催化剂活化并且将TPS和DEALE添加到反应器中。聚合物分子量下降，分子量分布保持不变，但观察到高分子量肩峰增加。在实施例19-22中，如前述实施例一样使用相同的催化剂，除了铬负载量为0.25wt％。当将TPS和DEALE添加到反应器中时（实施例20和21），与未改性的催化剂相比，观察到聚合物分子量下降，分子量分布增大并且高分子量肩峰增加（较高的Mz/Mw）。当将各组分添加到催化剂中时（实施例22），发现较高的催化剂活性和聚合物流动指数值。效用在于能够控制这些参数，使得更能够设计所生产的聚合物的性能。

[0124] 在实施例24中，使用在825℃下活化的在955型二氧化硅上的钛酸铬氧化物催化剂（0.5wt％ Cr）向聚合反应中分别添加TPS和DEALE。与在不存在TPS和DEALE的情况下的同样反应（实施例23）相比，观察到聚合物分子流动指数升高，分子量分布增大并且高分子量肩峰增加（较高的Mz/Mw）。

[0125] 在实施例25中，可以看到其它烷基铝试剂可与铬氧化物催化剂和TPS一起使用。在该实施例中，使用如实施例16中所使用的相同的催化剂，除了使用三异丁基铝（TIBA）代替DEALE。当使用TIBA代替DEALE时，获得了更高分子量的聚合物。

[0126] 尽管特定的二氧化硅负载的铬氧化物催化剂可能影响结果，但可以看到，当将烷基铝或烷氧化烷基铝与TPS一起使用时，可获得具有较宽分子量分布和增加的高分子量肩峰的较低分子量聚合物，而在催化剂活性方面不存在由于如同仅采用TPS和铬氧化物催化剂所发现的一样的长诱导时间和较低活性而引起的不可接受的降低。在不存在烷基铝和烷氧化烷基铝的情况下，对于大部分产品应用而言聚合物分子量太高。

[0127] 向铬氧化物或钛酸铬氧化物催化剂中添加三乙基甲硅烷氧化二乙基铝（DEALSi）产生类似于使用甲硅烷基铬酸盐催化剂所获得的结果。通常，当在DEALSi的存在下使用铬氧化物或钛酸铬氧化物催化剂时，获得对于催化剂而言更高的生产率和对于所得到的聚乙烯而言更高的分子量。DEALSi是1当量的三乙基硅醇和1当量的三乙基铝的反应产物。当添加从2跨越至5和10当量的DEALSi时，观察到聚合物流动指数升高（表6，实施例26-32）。在存在DEALSi的情况下诱导时间改变并且动力学曲线表明消除了诱导时间（参见图8）。另外，表6中的数据表明向基于铬氧化物的催化剂体系中引入DEALSi产生了具有较宽分子量分布和较显著的高分子量肩峰。如表4中所示向铬氧化物催化剂中仅添加TES未改进聚合物性能并且明显使催化剂中毒。TEAL和TES连同特定的催化剂的反应产物提供了高的催化活性，改进了流动指数响应和聚合物分子量分布。

[0128]

表 6. DEALSi 对铬氧型催化剂的影响

实施例	原位添加 DEALSi	时间 (min)	产量 (g)	流动指数	活性 gPE/gcat-1hr	BD	Mn	Mw	Mz	DI	Z/W	密度 g/cc
	在 955 二氧化硅上的 CrOx/0.5wt%Cr; 825℃活化											
26	无	59	164	3.8	1,416	0.28	22.7	271	1.38	12.0	5.07	0.9399
27	2 当量	56	151	29.9	1,101	0.33						0.9554
28	5 当量	55	147	34.4	1,027	0.35	10.7	160	1.46	15.0	9.13	0.9540
29	10 当量	63	141	42.3	975	0.33						0.9562
	在 955 二氧化硅上的 TiCrOx/0.5wt%Cr; 825℃活化											
30*	无	67	165	12.2	1,309	0.23	9.4	170	0.75	18.0	4.42	0.9403
31	2 当量	80	169	34.4	838	0.35						0.9558
32	5 当量	68	143	21.5	814	0.32	8.5	170	1.38	20.1	8.08	0.9564
[* 此处使用 20ml 1-己烯]												

[0129] 表 7 说明向在 MS 3050 型二氧化硅上的基于铬氧化物的催化剂 (0.5wt%铬负载量和在 700℃下活化) 中添加硅醇和烷氧化烷基铝的影响。在反应器内或在催化剂上添加

TPS 和 DEALE 导致活性增加和聚合物分子量降低（实施例 34 和 35）。聚合物分子量分布未改变，但基于 Mz/Mw 值高分子量肩峰显著增加。活性增加归因于消除了诱导期。在不添加 TPS 和 DEALE 的情况下，所述催化剂产生的具有表现出不可接受的高聚合物分子量的极低流动指数的聚合物（实施例 33）。

[0130] 表 7 中的结果表明采用相同的方法多于一种的二氧化硅对添加硅醇和烷氧化烷基铝有响应。

[0131]

表 7. TPS 和烷基铝化合物对在 MS 3050 二氧化硅上的铬氧型催化剂的影响

实施例	催化剂和改性剂的添加方法	H_2 (scc)	时间 (min)	产量(g)	FI	活性 gPE/gcat-1hr	BD	Mn	Mw	Mz	DI	Z/W	密度 g/cc
	在 MS3050 二氧化硅上的 CrOx/0.5wt%Cr; 700℃活化												
33	无	500	82	212	1.4	695	0.35	20.9	452	2.27	21.60	5.01	0.9411
34	1 当量 TPS+5 当量 DEALE 在反应器内	500	54	188	38.0	864	0.35	10.2	190	1.81	18.50	9.56	0.9585
35	1 当量 TPS+5 当量 DEALE 在催化剂内	500	32	179	64.7	1,978	0.38						0.9613
[* 此处使用 20ml 1-己烯]													

[0132] 硅醇对分子量分布的双峰性的影响

[0133] 可将可能通过本发明获得的分子量控制延伸至使用双铬基催化剂以提高所得到

的聚乙烯中双峰性的水平。要求生产高密度聚乙烯，其中侧链分支主要仅见于聚合物的高分子量肩峰中。这通过使用采用了两种铬基催化剂的双催化剂体系获得。在一个实施例中，存在一种基于在二氧化硅上的铬氧化物或可采用三烷基铝化合物例如 TEAL 还原的在二氧化硅上的铬氧化物的催化剂。第二种催化剂是采用 TPS 和 DEALE 处理的铬氧化物。表 8 提供了均在相同的反应条件下，分别采用各个催化剂和采用所述双催化剂体系生产的聚乙烯的结果。使用在 955 二氧化硅上且在 600℃下活化的 TEAL 还原的铬氧化物催化剂（实施例 36）导致形成具有很高分子量（Mw ＞ 390,000）的聚合物。密度表明在聚合物中结合了大量共聚单体。使用在 955 二氧化硅上且在 600℃下活化，随后采用 TPS 和 DEALE 处理的铬氧化物催化剂（实施例 37）导致形成具有很低分子量（Mw ＜ 115,000）的聚合物。聚合物密度非常高，达到均聚物的水平，表明很少或没有共聚单体引入到聚合物中。使用等量的每一种催化剂（实施例 38）导致形成具有中间分子量和密度，但具有较宽的分子量分布的聚合物。这表明两种催化剂均起作用并且聚合物的高分子量部分含有共聚单体。在实施例 39 中看到另一种能够生产具有低共聚单体引入率的低分子量聚合物的催化剂。这种已采用高水平 DEALE 还原的基于甲硅烷基铬酸盐的催化剂可连同上述制备高分子量、含有高共聚单体的组分的铬氧化物催化剂一起使用。

[0134]

表 8. 用于双峰 HDPE 的双铬催化剂体系

实施例	催化剂	催化剂改性	时间 (min)	产量 (g)	流动指数	活性 gPE/gcat-1hr	BD	Mn	Mw	Mz	Mw/Mn	Mz/Mw	密度 g/cc
	单组分催化剂												
36	在 955 二氧化硅上的 CrOx/0.25wt %Cr; 600℃活化	2 当量 TEAL	47	166	0.6	865	0.35	17.5	393	1.76	22.4	4.5	0.9430
37	在 955 二氧化硅上的 CrOx/0.5wt %Cr; 600℃活化	1 当量 TPS 2 当量 DEALE	36	153	205.5	1,028	0.40	6.8	114	1.21	16.8	10.5	0.9623
	催化剂混合物												
38	1:1 比例来自实施例 32 和 33 的催化剂		69	163	7.1	659	0.34	8.9	292	1.56	33.0	5.3	0.9509
39	在 600℃下脱水的 955 二氧化硅上的甲硅烷基铬酸盐 (0.24wt %)	10 当量 DBALE 在催化剂上	47	155	87.0	788	0.36						0.9638

[0135] 双催化剂体系生产了具有很宽分子量分布、共聚单体以高浓度结合在分布的高分子量区域的聚乙烯。预期采用双催化剂体系制备的聚合物具有改进的 ESCR 性能以及改进

的管材性能。

[0136] 尽管已详细描述了本发明及其优点，应该理解此处可进行各种改变、代替和变更而不背离如附加的权利要求书所限定的本发明的精神和范围。此外，本发明的范围并不意指限定于说明书中所述的工艺、机器、制品、物质组合、方式、方法和步骤的具体实施方案中。因为本领域普通技术人员根据本发明的公开内容易于理解，根据本发明可利用基本上表现出与此处所述的相应的实施方案相同的作用或基本上实现与此相同的结果的目前存在或后期待研究的工艺、机器、制品、物质组合、方式、方法和步骤。因此，附加的权利要求书意指在其范围内包括上述方法、机器、制品、物质组合、方式、方法和步骤。

在二氧化硅上的Cr^{+6}氧化物

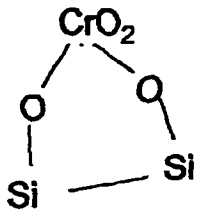

图1

在二氧化硅上的甲硅烷基铬酸盐

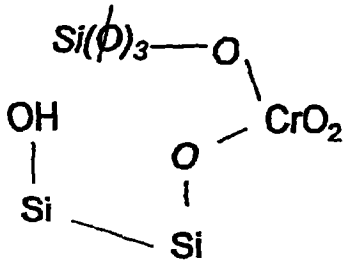

图2

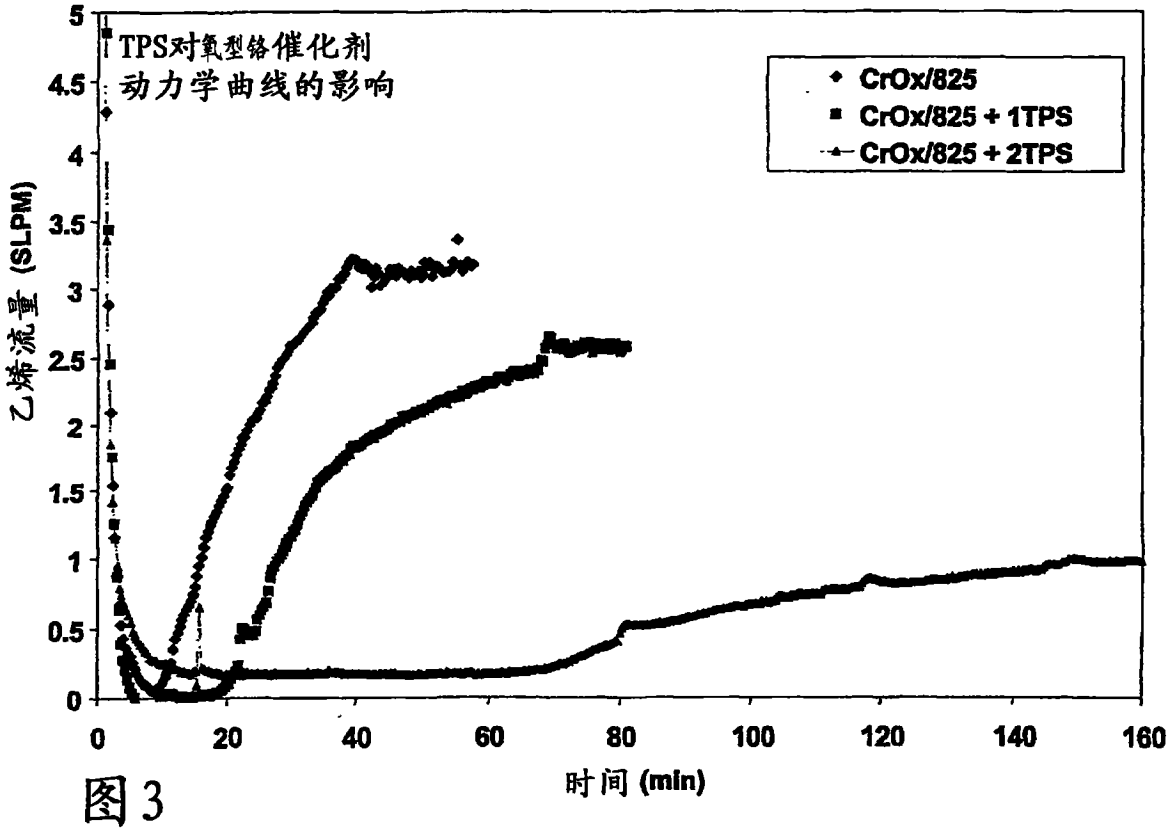

图3

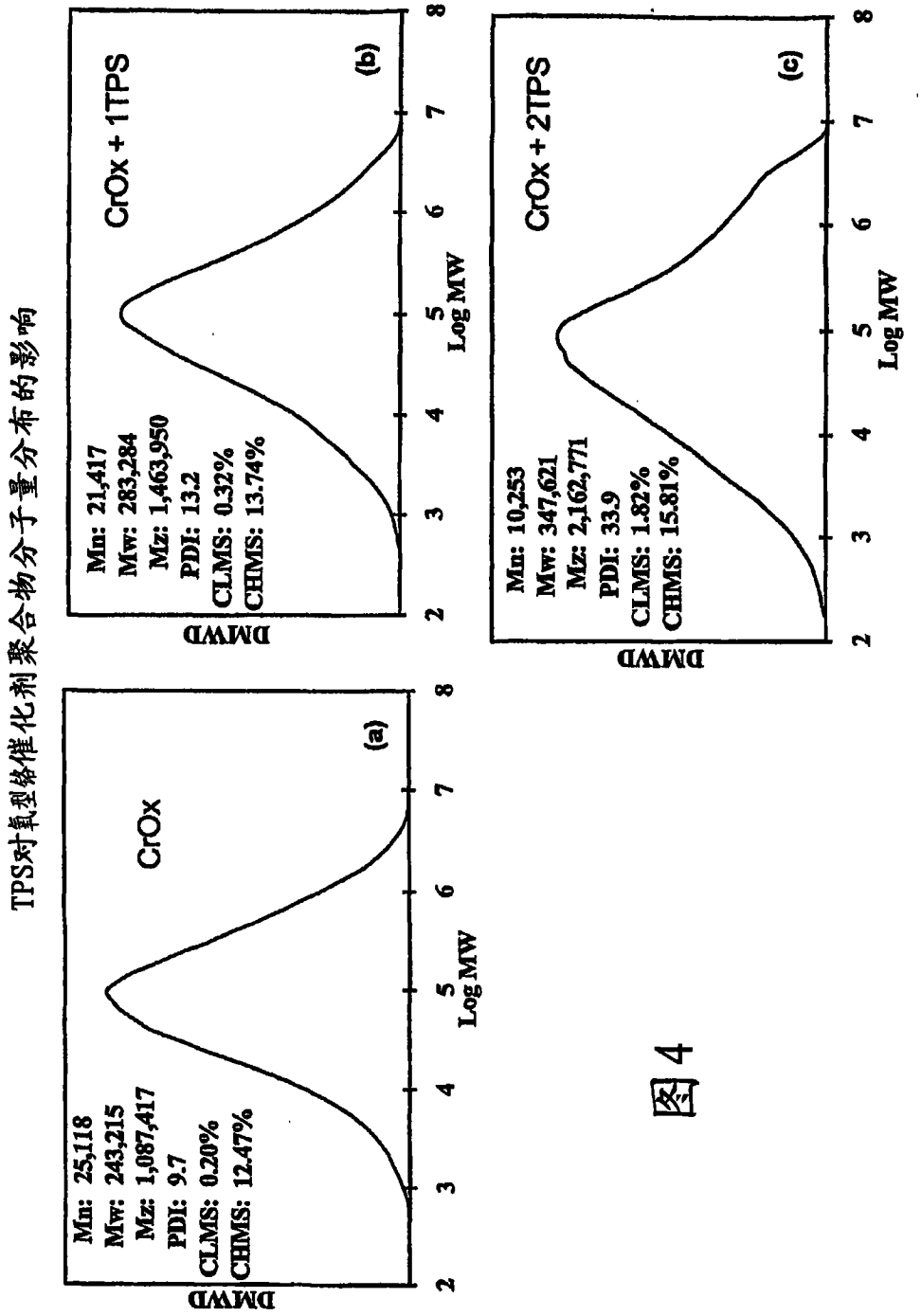
TPS对氧型铬催化剂聚合物分子量分布的影响
CrOx
Mn: 25,118
Mw: 243,215
Mz: 1,087,417
PDI: 9.7
CLMS: 0.20%
CHMS: 12.47%
(a)
CrOx + 1TPS
Mn: 21,417
Mw: 283,284
Mz: 1,463,950
PDI: 13.2
CLMS: 0.32%
CHMS: 13.74%
(b)
CrOx + 2TPS
Mn: 10,253
Mw: 347,621
Mz: 2,162,771
PDI: 33.9
CLMS: 1.82%
CHMS: 15.81%
(c)
DMWD
Log MW
2
3
4
5
6
7
8

图4

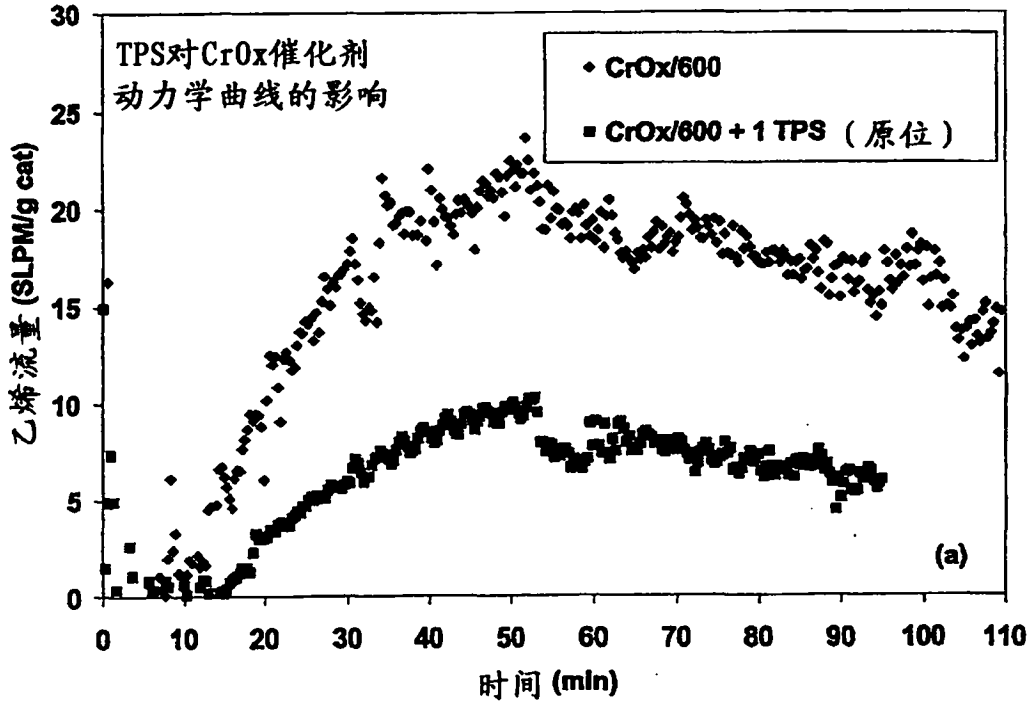
TPS对CrOx催化剂
动力学曲线的影响
CrOx/600
CrOx/600 + 1 TPS（原位）
(a)
乙烯流量 (SLPM/g cat)
时间 (min)
0
5
10
15
20
25
30
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
110

图5A

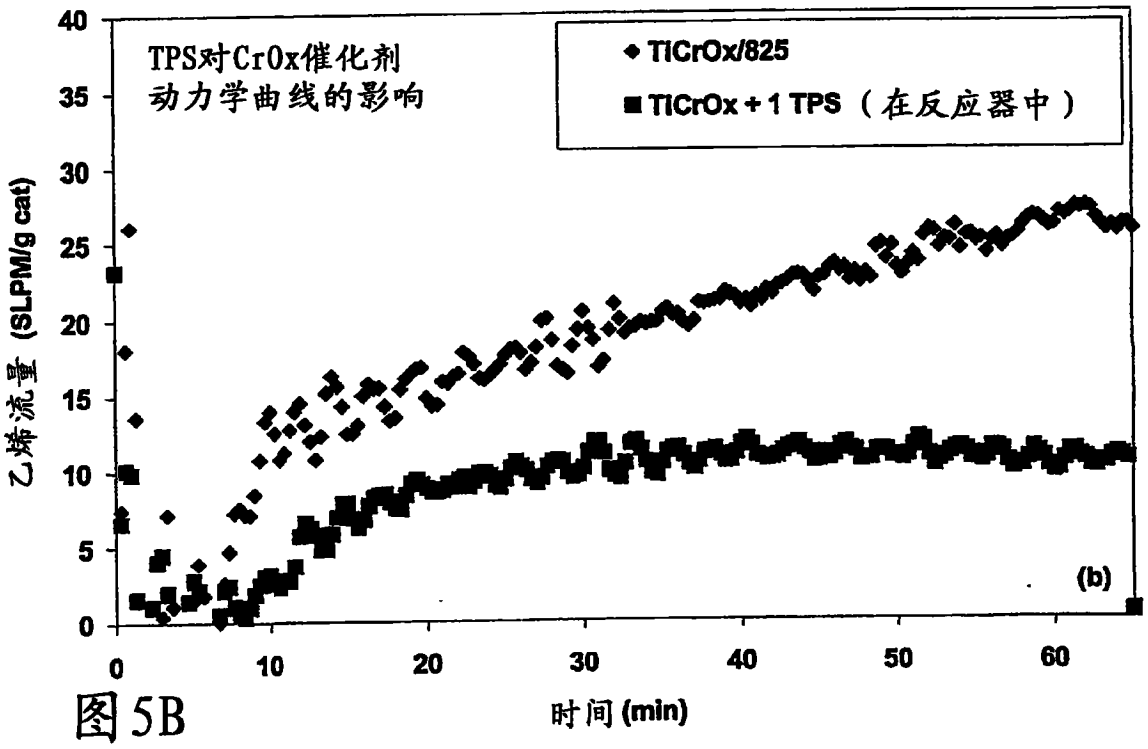
TPS对CrOx催化剂
动力学曲线的影响
◆ TiCrOx/825
■ TiCrOx + 1 TPS （在反应器中）
乙烯流量 (SLPM/g cat)
时间 (min)
(b)
0
5
10
15
20
25
30
35
40
0
10
20
30
40
50
60

图 5B

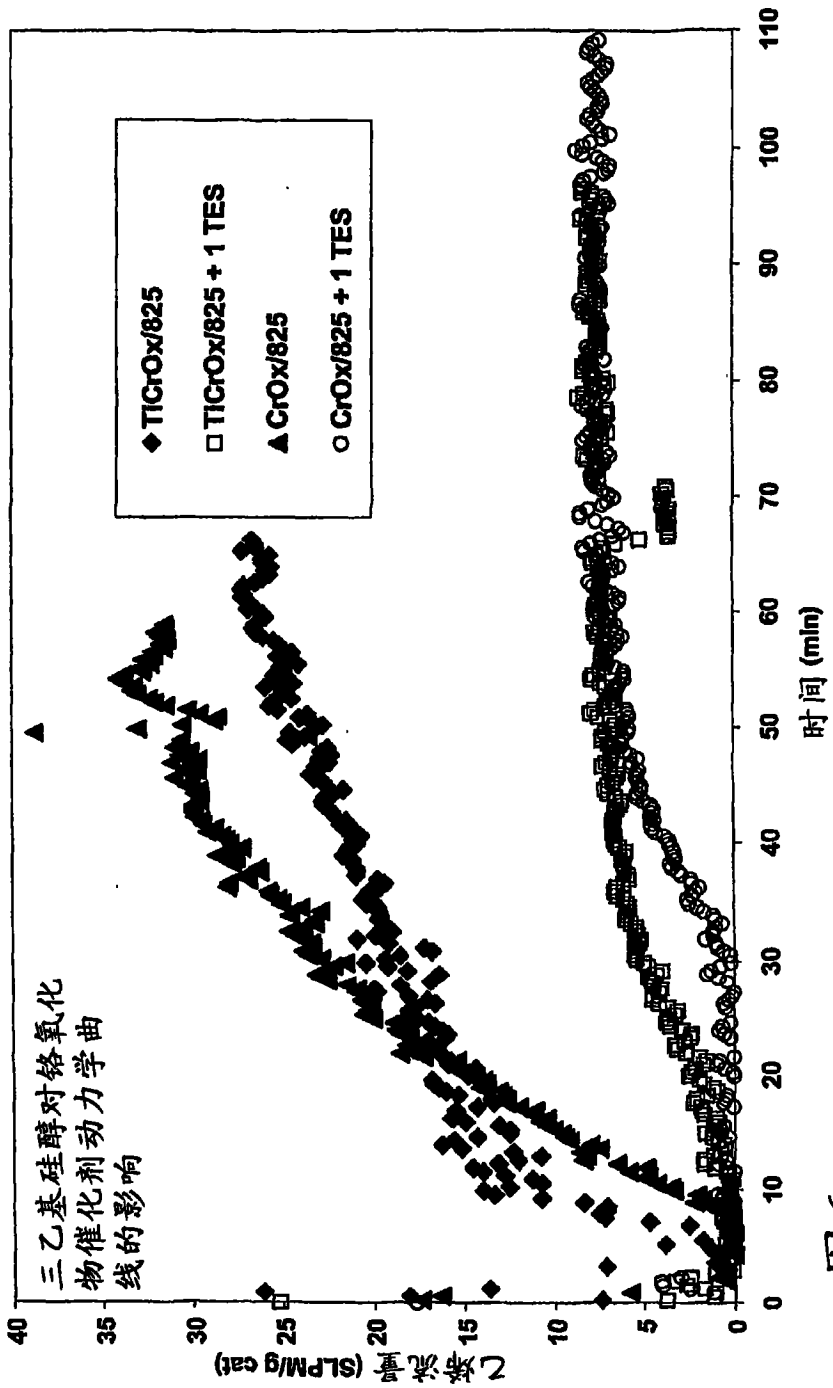
三乙基硅醇对铬氧化物催化剂动力学曲线的影响
◆TiCrOx/825
□TiCrOx/825 + 1 TES
▲CrOx/825
○CrOx/825 + 1 TES
乙烯流量 (SLPM/g cat)
时间 (min)
0
5
10
15
20
25
30
35
40
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
110

图6

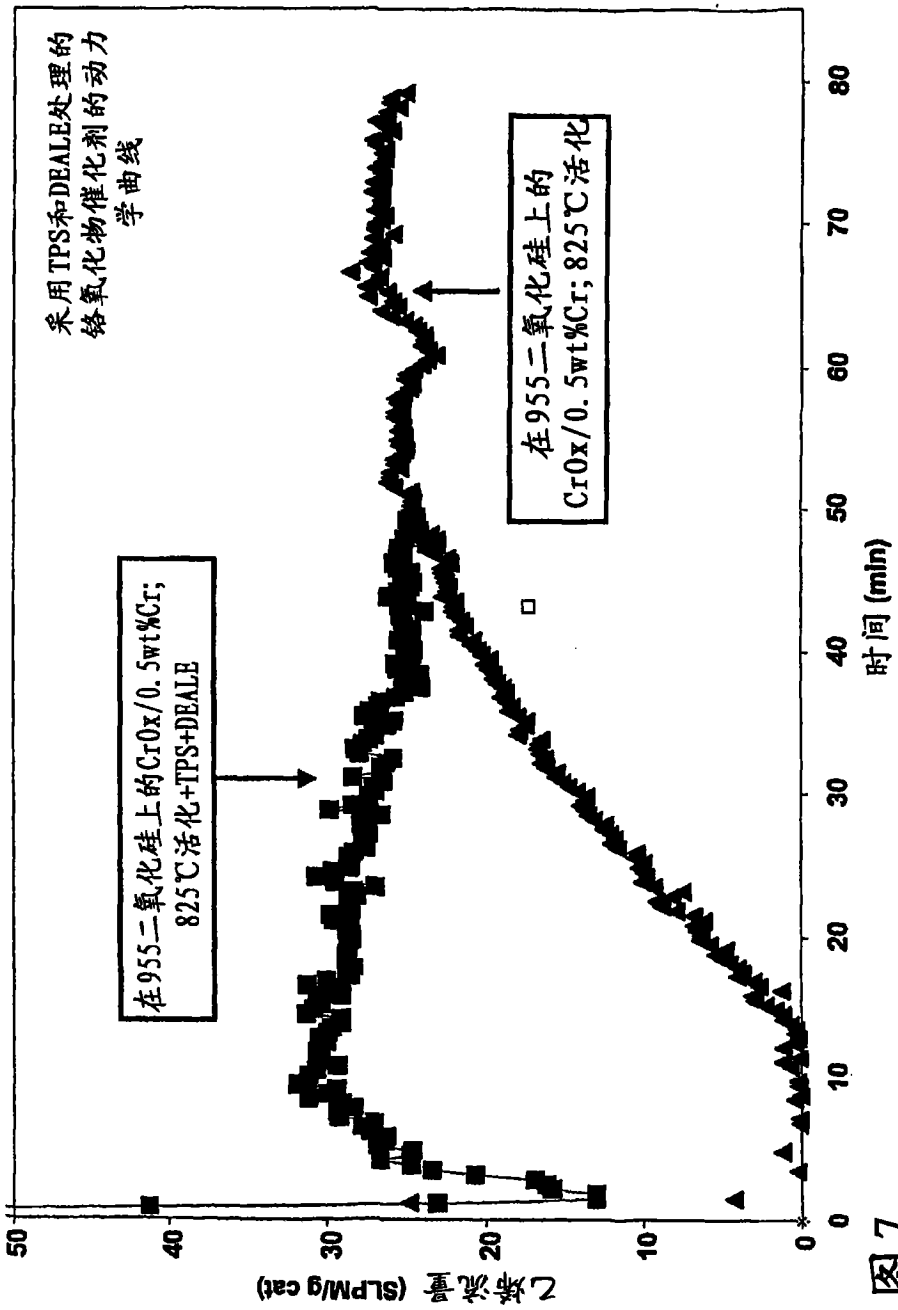
采用TPS和DEALE处理的
铬氧化物催化剂的动力
学曲线
在955二氧化硅上的CrOx/0.5wt%Cr;
825℃活化+TPS+DEALE
在955二氧化硅上的
CrOx/0.5wt%Cr; 825℃活化
乙烯流量 (SLPM/g cat)
时间 (min)
0
10
20
30
40
50
0
10
20
30
40
50
60
70
80

图 7

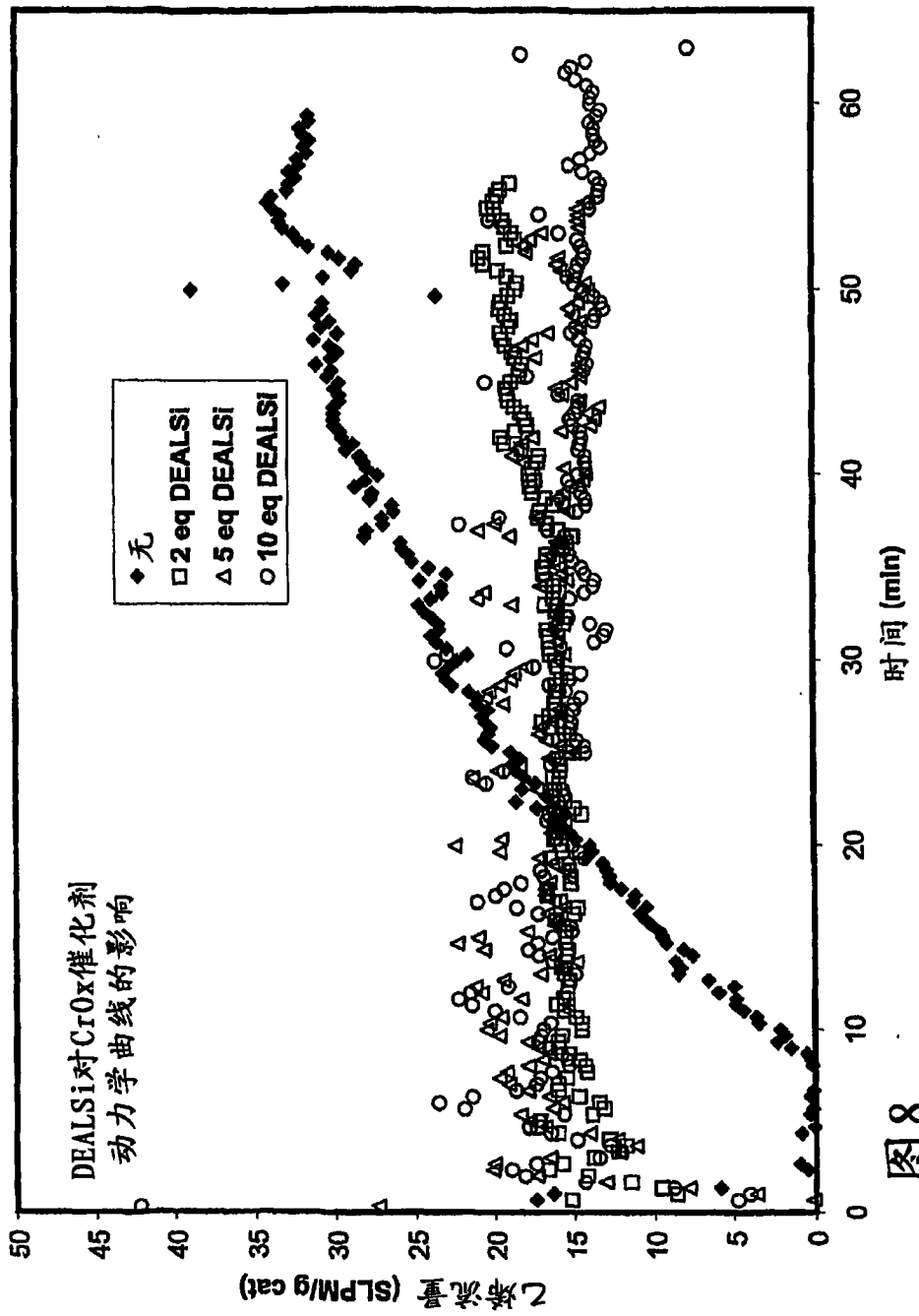
DEALSi对CrOx催化剂
动力学曲线的影响
◆无
□2 eq DEALSi
△5 eq DEALSi
○10 eq DEALSi
乙烯流量 (SLPM/g cat)
时间 (min)
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
0
10
20
30
40
50
60

图8