

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>7</sup>

C08F 10/02 C08F 4/658



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97104193.8

[45] 授权公告日 2003 年 1 月 8 日

[11] 授权公告号 CN 1098286C

[22] 申请日 1997.4.30 [21] 申请号 97104193.8

[73] 专利权人 中国石油化工总公司

地址 100029 北京市朝阳区惠新东街甲 6 号

共同专利权人 化学工业部北京化工研究院

[72] 发明人 刘爱南 俞金凤 关培添 刘涌水

王 熙 周淑英 孙晓林 王跃云

[56] 参考文献

CN1041952 1990. 5. 9

CN88101916 1988. 10. 26

审查员 曹宪鹏

[74] 专利代理机构 北京思创毕升专利事务所

代理人 范桂荣 于 辉

权利要求书 2 页 说明书 6 页

[54] 发明名称 一种用于乙烯聚合或共聚合的催化剂及其制法

[57] 摘要

本发明提出了一种乙烯聚合或共聚合催化剂及其制法,该催化剂由含钛的固体催化剂组分 A 和有机金属化合物 B 组成,A 组分为 a、b、c、d 四种成分接触而制得的产物,a 成分为  $Mg(OR_1)_2$  与氯化剂的反应产物、b 成分为金属烷氧基氯化物或金属烷氧基氯化物的复合物、c 成分  $Ti(OR_2)_n X_{4-n}$ 、d 成分  $Si(OR_3)_m Cl_{4-m}$ ,使用此催化剂制得的聚乙烯粉料颗粒形态好、表观密度大,聚合活性高。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种用于乙烯聚合或共聚合的催化剂, 由含钛的固体催化剂组分A和有机金属化合物B组成, 其特征在于:

A组分为由下列a、b、c、d四种成分接触而制得的产物:

a成分为 $Mg(OR_1)_2$ 与氯化剂的反应产物, 其中氯化剂为元素周期表IIA、IIIA、IVA、IVB族中的所属元素的氯化物, 氯化剂与 $Mg(OR_1)_2$ 的摩尔比为1:1~10:1,  $R_1$ 烷为烷基;

b成分为金属烷氧基氯化物或金属烷氧基氯化物的复合物, 其中金属烷氧基氯化物是由元素周期表IIA、IIIA、IVA、IVB族的金属氯化物和/或金属烷基氯化物与有机醇类反应制得, 金属氯化物/金属烷基氯化物/有机醇之摩尔比=0.0~1.0/0.0~2.0/1.0~12, 其中, 前两项不同时为零;

c成分的一般式为 $Ti(OR_2)_nX_{4-n}$ , 式中 $R_2$ -烷基, X-卤素,  $n=0\sim4$ ;

d成分的一般式为 $Si(OR_3)_mCl_{4-m}$ , 式中 $R_3$ -烷基,  $m=0\sim4$ ;

a、b、c、d各成分间的配比如下:

b成分/a成分的重量比=0.02/1.0~1.5/1.0,

c成分中Ti与a成分中Mg的摩尔比为0.3/1.0~20/1.0,

d成分中Si与a成分中Mg的摩尔比为0.05/1.0~1.0/1.0;

B组分是通式为 $R_nAlX_{3-n}$ 的烷基铝化合物, 式中R为烷基, X为卤素,  $n=1\sim3$ 。

2. 根据权利要求1所述的催化剂, 其特征在于所述的a成分中, 氯化剂为 $SiCl_4$ ,  $MeSiCl_3$ ,  $Me_2SiCl_2$ ,  $Me_3SiCl$ ,  $TiCl_4$ 中的一种或它们的混合物, Me为甲基。

3. 根据权利要求1所述的催化剂, 其特征在于所述的a成分中, 氯化剂与 $Mg(OR)_2$ 的摩尔比为2:1~6:1。

4. 根据权利要求1所述的催化剂, 其特征在于所述b成分中, 金属氯化物选自 $AlCl_3$ ,  $SiCl_4$ ,  $ZrCl_4$ 中的一种或它们的混合物。

5. 根据权利要求1所述的催化剂, 其特征在于所述的b成分中, 金属烷基氯化物选自 $AlEt_2Cl$ ,  $AlEtCl_2$ ,  $Al_2Et_3Cl_3$ 中的一种或它们的混合物。

6. 根据权利要求1所述的催化剂, 其特征在于所述的b成分中, 有机醇选自 $CH_3OH$ ,  $C_2H_5OH$ ,  $iC_3H_7OH$ ,  $BuOH$ , 2-乙基己醇中的一种或它们的混合物。

7. 根据权利要求1所述的催化剂, 其特征在于所述的b成分中金属氯化物/金属烷基氯化物/有机醇的摩尔比为1.0/0.5/3.0~1.0/1.0/6.0。

8. 根据权利要求1所述的催化剂, 其特征在于所述的c成分钛化合物是四氯化钛、四溴化钛、四碘化钛、氯代烷氧基钛中的一种。

9. 根据权利要求1所述的催化剂, 其特征在于所述的A组分中b成分/a成分的重量比为0.1/1.0~0.8/1.0。

10. 根据权利要求1所述的催化剂, 其特征在于所述的A组分中c成分中Ti与a成分中Mg的摩尔比为2.0/1.0~5.0/1.0。

11. 根据权利要求1所述的催化剂, 其特征在于所述的A组分中d成分中Si与a成分中Mg的摩尔比为0.1/1.0~0.5/1.0。

12. 根据权利要求1所述的催化剂, 其特征在于所述的组分B选用三乙基铝、三异丁基铝、一氯二乙基铝、二氯一乙基铝、倍半氯乙基铝。

13. 一种制备如权利要求1所述的催化剂的方法, 其特征在于该催化剂是由组分A与组分B接触而构成, 其中组分A是由a、b、c、d四种成分在25~85℃下反应制得的, 反应原料中, a、b、c、d各成分间的配比如下:

b成分/a成分的重量比=0.02/1.0~1.5/1.0,

c成分中Ti与a成分中Mg的摩尔比为0.3/1.0~20/1.0,

d成分中Si与a成分中Mg的摩尔比为0.05/1.0~1.0/1.0;

14. 根据权利要求13所述的催化剂的制备方法, 其特征在于催化剂的组分B中铝与组分A中钛的摩尔比为20~350。

## 一种用于乙烯聚合或共聚合的催化剂及其制法

本发明涉及烯烃聚合或共聚合的催化剂及其制法,特别涉及用于乙烯聚合或共聚合的催化剂及其制法。

聚乙烯塑料作为一种合成树脂,被广泛地应用于工农业生产和日常生活中。在塑料加工原料中,颗粒形态好、粒径分布窄、所含灰分少的聚乙烯倍受厂家的青睐。

欧洲专利EP043437公开了一种制备聚乙烯的方法,是采用一种由下述组分A和组分B构成的催化剂来使乙烯聚合的:组分A是由一种含Ti、Mg、Cl的混合物与选自四烷氧基锆、四氯化锆、四烷氧基钛的至少一种化合物以及通式为 $A1R_nX_{3-n}$  ( $0 < n < 3$ )的有机卤化铝或通式为 $Ti(OR)_mX_{4-m}$  ( $0 < m < 4$ )的含卤素钛化合物反应制得的;组分B是一种有机铝化合物。

由该专利给出的实施例可以计算出上述催化剂在不同聚合条件下使乙烯聚合的催化剂活性范围为 $138 \sim 938 \text{KgPE/gTi} \cdot \text{h}$ ,但是用这种催化剂制得的聚乙烯粉料的表观密度都不理想,均在 $0.25 \text{g/cm}^3$ 左右,最佳例中也只有 $0.29 \text{g/cm}^3$ 。

由于聚乙烯粉料的表观密度在树脂的制备和后加工中都是一个至关重要的因素,表观密度太低,增加聚合物出料时的难度,还容易造成聚合釜釜壁结垢,影响生产工艺的顺利进行;同时,聚合物的表观密度低,粉末流动性不好,会给树脂的加工处理带来很多困难。

本发明的目的在于克服上述现有技术中存在的缺陷,提出了一种乙烯聚合催化剂及其制法,该催化剂不仅具有较高的催化剂活性,而且使用此催化剂制得的聚乙烯粉料颗粒形态好、表观密度大;同时,此催化剂具有较好的氢调敏感性和共聚合活性。

本发明的乙烯聚合或共聚合催化剂由含钛的固体催化剂组分A和烷基铝化合物组分B组成:

固体催化剂组分A是由a、b、c、d四个成分接触而制得:

a成分为 $Mg(OR_1)_2$ 与氯化剂的反应产物, 其中氯化剂为元素周期表IIA、IIIA、IVA、IVB族中的所属元素的氯化物, 氯化剂与 $Mg(OR_1)_2$ 的摩尔比为1:1~10:1,  $R_1$ 烷为烷基;

b成分为金属烷氧基氯化物或金属烷氧基氯化物的复合物, 其中金属烷氧基氯化物是由元素周期表IIA、IIIA、IVA、IVB族的金属氯化物和/或金属烷基氯化物与有机醇类反应制得, 金属氯化物/金属烷基氯化物/有机醇之摩尔比=0.0~1.0/0.0~2.0/1.0~12, 其中, 前两项不同时为零;

c成分的一般式为 $Ti(OR_2)_nX_{4-n}$ , 式中 $R_2$ -烷基,  $X$ -卤素,  $n=0\sim4$ ;

d成分的一般式为 $Si(OR_3)_mCl_{4-m}$ , 式中 $R_3$ -烷基,  $m=0\sim4$ ;

制备A组分的反应原料中, a、b、c、d各成分间的配比如下:

b成分/a成分(重量比)=0.02/1.0~1.5/1.0,

c成分中Ti与a成分中Mg的摩尔比为0.3/1.0~20/1.0,

d成分中Si与a成分中Mg的摩尔比为0.05/1.0~1.0/1.0;

B组分是通式为 $R_nAlX_{3-n}$ 的烷基铝化合物, 式中R为烷基, X为卤素,  $n=1\sim3$ 。

本发明催化剂的A组分中:

a成分为 $Mg(OR_1)_2$ 与氯化剂反应所得的产物, 其中氯化剂为元素周期表IIA、IIIA、IVA、IVB族中的所属元素的氯化物,  $R_1$ 为烷基, 其具体可为 $SiCl_4$ ,  $MeSiCl_3$ ,  $Me_2SiCl_2$ ,  $Me_3SiCl$ ,  $TiCl_4$ 中的一种或它们的混合物, Me为甲基。氯化剂与 $Mg(OR_1)_2$ 的摩尔比为1:1~10:1, 较好为2:1~6:1。

由上述氯化剂与 $Mg(OR)_2$ 反应制得的a成分的X-射线衍射图上, 在 $2\theta$ 为 $50.2^\circ$ ,  $29.3\sim32.6^\circ$ 处均出现 $MgCl_2$ 的特征衍射峰, 说明原料的烷氧基镁变成了一种新的活性氯化镁, 以 $Mg(OC_2H_5)_2$ 为例, 经氯化剂处理后, 其比表面积由 $17.9m^2/g$ 增至 $128.2m^2/g$ 。

b成分中, 金属氯化物可选自 $AlCl_3$ ,  $SiCl_4$ ,  $ZrCl_4$ 中的一种或它们的混合物; 金属烷基氯化物可选自 $AlEt_2Cl$ ,  $AlEtCl_2$ ,  $Al_2Et_3Cl_3$ ; 有机醇可选自 $CH_3OH$ ,  $C_2H_5OH$ ,  $iC_3H_7OH$ ,  $BuOH$  (Bu为丁基), 2-乙基己醇中的一种或它们的混合物。金属氯化物/金属烷基氯化物/有机醇的摩尔=0.0~1.0/0.0~2.0/1.0~12, 其中, 前两项不同时为零, 较好为1.0/0.5/3.0~1.0/1.0/6.0。

b成分的作用在于提高固体催化剂的比表面积, 使催化剂颗粒变得内孔非常丰富, 呈“蜂窝”状结构, 这种颗粒孔隙结构, 有利于聚合时乙烯和 $H_2$ 向

高度分散的活性中心扩散，不仅使催化剂活性增高，而且使生成的聚合物颗粒形态好， $H_2$ 调也较容易。由此表明，b组分在催化剂形成过程中起到了促进活性和改善颗粒形态，提高聚合物表观密度的良好作用。

c成分的钛化合物是四氯化钛、四溴化钛、四碘化钛、氯代烷氧基钛等。该钛化合物是固体催化剂A组分中的主要成分，a、b成分经该钛化合物反应处理后，形成负载型Ti活性中心，在乙烯聚合时起聚合活性中心作用。

d成分的作用在于改善催化剂颗粒状态，使其在制备过程中变得松散，易于过滤、分离、干燥。d成分的加入，使聚合得到的聚乙烯粉料颗粒均匀，粒径分布窄。

组分B通常选用三乙基铝、三异丁基铝、一氯二乙基铝、二氯一乙基铝、倍半氯乙基铝等。

本发明催化剂的制备方法是将a、b、c、d四种成分在 $25 \sim 85^\circ\text{C}$ 下接触制得催化剂组分A，反应原料中，a、b、c、d各成分间的配比如下：

b成分/a成分(重量比) $=0.02/1.0 \sim 1.5/1.0$ ,

c成分中Ti与a成分中Mg的摩尔比为 $0.3/1.0 \sim 20/1.0$ ,

d成分中Si与a成分中Mg的摩尔比为 $0.05/1.0 \sim 1.0/1.0$ ;

组分A与烷基铝化合物 $R_nAlX_{3-n}$ 组分B接触构成本发明的催化剂。

在A组分的制备中b成分/a成分的重量比较好为 $0.1/1.0 \sim 0.8/1.0$ ；c成分中Ti与a成分中Mg的摩尔比较好为 $2.0/1.0 \sim 5.0/1.0$ ；d成分中Si与a成分中Mg的摩尔比较好为 $0.1/1.0 \sim 0.5/1.0$ 。

组分B中铝与组分A中钛的摩尔比为 $20 \sim 350$ 。

本发明的催化剂可以用于各种形式的烯烃聚合，如乙烯、丙烯的溶液法、淤浆法和气相法聚合；可用于连续聚合或间歇聚合；对聚合条件没有特别限制。聚合的介质可以是惰性溶剂，如丁烷、戊烷、己烷、环己烷、庚烷、苯、甲苯等。

本发明的催化剂用于乙烯聚合有下列优点：

(1) 催化剂活性非常高，以每克钛计的聚合物得率达 $1800\text{Kg}$ 以上（聚合压力 $1.0\text{MPa}$ ），所得到的聚合物中含Ti量极少（ $<1.0\text{ppm}$ ）；

(2) 聚合物颗粒形态好, 表观密度为 $0.32 \sim 0.40\text{g/cm}^3$ , (而前述现有技术中, 聚合物的表观密度在 $0.25\text{g/cm}^3$ 左右, 最佳例中也只达到 $0.29\text{g/cm}^3$ );

(3) 聚合物的粒径分布窄, 粒形类似球形, 便于后加工;

(4) 聚合氢调分子量敏感性好, 聚合物分子量可调范围宽 (MI  $0.1 \sim 500\text{g}/10\text{min}$ ), 且具有良好的乙烯与 $\alpha$ -烯烃的共聚合性能;

(5) 该催化剂的制备条件较简单, 设备、温控无特殊要求, 原料来源较易, 产品性能稳定, 便于工业上生产和使用。

下列实施例对本发明的技术进行了较为详细的描述, 但不作为对本发明的局限。实施例中的所有催化剂制备反应都是在氮气氛下进行的。

## 实例1

### 一. 含钛的固体催化剂组分A的制备

(1) a成分的制备: 在经高纯 $\text{N}_2$ 充分置换的装有搅拌器的容积为250ml的反应瓶中, 加入正癸烷40ml和 $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ 5g, 在搅拌下升温至 $85^\circ\text{C}$ , 在此温下滴加入9.7ml $\text{TiCl}_4$ , 反应15分钟, 沉降, 分离出母液, 固体物用精己烷洗涤一次后配成己烷悬浮液。固体物组成分析: Mg17.08%, C159.0%(重量百分比)。

(2) b成分的制备: 在经高纯 $\text{N}_2$ 充分置换的另一反应瓶中, 加入7g $\text{ZrCl}_4$ , 70ml己烷, 在搅拌下, 升温至 $35^\circ\text{C}$ , 滴加入含有27.8%(体积百分比) $\text{AlEt}_2\text{Cl}$ 的己烷溶液13.8ml, 在 $35^\circ\text{C}$ 下反应2小时, 随后加入无水 $\text{EtOH}$ 10.5ml, 反应1小时, 沉降分离出母液, 固体物用新鲜己烷洗涤三次, 在 $\text{N}_2$ 下干燥成干粉固体物, 得量为15.5g。固体物组成分析: Al7.45%, Zr12.3%,  $\text{OEt}$ 38.85%, C130.71%(重量百分比)。

(3) 固体催化剂的制备: 在上述(1)悬浮液中加入b成分1.0g, 在搅拌下升温至 $60^\circ\text{C}$ , 滴加入 $\text{TiCl}_4$ 9.2ml, 反应1小时, 然后滴加入 $\text{Si}(\text{OEt})_4$ 1.48ml, 反应1小时, 沉降分离出母液, 固体物用新鲜精己烷洗涤数次, 干燥后制得固体催化剂, 经测试: 比表面积 $323\text{g}/\text{cm}^2$ , 组成分析: Mg20.2%, Ti2.3%, Al1.14%, Zr1.38%,  $\text{OEt}$ 3.02%, C164.6%, Si0.39%(重量百分比)。

### 二. 乙烯聚合

容积为2升的装有搅拌器和夹套的不锈钢高压釜中, 用高纯 $\text{N}_2$ 抽排置换数次后, 改用 $\text{H}_2$ 充至常压, 加入1升己烷, 在搅拌下加入1ml含有1.0mmol $\text{AlEt}_3$ 的己烷溶液和以上制得的固体催化剂组分A, 其量以Ti计为0.14mgTi, 升温至

75℃, 通入0.18MPaH<sub>2</sub>, 随后通入乙烯0.75MPa, 温升至85℃, 连续通入乙烯, 在维持总压1.03MPa下聚合2小时, 降温, 卸压, 出料, 分离出己烷后, 聚合物进行干燥, 得270g, 催化剂活性1929KgPE/gTi, MI0.5g/10min, BD0.38g/cm<sup>3</sup>。聚合物粒径分布: 30~190目占92.0%(重量百分比), FR(MI21.6/MI2.16)=23.5。

#### 比较例

在制备固体催化剂中不加b成分, 其他同实例1, 聚合结果: 催化剂活性1356KgPE/gTi, MI0.30g/10min, BD0.31g/cm<sup>3</sup>, 聚合物粒径分布30~190目占74.0%(重量百分比)。

#### 实例2

在制备a成分中TiCl<sub>4</sub>改用7.2ml, 其他操作及聚合条件均同实例1。聚合结果: 催化剂活性1613KgPE/gTi, MI0.4g/10min, BD0.40g/cm<sup>3</sup>。

#### 实例3

在固体催化剂的制备中, b成分加入量改为0.5g, 其他条件与操作及聚合条件均同实例1, 聚合结果: 催化剂活性1760KgPE/gTi, MI0.5g/10min, BD0.37g/cm<sup>3</sup>, 聚合物粒径分布30~190目占91%(重量百分比)。

#### 实例4

在固体催化剂的制备中, b成分加入量改为3.0g, 其他操作及聚合条件均同实例1, 聚合结果: 催化剂活性1889KgPE/gTi, MI0.43g/10min, BD0.32g/cm<sup>3</sup>, 聚合物粒径分布30~190目占84.5%(重量百分比)。

#### 实例5

改变b成分, 其他同实例1。

b成分的制备: 在反应瓶中加入己烷60ml, 加入8.5ml无水EtOH, 滴加入27ml含27.8%(体积百分比)AlEt<sub>2</sub>Cl的己烷溶液, 于35℃下反应2小时后, 沉降, 分离出固体物, 用己烷洗涤后, 制得b成分固体物10.5g。

聚合结果: 催化剂活性1234KgPE/gTi, MI0.55g/10min, BD0.35g/cm<sup>3</sup>, 聚合物粒径分布30~190目占94.5%(重量百分比)。

#### 实例6

改变b成分, 其他同实例1。



b成分的制备：在反应瓶中加入6.0gAlCl<sub>3</sub>、42ml己烷，滴加入无水EtOH9ml，升温至60℃，反应3小时后，沉降，分离出固体物，用己烷洗涤，制得b成分固体物8g。

聚合结果：催化剂活性1615KgPE/gTi，MI0.29g/10min，BD0.33g/cm<sup>3</sup>，聚合物粒径分布30~190目占90.5%(重量百分比)。

#### 实例7

改变b成分，其他同实例1。

b成分的制备：在反应瓶中加入己烷45ml，无水乙醇5.9ml，在搅拌下，往瓶中滴加入17.3ml含27.8%(体积百分比)AlEt<sub>2</sub>Cl的己烷溶液，于35℃反应2小时，然后，加入2.76mlSiCl<sub>4</sub>，反应1小时，沉降，分离出固体物，用己烷洗涤，制得5.8g固体物。

聚合结果：催化剂活性1623KgPE/gTi，MI0.50g/10min，聚合物BD0.35g/cm<sup>3</sup>，粒径分布30~190目占92.6%(重量百分比)。

#### 实例8~12

采用由实例1制得的固体催化剂，聚合操作同实例1，改变聚合釜内氢气与乙烯的分压比，聚合结果列于表1。

表1.

实例	聚合釜内 氢分压 MPa	聚合釜内 乙烯分压 MPa	聚合 温度 ℃	催化 剂 活 性 KgPE/gTi	聚合物 MI g/10min	聚合物 BD g/cm <sup>3</sup>
实例~8	0.15	0.58	80	1528	0.08	0.35
~9	0.28	0.45	80	910	0.59	0.36
~10	0.44	0.29	80	340	15.12	0.37
~11	0.58	0.15	80	181	117.0	0.38
~12	0.65	0.03	80	68	510.0	/

#### 实例13

采用由实例1制得的固体催化剂及聚合条件进行乙烯与丁烯-1的共聚合，乙烯-丁烯-1混合气中丁烯-1含量为5mol%，聚合结果：催化剂活性1047KgPE/gTi，共聚合物MI0.22g/10min，聚合物密度0.9392g/cm<sup>3</sup>，聚合物支化度4.93个CH<sub>3</sub>/1000C，拉伸屈服强度20.5MPa，拉伸屈服伸长率21.6%，拉伸断裂强度41.9MPa，拉伸断裂伸长率872%，耐环境应力开裂238小时。