

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

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

C08F210/18

C08F 4/76



## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410010899.1

[43] 公开日 2005年2月23日

[11] 公开号 CN 1583810A

[22] 申请日 2004.6.3

[21] 申请号 200410010899.1

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街5625号

[72] 发明人 张学全 姜连升 万雄 李继文

曹丽辉 高巍

权利要求书2页 说明书8页

[54] 发明名称 用于生产三元乙丙橡胶钒系催化剂的制备技术

[57] 摘要

本发明属于一种用于生产三元乙丙橡胶钒系催化剂的制备技术，使用  $V_2O_5$ ， $NaVO_3$  钒矿产品为原料，以有机磷一元酸为萃取剂，脂肪酸为助萃剂，饱和烷烃为溶剂，采取错流萃取方法，获得稳定的饱和烷烃钒(IV)或钒(V)化合物溶液，直接用作 EPDM 的生产催化剂。本发明催化剂制备方法简便，条件温和，成本低，适合大规模工业制备；不涉及使用有毒、有害的氯气、有利于环境保护；所制备的催化剂饱和烃溶液高度均相稳定，对水和空气不敏感，克服了目前工业催化剂对水和空气高度敏感的缺点，便于工业使用，同时降低了储存、运输过程中的成本；所制备的催化剂具有比工业催化剂 VOC13 更高的催化活性，所得乙丙橡胶具有相近的分子链结构、单体单元序列结构和第三单体含量。

知识产权出版社出版

ISSN 1008-4274

1. 一种用于生产三元乙丙橡胶钒系催化剂的制备技术, 使用 $V_2O_5$ 或 $NaVO_3$ 钒矿产品为原料, 以有机磷一元酸为萃取剂, 7-9个碳原子的脂肪酸为助萃剂, 饱和烷烃为有机相溶剂, 采取错流萃取方法, 得到稳定的饱和烷烃钒化合物溶液, 作为催化剂用于三元乙丙橡胶的生产, 其特征在于催化剂制备工艺及反应条件如下:

1) V(V)有机磷一元酸饱和烷烃催化剂溶液的制备

① 将钒矿产品用NaOH或 $Na_2CO_3$ 水溶液溶解, 调节 $PH \geq 8$ ;

② 将上述V(V)化合物水溶液加入有机磷一元酸和脂肪酸的饱和烷烃混合溶液, 其中脂肪酸含量为总萃取剂量的5-40%摩尔百分比; 用无机酸将水相调节至 $PH=0.5-2.0$ ; 萃取过程在室温下进行, 用震荡器或搅拌器使水相和有机相充分混合, 进行批量或连续错流萃取; 最终催化剂产品V(V)有机磷一元酸络合物溶液中V(V)的浓度用 $K_2MnO_4-Fe^{2+}$ 标准溶液氧化还原滴定法确定;

2) V(IV)有机磷一元酸饱和烷烃催化剂溶液的制备

① 将钒矿产品用 $H_2SO_4$ 或HCl溶解, 并加入还原剂, 还原剂为 $NaSO_3$ 或 $H_2C_2O_4$ , 在 $90-100^\circ C$ 下搅拌45-60分钟, 获得 $VO_2SO_4$ 或 $VOCl_2$ 溶液, 滤去不溶物, 将滤液浓度调整为 $0.1-1.0 mol/L$ , PH值调整为约 $0.5-1.0$ ;

② 将含脂肪酸5-40%的有机磷一元酸和脂肪酸的饱和烷烃混合溶液加入NaOH水溶液, 混合1-2分钟, NaOH的加入量以体系PH值达到6.5-7.0为准, 加入上述制备的V(IV)原料液, 萃取过程同V(V)有机磷一元酸饱和烷烃溶液的制备, 最终催化剂产品V(IV)有机磷一元酸络合物溶液中V(IV)的浓度用 $KMnO_4-Fe^{2+}$ 标准溶液氧化-还原滴定法确定。

2. 如权利要求1所述的用于生产三元乙丙橡胶钒系催化剂的制备技术,

其特征在于萃取剂为磷酸二（2-乙基己基）酯，商品代号P204、2-乙基己基磷酸2-乙基己基酯，商品代号P507或二（2-乙基己基）磷酸，商品代号P229。

3. 如权利要求1所述的用于生产三元乙丙橡胶钒系催化剂的制备技术，其特征在于所述7-9个碳原子的助萃剂脂肪酸为庚酸、辛酸、2-乙基己酸或壬酸。

4. 如权利要求1所述的用于生产三元乙丙橡胶钒系催化剂的制备技术，其特征在于溶剂为己烷或庚烷。

5. 如权利要求1所述的用于生产三元乙丙橡胶钒系催化剂的制备技术，其特征在于钒系催化剂用于三元乙丙橡胶乙烯-丙烯-非共轭双烯烃共聚物生产，其中非共轭双烯烃是乙叉降冰片烯或双环戊二烯。

## 用于生产三元乙丙橡胶钒系催化剂的制备技术

## 技术领域

本发明属于一种用于生产乙烯-丙烯-非共轭双烯烃共聚物的钒系催化剂的制备技术。

## 背景技术

国内外乙丙橡胶生产多以钒系化合物为催化剂，这些钒化合物限定在  $VX_3$ ,  $VX_4$ ,  $VOX_3$  和  $VO(OR)_{3-n}X_n$ , X 为卤素，主要为氯原子，R 为 6-12 个碳的烷基，n 为 0-2 的整数，其中  $VOCl_3$  和  $VO(OR)_3$  是工业生产中最常用的催化剂。其主要专利为  $VCl_3$  (美国专利 US5,367,037)， $VCl_4$  (美国专利 US5,367,037, US4,078,131)， $VOCl_3$  (美国专利 US5,367,037, US4,078,131) 和  $VO(OR)_{3-n}Cl_n$  (美国专利 US3,173,903, US4,259,468)。

$VCl_3$ ,  $VCl_4$  和  $VOCl_3$  是由  $V_2O_5$  高温氯化制得，大量使用氯气不仅损害操作人员的健康，并且造成严重的环境污染。另一方面， $VCl_3$ ,  $VCl_4$  和  $VOCl_3$  易挥发、毒性大、遇空气分解、遇水爆炸，因而给储存、运输和使用带来诸多不便。

$VO(OR)_{3-n}Cl_n$  虽然较为稳定，但其是由  $VOCl_3$  和脂肪醇 (ROH) 直接反应制得，同样不能避免  $VOCl_3$  制备过程的缺点。

含钒有机磷一元酸络合物作为乙丙橡胶催化剂目前尚无报导。虽然含钒有机磷一元酸络合物本身的合成已有报导，如《Solvent Extraction Chemistry》，T. Sekine and Y. Hasegawa, Marcel Dekker INC, 1977 及《有色金属提取冶金手册-稀有高熔点金属》，冶金工业出版社，1999。但这些工作仅将萃取钒化合物作为湿法冶金和分析化学中一种分离手段，而非用于钒化合物制备目的，而且所用有机相操作容量小，钒浓度低，不具备工

业制备意义。

## 发明内容

本发明的目的是提供一种用于生产乙丙橡胶钒系催化剂的制备技术。

本发明采用 $V_2O_5$ ， $NaVO_3$ 钒矿产品或其分离过程中的中间产品为原料，有机磷一元酸为萃取剂，脂肪酸为助萃剂，饱和烷烃为有机相溶剂，采取错流萃取方法，最终获得稳定的饱和烷烃钒（IV）或钒（V）化合物溶液，直接作为乙丙橡胶生产催化剂。

本发明首先将钒化合物原料制备为水溶液，在本发明给定的条件下将钒原子以有机磷一元酸络合物的形式从水相萃取至以饱和烷烃为溶剂的有机相中，钒原子在饱和烷烃溶剂中以V(IV)或V(V)价态存在。

本发明所选用的萃取剂有机磷一元酸为磷酸二（2-乙基己基）酯（ $[C_4H_9CH(C_2H_5)CH_2O]_2P(O)OH$ ，商品代号P204），2-乙基己基磷酸2-乙基己基酯（ $[C_4H_9CH(C_2H_5)CH_2][C_4H_9CH(C_2H_5)CH_2O]P(O)OH$ ，商品代号P507）或二（2-乙基己基）磷酸（ $[C_4H_9CH(C_2H_5)CH_2]_2P(O)OH$ ，商品代号P229）。

本发明选用含5-13个碳原子的脂肪酸为助萃剂，其中以含7-9个碳原子的脂肪酸为最佳，具体是：庚酸、辛酸、2-乙基己酸或壬酸；助萃剂的作用是1）使无机相和有机相分相容易；2）获得的钒化合物饱和烷烃溶液高度稳定，避免钒化合物沉淀出现；3）所制备的钒系催化剂在乙丙橡胶生产中具有良好的聚合活性。

本发明选用饱和烷烃为溶剂，饱和烷烃为己烷或庚烷。

本发明为提高钒化合物的萃取容量，降低萃取剂单耗，采用错流萃取方法。错流萃取方法是在一次萃取获得的有机相中加入新的原料液进行第二次萃取，如此可以进行多次萃取，每次萃取所余水相返回继续使用。错流萃取方法可大幅度提高钒化合物的萃取容量，并使萃取剂的利用率达到或接近100%，从而使本催化剂制备技术更具有工业意义。

催化剂制备工艺及反应条件如下：

1) V(V)有机磷一元酸饱和烃催化剂溶液的制备

① 将钒矿产品， $V_2O_5$ ，用 NaOH 或  $Na_2CO_3$  水溶液溶解，并将形成的 V(V) 化合物水溶液调节至  $PH \geq 8$ ；

② 将上述 V(V) 化合物水溶液加入有机磷一元酸和脂肪酸的饱和烷烃混合溶液，其中脂肪酸含量为总萃取剂量的 5-40% 摩尔百分比，用无机酸将水相调节至  $PH = 0.5-2.0$ ，萃取过程在室温下进行，用震荡器或搅拌器使水相和有机相充分混合，进行批量或连续错流萃取，最终催化剂产品 V(V) 有机磷一元酸络合物溶液中 V(V) 的浓度用  $K_2MnO_4-Fe^{2+}$  标准溶液氧化还原滴定法确定。

2) V(IV)有机磷一元酸饱和烃溶液的制备

① 将  $NaVO_3$  或  $V_2O_5$  用  $H_2SO_4$  或  $HCl$  溶解，并加入还原剂，还原剂为  $NaSO_3$  或  $H_2C_2O_4$ ，在  $90-100^\circ C$  下搅拌 45-60 分钟，获得  $VO SO_4$  或  $VOCl_2$  的 V(IV) 化合物溶液。滤去不溶物，将滤液浓度调整为约  $0.1-1.0 mol/L$ ， $PH$  值调整为约  $0.5-2.0$ ，作为 V(IV) 原料液；

② 将含脂肪酸 5-40mol% 的有机磷一元酸加入 NaOH 水溶液，混合 1-2 分钟，NaOH 的加入量以体系  $PH$  值达到  $6.5-7.0$  为准，加入上述制备的 V(IV) 原料液，萃取过程同 V(V) 有机磷一元酸饱和烃溶液的制备，最终催化剂产品 V(IV) 有机磷一元酸络合物溶液中 V(IV) 的浓度用  $KMnO_4-Fe^{2+}$  标准溶液氧化-还原滴定法确定。

本发明所制备的新型钒系催化剂用于乙烯-丙烯-非共轭双烯烃共聚物 (EPDM) 的生产，其中非共轭双烯烃是乙叉降冰片烯 (ENB) 或双环戊二烯 (DCP)。

本发明的特点是：1) 采用  $V_2O_5$  等钒矿为原料，催化剂制备方法简便，制备条件温和，适合大规模工业制备；2) 不涉及使用有毒、有害的氯气，

不采用高温氯化等苛刻反应条件，降低了制备成本、有利于环境保护；3) 所制备的催化剂饱和烃溶液高度均相稳定，对水和空气不敏感，克服了目前工业催化剂对水和空气高度敏感的缺点，便于工业使用，同时降低了储存、运输过程中的成本；4) 所制备的催化剂具有比工业催化剂 $\text{VOCl}_3$ 更高的催化活性，所得乙丙橡胶具有相近的分子链结构、单体单元序列结构和第三单体含量。

### 具体实施方式

#### 实施例1

1L烧杯中加入200ml $\text{H}_2\text{O}$ ，23.3g固体NaOH搅拌使之溶解，加热近沸。另将49.5g纯度 $\geq 99\%$ 的 $\text{V}_2\text{O}_5$ 用100ml $\text{H}_2\text{O}$ 调成浆状，慢慢倒入NaOH溶液中，搅拌约20分钟。滤去少量不溶物，用1N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 水溶液将PH值调整至8.28，用 $\text{H}_2\text{O}$ 稀释至1000ml。取样，用 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 标准溶液滴定，V(V)浓度为0.533mol/L。

在20ml分液漏斗中分别加入10ml总浓度为1.034mol/L的二(2-乙基己基)磷酸(以下简称P204)和2-乙基己酸的己烷混合溶液，其中P204浓度为0.8mol/L，2-乙基己酸浓度为0.234mol/L，5ml上述制备的浓度为0.533mol/L的V(V)原料液，混合5分钟。向分液漏斗中加入3ml 1N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 水溶液，在震荡器上混合15分钟，静止分相，放出水相。有机相即为V(V)催化剂己烷溶液，经分析：V(V)浓度为0.208mol/L，萃取剂(P204和2-乙基己酸)与V(V)的摩尔比为5.0:1。

为增加萃取容量，降低萃取剂用量，采用错流萃取方式进行第二次和第三次萃取。上述有机相再加入浓度为0.533mol/L的V(V)原料液3ml，混合15分钟，静止分相，放出水相。有机相经分析：V(V)浓度为0.319mol/L，萃取剂(P204和2-乙基己酸)与V(V)的摩尔比为3.2:1。有机相中再加入浓度为0.533mol/L的V(V)原料液3ml，重复以上操作，有机相经分析：

V(V)浓度为0.428mol/L，萃取剂（P204和2-乙基己酸）与V(V)的摩尔比为2.4: 1。

在5L不锈钢聚合釜中加入3L聚合级己烷溶剂，通过夹套循环水控制聚合釜温度为40℃，并开始搅拌。向聚合釜中加入5g乙叉降冰片烯（ENB），60mmol一氯二乙基铝己烷溶液，3mmol V(V)催化剂己烷溶液，通入组成为乙烯含量35mol%，丙烯含量63mol%，氢气含量2%的乙烯、丙烯和氢气混合气，通过加压循环泵控制反应釜总压力为8kg/cm<sup>2</sup>，并保持气体组成不变。聚合30分钟后，反应釜放空至常压，加入少量乙醇终止聚合反应。聚合物溶液由釜底放出，经洗涤、干燥，得乙烯-丙烯-ENB三元乙丙橡胶(EPDM)，催化效率为1360g EPDM/g V。

聚合物经分析：丙烯含量为36.6%，碘值为11.8，以十氢萘为溶剂，135℃下测定特性粘数为1.29dl/g。

### 实施例2

3.5g固体Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>加125ml H<sub>2</sub>O加热溶解，并升温至沸。另称3.5g V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>用30mlH<sub>2</sub>O调成浆液。以下V(V)催化剂制备方法同实施例1，最后获得浓度为0.10mol/L的V(V)催化剂己烷溶液。

聚合方法同实施例1，聚合物经分析：丙烯含量为37.4%，碘值为9.5，以十氢萘为溶剂，135℃下测定特性粘数为1.29dl/g。

### 实施例3

将102.6g V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>加入100ml H<sub>2</sub>O调成浆状。另将100g草酸H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O溶于200ml热水中。

1L烧杯中加入50mlH<sub>2</sub>O，慢慢加入62ml浓硫酸，搅拌加热至沸。缓慢地交替加入V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>浆液和H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>溶液，在95℃下搅拌60分钟，滤去少量不溶物，得到VOSO<sub>4</sub>溶液。用H<sub>2</sub>O稀释至1000ml，用KMnO<sub>4</sub>-(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>标准溶液氧化-还原滴定，V(IV)浓度为1.0mol/L，PH=0.5。



在分液漏斗中加入92ml总浓度为1.205mol/L的二(2-乙基己基)磷酸(以下简称P204)和2-乙基己酸的己烷混合溶液,其中2-乙基己酸所占比例为25mol%,加入NaOH水溶液,将有机相PH调整为7.0。加入110ml上述制备的浓度为0.519mol/L的V(IV)原料液,按错流萃取方法萃取,操作方法同实施例1。最后获得V(IV)催化剂己烷溶液,经分析:V(IV)浓度为0.70mol/L,萃取剂(P204和2-乙基己酸)与V(IV)的摩尔比为2.18:1。

V(IV)催化剂聚合方法同实施例1,催化效率为2000g EPDM/g V。

聚合物经分析:丙烯含量为37.9%,碘值为10.3,以十氢萘为溶剂,135℃下测定特性粘数为1.29dl/g。

#### 实施例4

将51.3g  $V_2O_5$ 加入100ml  $H_2O$ 调成浆状。另将50g  $NaSO_3$ 溶于200ml热水中。

1L烧杯中加入180ml 1:1盐酸溶液,搅拌加热至沸。缓慢地交替加入 $V_2O_5$ 浆液和 $NaSO_3$ 溶液,在95℃下搅拌60分钟,滤去少量不溶物,得到 $VOCl_2$ 溶液。用 $H_2O$ 稀释至1000ml,用 $KMnO_4-(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ 标准溶液氧化-还原滴定,V(IV)浓度为0.519mol/L,PH=2.0。

将实施例3中溶剂己烷替换为庚烷,同时将助萃剂2-乙基己酸占总萃取剂中的比例提高至40mol%,其他操作条件和操作方法同实施例3,得V(IV)催化剂庚烷溶液。经分析:V(IV)浓度为0.72mol/L,萃取剂(P204和2-乙基己酸)与V(IV)的摩尔比为2.12:1。

V(IV)催化剂聚合方法同实施例1,催化效率为2020g EPDM/g V。

聚合物经分析:丙烯含量为35.4%,碘值为12.2,以十氢萘为溶剂,135℃下测定特性粘数为1.29dl/g。

#### 实施例5

将实施例3中的有机磷一元酸P204替换为2-乙基己基磷酸2-乙基己基酯(P507),助萃剂2-乙基己酸替换为庚酸,庚酸占总萃取剂的比例为5mol%,其

他操作条件和操作方法同实施例3，得V(IV)催化剂己烷溶液。经分析：V(IV)浓度为0.80mol/L，萃取剂（P507和庚酸）与V(IV)的摩尔比为2.32：1。

V(IV)催化剂聚合方法同实施例1，催化效率为1820g EPDM/g V。

聚合物经分析：丙烯含量为36.9%，碘值为11.8，以十氢萘为溶剂，135℃下测定特性粘数为1.29dl/g。

#### 实施例6

将实施例3中的有机磷一元酸P204替换二（2-乙基己基）磷酸（P229），助萃剂2-乙基己酸替换为辛酸，其他操作条件和操作方法同实施例3，得V(IV)催化剂己烷溶液。经分析：V(IV)浓度为0.65mol/L，萃取剂（P229和辛酸）与V(IV)的摩尔比为2.22：1。

V(IV)催化剂聚合方法同实施例1，催化效率为1910g EPDM/g V。

聚合物经分析：丙烯含量为38.7%，碘值为9.9，以十氢萘为溶剂，135℃下测定特性粘数为1.29dl/g。

#### 实施例7

将实施例3中的助萃剂2-乙基己酸替换为壬酸，其他操作条件和操作方法同实施例3，得V(IV)催化剂己烷溶液。经分析：V(IV)浓度为0.67mol/L，萃取剂（P204和壬酸）与V(IV)的摩尔比为2.17：1。

V(IV)催化剂聚合方法DCP同实施例1，催化效率为2030g EPDM/g V。

聚合物经分析：丙烯含量为40.1%，碘值为10.8，以十氢萘为溶剂，135℃下测定特性粘数为1.29dl/g。

#### 比较例1

在5L不锈钢聚合釜中加入3L聚合级己烷溶剂，通过夹套循环水控制聚合釜温度为40℃，并开始搅拌。向聚合釜中加入5g乙叉降冰片烯（ENB），60mmol一氯二乙基铝己烷溶液，3mmol  $\text{VOCl}_3$ 催化剂己烷溶液，通入组成为乙

烯含量35mol%，丙烯含量63mol%，氢气含量2%的乙烯、丙烯和氢气混合气，通过加压循环泵控制反应釜总压力为 $8\text{kg}/\text{cm}^2$ ，并保持气体组成不变。聚合30分钟后，反应釜放空至常压，加入少量乙醇终止聚合反应。聚合物溶液由釜底放出，经洗涤、干燥，得乙烯-丙烯-ENB三元乙丙橡胶(EPDM)，催化效率为 $1520\text{g EPDM}/\text{g V}$ 。

聚合物经分析：丙烯含量为34.0%，碘值为13.5，以十氢萘为溶剂， $135^\circ\text{C}$ 下测定特性粘数为 $1.29\text{dl}/\text{g}$ 。