



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 88106717.2

[51] Int.Cl.⁴
C08F 10/02

[43] 公开日 1989年3月29日

[22] 申请日 88.9.16

[30] 优先权

[32] 87.9.18 [33] US [31] 098153

[71] 申请人 菲利浦石油公司

地址 美国俄克拉荷马

[72] 发明人 伊利莎白·安娜·博格

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
代理部
代理人 孙令华

C08F 2/38 C08F 4/02

说明书页数: 10

附图页数:

[54] 发明名称 烯烃聚合的方法

[57] 摘要

烯烃聚合的方法, 该方法使用氢来控制聚合物特性。聚合物密度, 共聚单体的就地生产及聚合物短侧链可通过使用一氧化碳还原的催化剂体系来进行调节。

1. 一种聚合方法，该方法包括在聚合条件下使一种主要含乙烯的物料与下列接触：

a) 包括承载在含高二氧化钛的二氧化钛/二氧化硅共凝胶载体上的铬催化剂组分的催化剂组合物，其制备是先将该组合物在含氧环境以及足以使至少一部分低价态的铬转变成六价态的高温下进行活化，然后使活化的催化剂组合物在还原条件下与一氧化碳作用；

b) 一种选自三烷基硼化合物，二烷基铝烷氧化物，三烷基铝化合物及它们的混合物的助催化剂；

c) 其中，a) 和 b) 是在与所述乙烯接触之前预先在惰性环境中混合的。

d) 在乙烯的聚合过程中引入足够的氢，以生产密度在约 0.915 ~ 0.965 克/立方厘米的共聚产品。

2. 权利要求 1 的方法，其中聚合是在与第二个反应器串联反应器中进行的，第二个反应器使用了不同的催化剂。

3. 权利要求 1 的方法，其中所述物料主要由聚合级的纯乙烯组成。

4. 权利要求 1 的方法，其中高二氧化钛的二氧化硅/二氧化钛共凝胶载体包括约 3% ~ 32% (重) 的二氧化钛。

5. 权利要求 1 的方法，其中高二氧化钛的二氧化硅/二氧化钛共凝胶载体包括约 8% ~ 19% (重) 的二氧化钛。

6. 权利要求 1 的方法，其中活化是在空气中在约 400 ~ 900 °C 下进行的。

7. 权利要求 1 的方法，其中的二氧化碳还原是在约 300 ~ 500 °C 下进行的。

8. 权利要求 1 的方法，其中共聚物的密度为约 0.920 ~ 0.960 克/平方厘米。

9. 权利要求1的方法，其中还原的，承载的催化剂组分与所述助催化剂的烃溶液在混合容器中进行接触。

10. 权利要求1的方法，其中的助催化剂是三乙基硼。

11. 权利要求1的方法，其中的助催化剂是二乙基铝乙氧化物。

12. 权利要求1的方法，其中的助催化剂是三乙基铝化合物。

13. 权利要求1的方法，其中对共聚物进行回收。

14. 权利要求1的方法，其中的氢是电解级氢。

15. 权利要求1的方法，其中将氢加入聚合反应器，在反应器中的浓度为约0.05~5% (摩尔)(以反应器稀释剂为基准)。

16. 一种连续聚合方法，该方法包括在可以进行淤浆聚合的条件下使主要含乙烯的物料与下列进行接触：

a) 一种包括承载在含有约3%~32% (重) 二氧化钛的二氧化硅/二氧化钛共凝胶载体上的铬催化剂组分的催化剂组合物，其制备是先将该组合物在含氧环境中在约400 °~900 °C下活化约半小时至约50小时以使至少一部分低价态的铬转化为六价态的铬，然后将活化的催化剂组分在约300 °~500 °C下用一氧化碳处理足够的时间以使部分铬组分还原；

b) 以承载的铬组分的重量为基准约0.5%~10% (重) 的三乙基硼；

c) 其中a)和b)在与所述乙烯接触之前预先混合；

d) 在乙烯聚合过程中，以反应器稀释剂为基准导入约0.05%~5% (摩尔) 的氢以生产出密度为0.915~0.965克/立方厘米的共聚物。

e) 其中反应器温度维持在85 °~110 °C。

17. 一种连续聚合方法，该方法包括在能够进行淤浆聚合的条件下使主要含有乙烯的物料与下列接触：

a) 一种包括承载在含有约3%~32% (重) 二氧化钛的二氧化硅/二氧化钛共凝胶载体上的铬催化剂组分的催化剂组合物，其制备是先将该组合物在含氧环境中在约400 °~900 °C下活化约半小时至约50小时以使至

少一部分低价态的铬转化为六价态的铬，然后将活化的催化剂组分在约 300 ° ~ 500 °C 下用一氧化碳处理足够的时间以使部分铬组分还原，

b) 以承载的铬组分的重量为基准约 0.5 % ~ 10% (重) 的二乙基铝乙氧化物，

c) 其中 a) 和 b) 在与所述乙烯接触之前预先在惰性环境中混合；

d) 在乙烯聚合过程中，以反应器稀释剂为基准导入约 0.05% ~ 5 % 的氢以生产出密度为 0.915 ~ 0.965 克/立方厘米的共聚物。

e) 其中反应器温度维持在 85 ° ~ 110 °C。

烯烃聚合的方法

本发明涉及通过使用改良的，氧化硅承载的铬氧化物催化剂以及氢气而进行的诸如乙烯的单-1- 烯烃的聚合。

众所周知，诸如乙烯的单-1- 烯烃的聚合可以使用含有承载在氧化铝、氧化硅、硅酸铝、氧化钛、氧化锆、氧化镁或其它而耐热材料上的钒、铬或其它金属的催化剂体系来进行。开始，这种催化剂主要用来制备乙烯的均聚物。但是很快就发生了变化，在很多用途中，要求聚合物具有比乙烯均聚物更好的抗性能。因而，为了生产象更柔软的自由基聚合的乙烯聚合物的具有短侧链聚合物，于是使诸如丙烯、丁烯、己烯或更高的烯类与乙烯聚合以生产具体用途的树脂。但是该共聚物的生产非常昂贵。这是因为必须保持各种单体的数量一致，而且共聚单体一般要比乙烯贵。带有短侧链的线性乙烯聚合物可以纯乙烯物料用老的自由基高压法来制备，但是其聚合条件使产品变得昂贵，以至失去商业竞争力。

最好是还对聚合方法和制得的产品进行其它控制。能够降低线性乙烯聚合物的密度，以及更有效地生产及将共聚单体加入线性乙烯聚合物的方法是商业上有利的。一种在聚合物支链分布中，使支链长度降低并使支链数量增加的方法在经济上也是受欢迎的。

本发明的一个目的是提供一种制备具有由于短支链而造成的韧性的乙烯聚合物的低成本线路。

本发明的另一个目的是提供一种方法，通过该方法可以从纯乙烯得到乙烯共聚物。

本发明的再一个目的是提供一种改进的聚合方法。

本发明还有一个目的，就是提供一种控制聚合物密度的新型聚合方法。

本发明的还有一个目的，就是一种改进共聚单体的生产及（向乙烯聚合物中的）加入的方法。

本发明的另一个目的是提供一种改变烯烃分布的新型聚合方法。

本发明的另一个目的是提供一种控制聚合物短支链的新型聚合方法。

按照本发明，是使基本上是乙烯的物料在聚合条件下与包括承载在高二氧化钛的二氧化硅/二氧化钛共凝胶载体上的铬 催化剂接触。该催化剂要首先在含氧气氛中活化，此后用一氧化碳还原。并与选自三烷基硼化合物，二烷基铝的烷氧化合物、三烷基铝化合物及其混合物的助催化剂进行预接触。另外，要将氢气导入聚合反应器，并且其数量应足以使聚合产品的密度在约0.915 ~ 0.965g/cc。

催化剂

催化剂载体应该是高二氧化钛的二氧化硅/二氧化钛共凝胶载体。该载体必须包括至少约60%（重）的二氧化硅和约3 ~ 32%（重）的二氧化钛（以二氧化硅、二氧化钛及出现的任何其它耐热材料的总重量为基准）。该载体最好包括约8 ~ 19%（重）的二氧化钛。其它氧化物如氧化铝或氧化锆也可以出现在载体中。

二氧化硅/二氧化钛载体在本领域是熟知的，可按照 Dietz, U S 3,887,496 来制备，该专利的内在此并入本发明以参考。

催化剂组分必须是一种铬化合物。该铬组分可以以任何在本领域中公知的方式与二氧化硅/二氧化钛组分混合在一起，例如，可以形成二氧化硅、二氧化钛和铬组分的共沉积的三元凝胶。另外也可以将水溶性的铬化合物的水溶液加入二氧化硅/二氧化钛组分的水凝胶中。合适的铬化合物包括（但并不限于）硝酸铬、乙酸铬和三氧化铬。另外，烃溶性的铬组分如铬酸叔丁酯，二芳基铬化合物、双环戊二烯基铬Ⅱ或乙酰基丙酮酸铬的溶液可以用来浸渍由水凝胶脱水而得到的二氧化硅/二氧化钛干凝胶。

铬组分的使用数量应足以使活化后得到以铬和载体的总重为基准约0.05~5% (重),最好约0.5~2% (重)的铬。

得到的承载在高二氧化钛的二氧化硅/二氧化钛载体上的铬组分然后在含氧环境中以本领域通常使用的方式进行活化。由于经济上的原因,推荐的含氧环境为空气,最好为干燥空气。活化在约400~900℃的高温下进行约半小时至50小时,最好2~10小时。在该条件下,至少是几乎全部的处于低价状态的铬通过焙烧转变为六价状态。

将得到的焙烧承载的催化剂组分冷却,然后在其与助催化剂混合之前将该催化剂组分的六价铬至少部分转变为低价状态。还原剂必须是一氧化碳。该一氧化碳可以在约300~500℃使用,但其更经常地是在约350

~450℃下使用。在还原操作中,还原气体的分压可以是低于大气压或高于大气压不等,但最为简便,还原操作是在大约大气压下使用基本是纯的一氧化碳进行的。

还原时间可以是几分钟至几小时或更多。还原的程度可以通肉眼观察催化剂的颜色来确定。最初活化的催化剂通常为橙色,这表明六价铬的存在。在本发明中使用的还原的催化剂为兰色,表明所有的,或基本上所有的最初的六价铬已被还原成低价状态(通常是二价状态)。

空气活化的橙色催化剂的还原过程可通过脉冲滴定来准确确定。每一个脉冲加入已知量的一氧化碳,并算出总的一氧化碳用量。当还原完成时,仅存在有一氧化碳,而催化剂呈兰色。可以用氧气脉冲来滴定还原的兰色以使催化剂转变为初始的橙色。当氧化完成时,氧气会出现在放出的气体中。

还原后,将该还原的承载的催化剂组分在惰性气氛和氩气气氛中冷却至约室温,如冷至约25℃。以排除一氧化碳。在该处理后,不要使催化剂与一氧化碳或氧接触。

助催化剂

助催化剂选自三烷基硼化合物，二烷基铝烷氧化物、三烷基铝化合物、以它们的混合物。推荐有助催化剂选自三乙硼烷、二乙基铝乙氧化物、三乙基铝、及其混合物。最好的助催化剂是三乙硼烷和二乙基铝乙氧化物。

助催化剂的使用数量以进行处理的还原的承载的铬组分的重量的约0.5%~10%，且最好为1%~8%。处理后，还原的，承载的催化剂组分的兰色可变为兰绿色，但是认为铬为二价状态。如果用每千克的反应器物料所用的助催化剂的毫克数来表示助催化剂的用量的话，则助催化剂的用量为2~8。

催化剂与助催化剂的预接触

各组分的加入顺序对本发明的操作是严格的，应首先使助催化剂与包括二氧化硅，二氧化钛及铬的催化剂预先接触，然后再和单体接触。在间歇操作中，这可以先用助催化剂来处理承载的催化剂组分，然后将所得组合物加入反应器，或者可以将承载的催化剂和助催化剂依次加入反应器，然后再加入单体。但是，最好是使用预接触器。在这种方式中，可将催化剂与含有溶剂或稀释剂（最好是与后续聚合反应中相同的溶剂或稀释剂）的溶液形式的助催化剂连续或分批导入。在该预接触器中，用搅拌器来搅拌，以便得到承载的催化剂和助催化剂的自由接触。

然后，将得到的承载催化剂/助催化剂组合物引入反应器。最好是，预接触后立即将承载催化剂/助催化剂导入反应器，虽然如需要也可在用于聚合反应前将该承载催化剂/助催化剂组合物贮存在惰性环境中。

使承载催化剂和助催化剂预接触的主要目的是在聚合反应中使用基本上纯的乙烯物料来就地生成共聚单体。纯乙烯物料是指不含显著数量的其它单体的聚合级乙烯。除就地产生共聚单体外，也可以加入另外的共聚单体以便生成乙烯共聚物。但是，这会削弱由于不用单独加入共聚单体进料就能生产共聚物而产生的经济上的优点。

聚合物的特点

本发明提供了一种新的通过调节加入聚合反应器的氢气的数量来控制聚合物密度的方法。例如可以将电解氢直接加入聚合反应器中，以在反应器中产生约0.05~5%（摩尔）的氢气浓度（以反应器稀释剂例如异丁烯为基准）。反应器中的氢气浓度较好是约0.1~4%（摩尔），最好是0.2~2%（摩尔）。一般说来，更高的氢气摩尔百分比会造成低的聚合物密度。虽然聚合物的密度一般为约0.920~0.960克/立方厘米，但是，使用氢可以将聚合物在约0.915~0.965克/立方厘米之间调节。

也可以用其它方法来控制聚合物的密度。这些方法也可以和本发明配合使用。如与催化剂接触的助催化剂的数量增多将会使就地产生的共聚单体的数量增多。更多的共聚单体的生成会使聚合物密度降低，一般通过调节助催化剂的浓度可以生产出密度在约0.930~0.955克/立方厘米。另外如需要，可如上所述加入少量的共聚单体以对密度进行微调。另外，也可以控制反应器的温度来控制聚合物密度。但是，此时反应应当严密控制，因为温度的上升会使密度减少，从而使聚合物溶解于反应物溶液或反应器稀释剂中。

加入氢气不仅能控制聚合物密度，而且令人吃惊的是还能够影响游离烯烃的分布（由聚合反应器中的游离烯烃的浓度表明）。换言之，在就地生成共聚单体的聚合过程中氢气的使用可以控制生成的共聚单体的数量。生成的共聚单体主要是丁烯、己烯及辛烯。另外，还生成少量的从癸烯到至少二十碳烯的高级烯烃。一般说来，聚合反应器中的高氢气浓度可以使就地产生的共聚单体的分布范围更宽、更均匀。因而，高的氢气浓度可以使己烯与丁烯之比（ C_6^-/C_4^- ）及己烯与辛烯（ C_6^-/C_8^- ）之比变小。如果需要使共聚单体主要是己烯，应向反应器中加入较少的氢气。

除了向聚合反应器中加入氢气之外，还对与催化剂进行预接触的助催化剂进行选择以进一步控制 C_6^-/C_4^- 和 C_6^-/C_8^- 的比例。当使用二乙基铝

乙氧化物 (DEALE) 作为助催化剂时, 可产生相对于己烯浓度来说较高浓度的丁烯和辛烯。

变化预接触的助催化剂和/或改变聚合反应器中的氢的浓度可以将 C_6^-/C_4^- 的比控制在约 0.5 ~ 5 的范围内。通常 C_6^-/C_4^- 的比在约 1 ~ 4.5 的范围内。 C_6^-/C_8^- 的比可以通过反应器中氢的浓度和/或预接触的助催化剂来控制, 在约 2 ~ 5 的范围内。通常 C_6^-/C_8^- 的比在 2.2 ~ 5 范围内。

聚合反应中的氢浓度对生成的聚合物的烯烃支链分布 (由乙基与正丁基 (C_2/C_4) 短支链 (SCBs) 的百分摩尔比表示) 也有影响。低的氢浓度产生低的 C_2/C_4 摩尔百分比; 增加氢浓度可提高 C_2/C_4 摩尔百分比。另外, 高的氢浓度可提高乙烯聚合物中短侧链的总摩尔百分数以及每 10000 个主链碳原子所具有的短侧链的数目。

与 C_6^-/C_4^- 和 C_6^-/C_8^- 游离烯烃的比例的情况类似, 选择与催化剂预接触的助催化剂及在聚合反应器中加入氢气可进一步控制 C_2/C_4 的摩尔百分比, 乙烯聚合物中的 SCBs 的总摩尔百分数及乙烯聚合物中每 10000 个主链碳原子所具有的总的 SCBs 数目。当使用二乙基铝乙氧化物 (DEALE) 作为助催化剂时, 可以在乙烯聚合物中得到比使用三乙基硼时更高的上述比例、总摩尔百分数及总 SCBs。

反应条件

聚合可以本领域中公知的任何方式进行, 例如可以在气相, 溶液或淤浆条件下进行聚合, 可用搅拌反应器进行间隙操作, 或者反应可以在一个球形反应器或连续的搅拌反应器中连续进行。

推荐的聚合技术是颗粒形式或淤浆方法, 其中的温度保持在能使聚合物变成溶液的温度以下。该聚合技术在本领域是已知的并且公开在例如 Norwood, U.S. 3,248,179 中, 其内容并入本发明以供参考。

在颗粒形式方法中的推荐温度在约 185 ° ~ 230 ° F (85 ~ 110 ° C)

的范围内。淤浆工艺的两种推荐的聚合方法一种是使用 Norwood 的专利中公开类型的环形反应器。另一种是使用多个串联、并联或混联的搅拌反应器(各反应器中的条件各不相同)。例如,在串联的一系列反应器中,可以在使用本发明的催化剂的反应器之前或之后使用未进行还原步骤的铬催化剂。在另一个具体例子中,承载在主要含二氧化硅载体上传统铬氧化物可以用在与使用本发明的催化体系的反应器并联的反应器中,然后在回收聚合物前,将得到的聚合物流合并。

可以用本领域的很多已知方法来控制聚合物的分子量,例如调整温度(高温产生低分子量)及另外加入氢气以减小分子量,或者改变催化剂化合物。

实施例

下列实施例将对本发明的各个方面进行说明。每个实施例都有关于聚合条件及聚合物的数据。在环形聚合反应器中,除了试验104个,乙烯的浓度为约7~8%(重)而且104中为约8~9%(重)。所用的助催化剂为三乙基硼(TEB)或二乙基铝乙氧化物(DEALE)。

密度的测定是按照 ASTM D1505和D1928,条件C,在以15℃/小时进行冷却,且在室温下保持约40小时的压力模塑试件上进行的(以克/立方厘米表示)。高载荷熔解指数(HLMI)是在190℃及21600克重荷下按照 ASTM D1238进行的。熔解指数(MI)是在190℃和2160克重荷下根据 ASTM D1238进行测定的。

实施例1

表1 中的数据表示出聚合反应器中氢气浓度的增加所引起的聚合物的密度的增加。在试验101 中的反应器温度为约97℃，在102,103 和104 中为约93℃。在101 和102 中用的聚合催化剂体系含有约13% (重) 的 TiO_2 。在103 和104 中使用的催化剂含有约8% (重) 的 TiO_2 。

表 1

| 试验 | H (Mol%) | TEB (mg/kg) | 密度 (g/cc) | HLM I | MI | HLM I/MI |
|-----|----------|----------------|--------------|-------|------|----------|
| 101 | 0 | 13 | 0.949 | 9.3 | 0.04 | 232 |
| 102 | 1.3 | 11 | 0.945 | 20.1 | 0.16 | 126 |
| 103 | 1.0 | 4 | 0.940 | 23.0 | 0.31 | 74 |
| 104 | 1.5 | 4 | 0.937 | 21.1 | 0.28 | 75 |

使用用一氧化碳还原的催化剂体系的聚合反应器中的氢浓度对生成的聚合物的密度有直接的作用。试验101 和102 的条件基本类似但高的氢浓度会使聚合密度降低。在维持反应条件基本类似的试验103 和104 中也可观察到相同的结果。

实施例2

表 I 的数据说明了氢和助催化剂对聚合物中的游离烯烃浓度的作用。当 T E B 为助催化剂时，催化剂体系包括约8% (重) TiO_2 ，以及反应器温度为约97℃。当助催化剂为 D E A L E 时，催化剂体系包括13% (重) TiO_2 以及反应器温度为93℃。分析放出气体中的游离烯烃的重量百分数。

表 I

| 试验 | H (Mol%) | T E B (mg/kg) | D E A L E (mg/kg) | C_6^- / C_4^- | C_6^- / C_8^- | g/cc |
|-----|---------------|------------------|----------------------|-----------------|-----------------|-------|
| 201 | 0.2 | 12 | 0 | 4.17 | 4.76 | 0.942 |
| 202 | 1.0 | 4 | 0 | 1.64 | 4.35 | 0.939 |
| 203 | 1.0 | 4 | 0 | 1.75 | 4.76 | 0.940 |
| 204 | 1.5 | 2 | 0 | 1.56 | 3.85 | 0.938 |
| 205 | 1.3 | 0 | 10 | 0.74 | 2.94 | 0.931 |

该实施例表明，当向聚合反应器中加入低的氢浓度时，相对于丁烯和辛烯，可产生更多的己烯。氢对 C_6^- / C_4^- 比的作用比对 C_6^- / C_8^- 更为显著。另外，还表明，选择 D E A L E 为助催化剂可进一步降低聚合反应器中己烯的相对浓度。该实施例还表明与实施例1 相同，氢浓度的增加可降低生成聚合物的密度。

实施例3

表Ⅲ中的数据表明，向聚合反应器中加入氢构成了一个调节和控制所得共聚物的新方法。通过加入氢，可控制正- 丁基短侧链与乙基短侧链的摩尔百分比 (C_4 / C_2)，聚合物短侧链 S C B s 的总摩尔百分数，以及每 10000 个主链碳原子所具有的短侧链 S C B s 的数目。另外，预接触的助催化剂的选择是另外一个控制聚合物的手段。

在试验301 中所用的催化剂体系包括约3 % (重) 的 $Ti O_2$ ，在试验 302, 303, 304 和305 中，催化剂体系包括有约8 % (重) 的 $Ti O_2$ 。在 301, 302 和303 中，反应器温度为约97℃，在304 和305 中，反应器温度为约93℃。试验306 中，所用的催化剂体系包括约13% (重) 的 $Ti O_2$ ，且反应器温度为89℃。用 C -13 N M K 分析试样的 S C B s。

表 III

| 试验 | H Mol% | TEB mg/kg | DEALE mg/kg | C_4/C_2 | 总SCBs (Mol%) | SCBs/ 10000 主 链碳原子 | 密度 (g/cc) |
|-----|-----------|--------------|----------------|-----------|-----------------|--------------------------|--------------|
| 301 | 0.2 | 12 | 0 | 2.04 | 0.76 | 38 | 0.943 |
| 302 | 0.2 | 12 | 0 | 1.79 | 0.74 | 37 | 0.941 |
| 303 | 1.0 | 11.5 | 0 | 1.75 | 1.14 | 57 | 0.937 |
| 304 | 1.5 | 2 | 0 | 1.11 | 1.46 | 73 | 0.935 |
| 305 | 1.5 | 4 | 0 | 1.17 | 1.44 | 72 | 0.935 |
| 306 | 1.3 | 0 | 10.6 | 0.58 | 2.98 | 149 | 0.926 |

本实施例清楚地表明，聚合反应器中氢的浓度的增高可降低 C_4 和 C_2 的 SCBs 摩尔百分比，而增加聚合物 SCBs 的总摩尔百分数，以及每 10000 个主链碳所具有的 SCBs 数目。如果选 DEALE 为预先接触的助催化剂，则上述数值的变化则更为显著。本实施例同样再一次表明，氢浓度的增高会降低所得聚合物的密度。

上述实施例对本发明进行了详细说明，但本发明并不受这些说明的限制，在本发明范围内一切变化都属于本发明。