

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510131969.3

[51] Int. Cl.

C08F 10/02 (2006.01)

C08F 2/34 (2006.01)

C08F 4/645 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009年8月5日

[11] 授权公告号 CN 100523017C

[22] 申请日 2005.12.22

[21] 申请号 200510131969.3

[73] 专利权人 北京燕化高新催化剂有限公司

地址 102500 北京市房山区燕山迎风二里八号

[72] 发明人 张文平 张新军 石勤智 胡建东
陈东 赵青 黄庆军 张丽国
朱亚卿

[56] 参考文献

US20020120078A 1 2002.8.29

US4302565A 1981.11.24

CN1523044A 2004.8.25

CN1506384A 2004.6.23

US6136747A 2000.10.24

US6417132B1 2002.7.9

球形乙烯聚合催化剂的制备及性能. 李维贞等. 石化技术, 第11卷第2期. 2004

审查员 高志纯

[74] 专利代理机构 北京天平专利商标代理有限公司

代理人 汪洋

权利要求书2页 说明书7页

[54] 发明名称

一种用于气相乙烯聚合工艺的浆液催化剂的制备方法

[57] 摘要

本发明提供了一种用于乙烯气相聚合工艺的浆液催化剂的制备方法。该催化剂制备过程中首先对氯化镁进行改性以提高活性组份的均相性，同时采用乳化反应器高速剪切造粒成型的方法，所得的催化剂包含一种含镁钛活性固体组份、至少一种给电子体和至少一种活化剂，负载于惰性纳米级硅胶上。所得的催化剂颗粒粒度分布集中，具有较高的聚合活性，细粉含量较低，适宜于催化剂以浆液形式进料的 Unipol 气相聚合工艺。

1.一种用于气相乙烯聚合工艺的浆液催化剂的制备方法,包括以下步骤:

步骤 a.在氮气保护下,开启搅拌,依次向反应釜内加入 10~50ml 二氯甲烷、与氯化镁摩尔比为 0.01~2.0:1 的改性剂、1.2g 氯化镁,室温下反应 0.5~3 小时;

其中,改性剂为通式为 $Ti(OR)_4$ 的烷氧基钛化合物或 $C_2\sim C_8$ 的有机醇,其中 R 为 2~6 个碳原子数的烷基;

步骤 b.依次向反应釜内加入 30~70ml 四氢呋喃,0.3~0.7ml 四氯化钛,而后缓慢升温至 50~70℃,反应时间 0.5~8 小时,得到镁钛活性组分溶液;

步骤 c.将 2.0~8.0g 平均粒径 0.2~0.3 微米的惰性纳米级硅胶加入到镁钛活性组分溶液中,保持温度 50~70℃,搅拌 0.5~5 小时;

步骤 d.将上述溶液用乳化反应器进行高速剪切成型,乳化反应器末端连接一装有滤网的反应釜,转速 10000~28000rpm,保持釜温 65~85℃,得到固体催化剂组分;

步骤 e.将经干燥的固体催化剂组分与精制的白油混合,白油加入量为 2.0~4.0ml/g.固体催化剂,而后加入烷基铝化合物,用量与催化剂中四氢呋喃含量摩尔比为 0.2~2.0:1,搅拌 1~3 小时,温度 0~50℃,制得气相乙烯聚合浆液催化剂。

2.根据权利要求 1 所述的催化剂的制备方法,其中步骤 c 中所述的硅胶用量为 4.0~6.0g;反应温度 60℃,反应时间 1~3 小时。

3.根据权利要求 1 所述的催化剂的制备方法,其中步骤 c 反应时间 2 小时。

4.根据权利要求 1 所述的催化剂的制备方法,其中步骤 d 中所述乳化反应器转速为 14000~20000 rpm;温度为 70℃~80℃。

5.根据权利要求 1 所述的催化剂的制备方法,其中步骤 e 中所述的烷

基铝为三乙基铝、一氯二乙基铝、三异丁基铝、 $\text{Al}(\text{n-C}_6\text{H}_{13})_3$ 、 $\text{Al}(\text{n-C}_8\text{H}_{17})_3$ 中的一种或多种；烷基铝化合物用量与催化剂中四氢呋喃量摩尔比 0.4~1.0:1；反应时间 2 小时；反应温度 20~30℃。

一种用于气相乙烯聚合工艺的浆液催化剂的制备方法

技术领域

本发明涉及一种用于烯烃聚合工艺的浆液催化剂的制备方法，特别涉及气相乙烯聚合工艺的浆液催化剂的制备方法。

技术背景

乙烯气相聚合工艺，以 Unipol 气相流化床工艺最为典型，所用催化剂通常是以钛镁为活性组分、大颗粒硅胶为载体，并将前者负载于后者之上制得而成的，催化剂的形态完全决定于硅胶颗粒的形态，其中，以所用硅胶的粒径与催化剂的聚合性能关系最为密切。例如：US4,302,565、US4,302,565 所公开的用于气相流化床聚合工艺的催化剂。其所用硅胶的平均粒径一般为 40~150 微米。

这种催化剂制备工艺相对简单，但所用硅胶颗粒平均粒径较大，同时，为了提高钛镁催化剂活性组分在硅胶颗粒上的分散效果，达到提高聚合活性的目的，必须使用大量的硅胶。因此该类型的催化剂聚合活性相对较低，形态和粒径分布也不尽如人意，对工业装置的正常生产带来诸多不利。

发明内容

针对上述问题，为改进催化剂的最终形态和粒径分布，提高催化剂聚合活性。本发明由氯化镁出发，对催化剂合成工艺路线进行大胆的创新，首先对氯化镁进行改性，而后引入惰性纳米级硅胶，将活性组分掺混均匀，实现活性组分的高度分散，同时采用新型的催化剂颗粒成形技术，即乳化反应器高速剪切造粒成型的技术，使得催化剂活性组分的分散更为理想，所得催化剂在聚合活性、颗粒粒径分布等方面得到改进，从而提高了催化剂的整体聚合性能。

下面将详细描述根据本发明的一种可用于乙烯气相聚合工艺的浆液催化

剂制备方法。

步骤 a.在氮气保护下，开启搅拌，依次向反应釜内加入 10~50ml 二氯甲烷、与氯化镁摩尔比为 0.01~2.0:1 的改性剂、1.2g 氯化镁，室温下反应 0.5~3 小时。

其中，所述的改性剂为通式为 $Ti(OR)_4$ 的烷氧基钛化合物或 $C_2\sim C_8$ 的有机醇，其中 R 为 2~6 个碳原子数的烷基。

步骤 b. 依次向反应釜内加入 30~70ml 四氢呋喃、0.3~0.7ml 四氯化钛，而后缓慢升温至 50~70℃，优选 60℃；反应时间 0.5~8 小时，优选 1~4 小时，最优选 2 小时，得到镁钛活性组分溶液。

步骤 c 将 2.0~8.0g 惰性纳米级硅胶(Cabot Corporation TS-610, 平均粒径 0.2~0.3 微米) 加入到镁钛活性组分溶液中，优选惰性纳米级硅胶用量为 4.0~6.0g，保持温度 50~70℃，优选 60℃；搅拌 0.5~5 小时，优选 1~3 小时，最优选 2 小时。

步骤 d.将上述溶液用乳化反应器进行高速剪切成型，乳化反应器末端连接一装有滤网的反应釜，转速 10000~28000rpm，优选 14000~20000 rpm，保持釜温 65~85℃，优选 70℃~80℃，得到固体催化剂组分。

步骤 e.将经干燥的固体催化剂组分与精制的白油混合，白油加入量为 2.0~4.0ml/g.固体催化剂。而后加入烷基铝化合物，用量与催化剂中四氢呋喃含量摩尔比为 0.2~2.0:1，优选 0.4~1.0:1，搅拌 1~3 小时，优选 2 小时；反应温度 0~50℃，优选 20~30℃，制得乙烯气相聚合浆液催化剂。

其中，所述的烷基铝为三乙基铝、一氯二乙基铝、三异丁基铝、 $Al(n-C_6H_{13})_3$ 、 $Al(n-C_8H_{17})_3$ 中的一种或多种。

本发明提供的制备方法制得的可用于气相乙烯聚合工艺的浆液催化剂。它包含一种含镁钛活性固体组份、至少一种给电子体和至少一种活化剂，负载于惰性纳米级硅胶上；该催化剂制备过程中首先对氯化镁进行改性以提高活性组份的均相性，同时采用乳化反应器高速剪切造粒成型的方法，所得的催化剂颗粒粒度分布集中，具有较高的聚合活性，细粉含量较低，适宜于催化剂以浆液形式进料的 Unipol 气相聚合工艺。

本发明所得到的催化剂用于气相乙烯聚合时，因本身为浆液形式，可以直接加入到反应器中。在反应器中需另加入活化剂进行活化，以进行最终的乙烯聚合反应。选用的活化剂为烷基铝，最好为三乙基铝或三异丁基铝或二者的混合物。

下表为该法制得的催化剂聚合评价结果。从结果来看，催化剂聚合性能优异，相对于气相乙烯聚合硅胶负载型催化剂（活性一般只有 5000~8000 倍）更有明显的优势。

样品	催化剂活性 g.PE/g.cat	堆密度 g/ml	聚 乙 烯				
			粒度分布, wt%				
			>20 目	20-40	40-100	100-200	<200 目
A	27938	0.37	0.8	85.7	9.6	3.9	0
B	6725	0.31	4.3	28.1	53.6	9.8	4.2

注：浆液聚合，85℃，2.0hr， $H_2 / C_2 = 0.28MPa/0.75MPa$

A:本催化剂；B: 传统乙烯气相聚合催化剂

具体实施方式

实施例 1

（催化剂的制备）

在氮气保护下，开启搅拌，依次向反应釜内加入 30ml 二氯甲烷、0.64ml 钛酸四丁酯、1.2g 氯化镁，室温下反应 1 小时。

依次向反应釜内加入 50ml 四氢呋喃、0.5ml 四氯化钛，而后缓慢升温至 60℃，恒温反应 2 小时，得到镁钛活性组分溶液。

将 5.0g 惰性纳米级硅胶（Cabot Corporation TS-610，平均粒径 0.2~0.3 微米）加入到镁钛活性组分溶液中，保持温度 60℃，搅拌 2 小时。

将上述溶液用乳化反应器进行高速剪切成型，乳化反应器末端连接一装有滤网的反应釜，转速 17000rpm，保持釜温 73℃，得到固体催化剂组分。

得到的固体催化剂组分中 THF (重量) 12.5%, Ti (重量) 1.78%。

将经干燥的固体催化剂组分与 30ml 精制白油混合, 而后加入 12ml 浓度为 2.2mol/L 的一氯二乙基铝己烷溶液, 25℃ 搅拌 2.0 小时, 制得乙烯气相聚合浆液催化剂。

(聚合)

2L 不锈钢高压釜用氮气抽排三次, 然后向聚合釜内压入 0.5L 己烷, 加入一定浓度的三乙基铝己烷溶液。然后开启搅拌并加入一定量的催化剂, 最后加入 1L 己烷。开始升温, 并通入一定量的氢气和乙烯, 氢烯比 0.28/0.75Mpa。通过电磁阀控制乙烯的加入量, 使反应体系的总压维持恒定, 通过控温仪控制冷却水流量, 使聚合在 85℃ 下反应两小时, 然后关闭乙烯, 停止反应。降温并放掉釜内压力, 取出聚合产物并抽滤干燥。称量干燥好的产物计算催化剂活性, 以 $g \cdot PE / g \cdot cat$ 计。同时测定堆密度和粒度分布。催化剂聚合结果见表 1。

实施例 2

用与实施例 1 相同的方法制备催化剂组分, 但在制备催化剂组分时, 钛酸四丁酯改为等摩尔量的钛酸四乙酯。得到的固体催化剂组分中 THF (重量) 11.6%, Ti (重量) 1.56%。用最终浆液催化剂组分以实施例 1 相同的方法进行聚合。其聚合结果列于表 1。

实施例 3

用与实施例 1 相同的方法制备催化剂组分, 但在制备催化剂组分时, 钛酸四丁酯改为等摩尔量的正丁醇。得到的固体催化剂组分中 THF (重量) 12.6%, Ti (重量) 1.81%。用最终浆液催化剂组分以实施例 1 相同的方法进行聚合。其聚合结果列于表 1。

实施例 4

用与实施例 1 相同的方法制备催化剂组分，但在制备催化剂组分时，钛酸四丁酯的用量减半。得到的固体催化剂组分中 THF（重量）10.9%，Ti（重量）1.50%。用最终浆液催化剂组分以实施例 1 相同的方法进行聚合。其聚合结果列于表 1。

实施例 5

用与实施例 1 相同的方法制备催化剂组分，但在制备催化剂组分时，钛酸四丁酯的用量增加一倍。得到的固体催化剂组分中 THF（重量）12.9%，Ti（重量）1.83%。用最终浆液催化剂组分以实施例 1 相同的方法进行聚合。其聚合结果列于表 1。

实施例 6

用与实施例 1 相同的方法制备催化剂组分，但在制备催化剂组分时，乳化反应器转速由 17000rpm 调至 14000rpm。得到的固体催化剂组分中 THF（重量）11.4%，Ti（重量）1.52%。用最终浆液催化剂组分以实施例 1 相同的方法进行聚合。其聚合结果列于表 1。

实施例 7

用与实施例 1 相同的方法制备催化剂组分，但在制备催化剂组分时，乳化反应器转速由 17000rpm 调至 20000rpm。得到的固体催化剂组分中 THF（重量）13.0%，Ti（重量）1.84%。用最终浆液催化剂组分以实施例 1 相同的方法进行聚合。其聚合结果列于表 1。

实施例 8

用与实施例 1 相同的方法制备催化剂组分，但在制备催化剂组分时，硅胶用量由 5g 改为 4g，同时加入硅胶后搅拌时间由 2 小时改为 1 小时。得到的固体催化剂组分中 THF（重量）11.6%，Ti（重量）1.92%。用最终浆液催化

剂组分以实施例 1 相同的方法进行聚合。其聚合结果列于表 1。

实施例 9

用与实施例 1 相同的方法制备催化剂组分，但在制备最终的浆液催化剂时，烷基铝溶液由一氯二乙基铝己烷溶液改为等摩尔量的三乙基铝己烷溶液（1.0mol/L），同时反应温度由 25℃ 改为 0℃。得到的固体催化剂组分中 THF（重量）12.5%，Ti（重量）1.78%。用最终浆液催化剂组分以实施例 1 相同的方法进行聚合。其聚合结果列于表 1。

实施例 10

用与实施例 1 相同的方法制备催化剂组分，但在制备催化剂组分时，烷基铝溶液由一氯二乙基铝己烷溶液改为一氯二乙基铝和三乙基铝己烷溶液，物质的量保持不变，一氯二乙基铝和三乙基铝溶液各为一半。反应时间分别为 1 小时，顺序为一氯二乙基铝溶液在前。得到的固体催化剂组分中 THF（重量）12.5%，Ti（重量）1.78%。用最终浆液催化剂组分以实施例 1 相同的方法进行聚合。其聚合结果列于表 1。

表 1

样品	催化剂活性 g.PE/g.cat	堆密 度 g/ml	聚 乙 烯				
			粒度分布, wt%				
			>20 目	20-40	40-100	100-200	<200 目
实施例 1	27938	0.37	0.8	85.7	9.6	3.9	0
实施例 2	24330	0.33	1.3	78.7	15.2	4.7	0.1
实施例 3	26557	0.36	2.5	71.5	19.7	6.2	0.1
实施例 4	26983	0.35	1.9	81.8	10.8	5.4	0.1
实施例 5	27224	0.35	2.1	77.4	14.5	6.0	0
实施例 6	27006	0.33	5.2	77.1	13.5	4.1	0.1
实施例 7	28215	0.35	2.0	70.5	20.3	7.2	0
实施例 8	29177	0.33	2.2	65.4	23.3	9.1	0
实施例 9	26322	0.32	2.7	70.0	18.5	8.8	0
实施例 10	28391	0.35	1.1	80.5	10.4	8.0	0

注：浆液聚合，85℃，2.0hr， $H_2 / C_2 = 0.28\text{MPa}/0.75\text{MPa}$