

ICS 71.100.99

CCS G 74

备案号:

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG/T XXXXX—XXXX

铬系乙烯聚合催化剂活性试验方法

Analytical method of catalyst activity for chromium based ethylene polymerization catalyst

(报批稿)

(本稿完成日期: 2022.3)

XXXX - XX - XX 发布

XXXX - XX - XX 实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布

前 言

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国石油和化学工业联合会提出。

本文件由全国化学标准化技术委员会化工催化剂分技术委员会（SAC/TC63/SC10）归口。

本文件起草单位：中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院、中石化南京化工研究院有限公司、集萃新材料研发有限公司、广东可拓科技发展有限公司。

本文件主要起草人：王登飞、王磊、纪罗军、何书艳、高宇新、杨国兴、张瑞、陆建国、赵兴龙、郭峰、陈党、王文燕。

铬系乙烯聚合催化剂活性试验方法

警示——使用本文件的人员应有正规实验室工作的实践经验。本文件并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的要求。

1 范围

本文件规定了铬系乙烯聚合催化剂活性试验方法。
本文件适用于气相法铬系乙烯聚合催化剂。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 6379.2 测量方法与结果的准确度（正确度与精密度） 第2部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法

GB/T 6682 分析实验室用水规格和实验方法

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 方法概要

本文件采用的是乙烯淤浆聚合反应进行乙烯聚合催化剂活性试验评价。即在经过惰性气体充分置换的聚合釜中，加入溶剂、一定配比的助剂、适量的铬系催化剂、乙烯在指定的温度下聚合反应一定的时间，得到聚合物粉料，称重并计算出乙烯聚合催化剂的活性。

5 试剂或材料

5.1 除非另有说明，仅使用分析纯及以上试剂，所用水应符合 GB/T 6682 中三级水的规定。

5.2 气相乙烯：聚合级，纯度大于等于 99.6%（体积分数）。

5.3 己烷：水质量分数小于等于 5 μ g/g。

5.4 三乙基铝己烷溶液：1.0mol/L。在氮气干箱里量取 13.6mL 三乙基铝，加入到 86.4mL 的己烷中，摇匀。有效期一年。

5.5 氮气：纯度 99.999%（体积分数），水含量小于等于 5 μ g/g，氧含量小于 2 μ g/g。

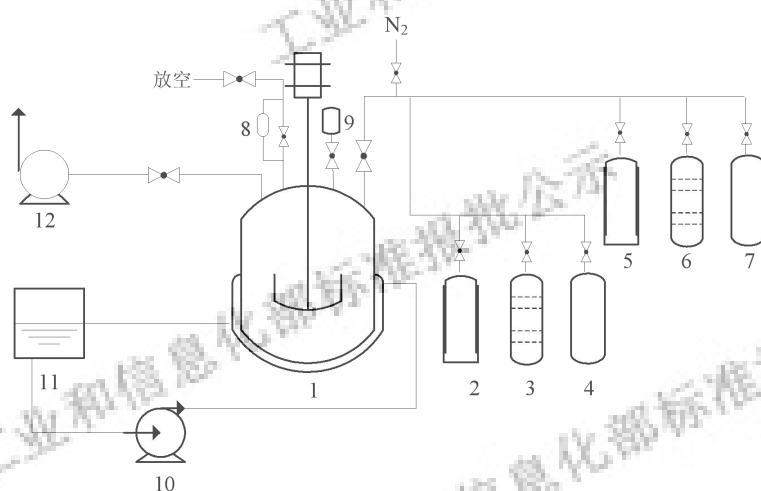
6 仪器设备

- 6.1 分析天平：感量 0.1mg。
 6.2 氮气干箱。
 6.3 注射器：2mL、5mL、10mL、50mL。

7 试验装置

7.1 流程

铬系乙烯聚合催化剂活性试验装置示意图见图 1。



标引序号说明：

- 1——聚合反应釜；
 2——计量罐（乙烯）；
 3——净化塔（乙烯）；
 4——钢瓶（乙烯）；
 5——计量罐（N₂）；
 6——净化塔（N₂）；
 7——钢瓶（N₂）；
 8——油封；
 9——加料器；
 10——水泵；
 11——水循环系统；
 12——真空泵。

图 1 铬系乙烯聚合催化剂活性试验装置示意图

7.2 主要性能

铬系乙烯聚合催化剂活性试验装置主要性能设计参数见表 1。

表 1 铬系乙烯聚合催化剂活性试验装置主要性能设计参数

项 目	性 能 参 数
聚合反应釜	不锈钢制成，密封可耐压4.0MPa，采用锚式搅拌，容积为2L，有下底阀出料口
乙烯计量罐	40L
真空泵	抽速 8L/s，极限压力 4×10^2 Pa，功率 1.1kW

8 试验步骤

8.1 试验条件

铬系乙烯聚合催化剂活性试验条件见表 2。

表 2 铬系乙烯聚合催化剂活性试验条件

项 目	指 标		
	A	B	
反应物料加入量	催化剂中铬质量分数/%	0.25±0.02	0.8~1.5
	催化剂/mg	200	100
	三乙基铝溶液/mL	2.0	
	己烷/L	1.0	
	乙烯/MPa	1.5	1.1
聚合温度/℃	85±1		
聚合时间/h	2		
搅拌转速/rpm	350±20		
注：“A”为有机铬系乙烯聚合催化剂，“B”为无机铬系乙烯聚合催化剂。			

8.2 原料及助剂的准备

8.2.1 打开乙烯计量罐加料阀门，将乙烯原料通过净化塔引入乙烯计量罐后，关闭计量罐进料阀门。

8.2.2 在氮气箱内，用 2mL 注射器量取一定量的催化剂样品，在分析天平上准确称量 (m_0)。

注：铬系乙烯聚合催化剂样品挥发度小于等于 1%，挥发度测定方法参见附录 A。

8.2.3 将己烷加入 5L 的己烷计量瓶内。

8.2.4 用注射器量取 2.0mL 三乙基铝己烷溶液。

8.3 聚合反应釜的准备

8.3.1 聚合反应釜加压、试漏，检查聚合釜的气密性。

8.3.2 开启反应釜搅拌，转速调节至 120rpm±20rpm。

8.3.3 将聚合釜升温至 70℃~75℃，用真空泵静抽不少于 2min，并用氮气充分置换反应釜不少于 5 次后，放空。反应釜压力示数为零时，关闭搅拌，备用。

8.4 催化剂和助催化剂的加入及过程控制

8.4.1 将己烷计量瓶、加料器与聚合釜加料阀连接好。

8.4.2 开启聚合釜上油封管线阀门，用氮气球胆向装有下底管的己烷计量瓶内冲入氮气，向反应釜加入己烷。

8.4.3 当己烷加入量达到 400mL 时，用注射器将 2mL 三乙基铝己烷溶液通过加料器加入反应釜，然后迅速将装有一定量催化剂己烷浆液稀释液或催化剂干粉加入反应釜，持续加入己烷至加入量为 1.0L 时，关闭进料阀和油封管线阀门。

8.4.4 搅拌转速调整至 $350\text{rpm}\pm 20\text{rpm}$ 。

8.4.5 通过调温水系统对反应釜进行升温，当聚合釜温度达到比反应设定反应温度低 5°C 时，打开乙烯进料阀门，持续加入乙烯，并保持表 2 规定的乙烯压力。

8.4.6 当反应釜温度达到设定的聚合温度时，开始计时，保持 2h。

8.5 出料

8.5.1 2h 后，通过调温水对聚合釜进行降温。

8.5.2 当聚合釜温度降至 50°C 时，调温搅拌转速至 $100\text{rpm}\pm 20\text{rpm}$ ，通过放空阀缓慢对反应釜卸压。

8.5.3 依次打开聚合釜氮气阀和下底阀，在氮气吹排下，釜底出料，聚合物浆液收集于敞口容器中，无浆液从下底阀流出时，关闭下底阀。

8.5.4 用抽滤装置对聚合物浆液进行抽滤，滤饼平铺于托盘放置于通风橱内，待溶剂完全挥发后，收集聚合物。

8.5.5 对聚合物质量进行称量 (m_1)。

9 试验数据处理

铬系乙烯聚合催化剂的活性 AC ，数值以 gPE/gCat 表示，按式 (1) 计算：

$$AC = \frac{m_1}{\frac{m_0}{1000}} = \frac{1000m_1}{m_0} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

m_1 ——聚合反应后得到的聚合物粉料质量的数值，单位为克 (g)；

m_0 ——加入催化剂的质量的数值，单位为毫克 (mg)。

计算结果保留到整数位。

10 精密度

10.1 概述

本文件的精密度是各采用 4 水平有机铬系催化剂样品和无机铬系催化剂样品，在 4 个实验室进行协同试验得到的（每个水平在每个实验室各进行 2 次重复试验），然后采用 GB/T 6379.2 计算本文件精密度。按 10.2、10.3 规定判断试验结果的可靠性（95%的置信水平）。

10.2 重复性限， r

在同一个实验室，由同一操作者使用相同设备，按相同的测试方法，并在短时间内对同一被测对象相互独立进行测试获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于表 3 中的重复性限 r 。

10.3 再现性限， R

在不同的实验室，由不同的操作者使用不同的设备，按照相同的测试方法，对同一被测对象相互独立进行测试获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于表 3 中的再现性限 R 。

表3 重复性限 (r) 与再现性限 (R)

项 目	重复性限 (r)	再现性限 (R)
有机铬催化剂样品活性/(gPE/gCat)	5	5
无机铬系催化剂样品活性/(gPE/gCat)	6	6

11 结果报告

取两次重复测定结果的算术平均值为测定结果。计算结果保留到整数位。

附录 A

(资料性)

铬系乙烯聚合铬系催化剂挥发度的测定

A.1 方法概要

在氮气保护下，铬系乙烯聚合催化剂样品在一定温度条件下，易挥发组分质量与样品质量的比值为乙烯聚合催化剂的挥发度。

A.2 试剂或材料

A.2.1 氮气：纯度99.999%（体积分数），水含量小于等于5 μ g/g，氧含量小于2 μ g/g。

A.2.2 称量瓶。

A.3 仪器设备

A.3.1 分析天平：感量0.1mg。

A.3.2 真空烘箱

A.4 测定

在氮气保护下，称取10.0g~20.0g（精确至0.0001g）样品于称量瓶中，然后在105 $^{\circ}$ C \pm 1 $^{\circ}$ C的真空烘箱内烘1h，取出后在氮气保护下冷却30min，称量。

A.5 试验数据处理

挥发物的质量分数以 ω 计，按式 A.1 计算：

$$w = \frac{m_{A1} - m_{A2}}{m_{A1}} \times 100\% \dots\dots\dots (A.1)$$

式中：

m_{A1} ——称取样品质量的数值，单位为克（g）；

m_{A2} ——干燥冷却后样品质量的数值，单位为克（g）。