



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101113182 B

(45) 授权公告日 2011.08.31

(21) 申请号 200610107651.6

CN 1539856 A, 2004.10.27, 说明书第6页第15行至第7页第1行, 第9页第21行至第10页第4行.

(22) 申请日 2006.07.28

(73) 专利权人 中国石化扬子石油化工有限公司
地址 210061 中国江苏省南京高新技术产业开发区高科一路28号

审查员 石浩

(72) 发明人 李传峰 姚小利 马忠林 王亚明
柏基业 李晓强 汪开秀 王兴仁
赵叔章

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001
代理人 孙秀武 邹雪梅

(51) Int. Cl.

C08F 4/645(2006.01)

C08F 10/00(2006.01)

(56) 对比文件

CN 1066273 A, 1992.11.18, 实施例1.

权利要求书 4 页 说明书 17 页 附图 2 页

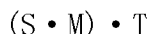
(54) 发明名称

一种催化剂组分、催化剂、其制备方法及其应用

(57) 摘要

本发明涉及一种基于含水硅胶(含水量0.5~8.0wt%)的负载型齐格勒-纳塔催化剂组分、包含该负载型齐格勒-纳塔催化剂组分的负载型齐格勒-纳塔催化剂、该催化剂组分和该催化剂的制备方法,及该负载型齐格勒-纳塔催化剂在催化烯烃的均聚以及两种或两种以上不同烯烃之间进行的共聚反应中的应用。本发明的负载型齐格勒-纳塔催化剂,其制造成本低,并且在用于催化烯烃均聚或共聚时,其动力学曲线平稳易控,催化剂的活性释放平稳,并且所生产的聚合物中细粉含量和低聚物含量低,以及聚合物粒径分布窄。

1. 一种负载型齐格勒-纳塔催化剂组分,用下式表示:



其中,S代表作为载体的含水硅胶,M代表与该含水硅胶结合的醇镁化合物,而T代表负载在由所述的S和所述的M通过结合而构成的复合载体上的作为齐格勒-纳塔催化剂活性组分的卤化钛,

其特征在于,所述的负载型齐格勒-纳塔催化剂组分是按照包含以下步骤的制备方法制造的:

(1) 使镁化合物在醇存在的条件下溶解于四氢呋喃中,以制备均匀的溶液,

(2) 向该溶液中加入含水硅胶使其发生反应,

(3) 向步骤(2)获得的固液混合物中加入烃类溶剂,使溶液中存在的所述的醇镁化合物析出到所述的含水硅胶上,然后过滤、洗涤并干燥所获得的固体物质,以制备复合载体,和

(4) 向该复合载体中加入作为齐格勒-纳塔催化剂活性组分的卤化钛,从而制得所述负载型齐格勒-纳塔催化剂组分。

2. 按照权利要求1所述的负载型齐格勒-纳塔催化剂组分,其特征在于,所述的含水硅胶的含水量为0.5~8重量%。

3. 按照权利要求2所述的负载型齐格勒-纳塔催化剂组分,其特征在于,所述的含水硅胶的含水量为2~6重量%。

4. 按照权利要求3所述的负载型齐格勒-纳塔催化剂组分,其特征在于,所述的含水硅胶的含水量为3.5~4.5重量%。

5. 按照权利要求1所述的负载型齐格勒-纳塔催化剂组分,其特征在于,所述的醇镁化合物是使镁化合物在醇存在的条件下溶解于四氢呋喃溶剂中时所形成的化合物。

6. 按照权利要求1所述的负载型齐格勒-纳塔催化剂组分,其特征在于,所述的镁化合物选自卤化镁、烷氧基卤化镁和烷氧基镁。

7. 按照权利要求6所述的负载型齐格勒-纳塔催化剂组分,其特征在于,所述的镁化合物选自卤化镁。

8. 按照权利要求7所述的负载型齐格勒-纳塔催化剂组分,其特征在于,所述的镁化合物选自氯化镁。

9. 按照权利要求1所述的负载型齐格勒-纳塔催化剂组分,其特征在于,所述的醇选自脂肪醇、环醇或芳香醇。

10. 按照权利要求9所述的负载型齐格勒-纳塔催化剂组分,其特征在于,所述的醇选自脂肪醇。

11. 按照权利要求9所述的负载型齐格勒-纳塔催化剂组分,其特征在于,所述的醇选自甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、戊醇、辛醇和异辛醇。

12. 按照权利要求9所述的负载型齐格勒-纳塔催化剂组分,其特征在于,所述的醇选自乙醇和丁醇。

13. 按照权利要求1所述的负载型齐格勒-纳塔催化剂组分,其特征在于,所述的卤化钛选自四氯化钛、三氯化钛、四溴化钛、三溴化钛和四碘化钛中的一种或多种。

14. 按照权利要求13所述的负载型齐格勒-纳塔催化剂组分,其特征在于,所述的卤化

钛选自四氯化钛。

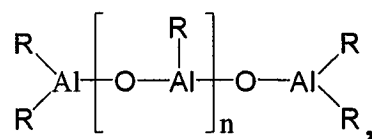
15. 按照权利要求 1 所述的负载型齐格勒-纳塔催化剂组分,其特征在于,所述的烃类溶剂选自脂肪烃或芳香烃。

16. 按照权利要求 15 所述的负载型齐格勒-纳塔催化剂组分,其特征在于,所述的烃类溶剂选自正戊烷、异戊烷、己烷和癸烷。

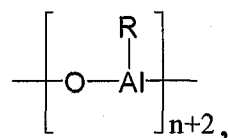
17. 按照权利要求 16 所述的负载型齐格勒-纳塔催化剂组分,其特征在于,所述的烃类溶剂选自正戊烷和己烷。

18. 一种负载型齐格勒-纳塔催化剂,其特征在于,该催化剂由按照权利要求 1-17 任一项所述的负载型齐格勒-纳塔催化剂组分作为主催化剂,烷基铝氧烷或烷基铝作为助催化剂而构成。

19. 按照权利要求 18 所述的负载型齐格勒-纳塔催化剂,其特征在于,所述的烷基铝氧烷选自式 (I) 的线型烷基铝氧烷:



和式 (II) 的环状型烷基铝氧烷:



在式 (I) 和 (II) 中,基团 R 相同或不同,选自 C_1-C_8 烷基, n 为 1-50 的整数。

20. 按照权利要求 19 所述的负载型齐格勒-纳塔催化剂,其特征在于,在式 (I) 和 (II) 中,所述的 R 基团是相同的,且选自甲基、乙基或异丁基, n 为 10 ~ 30 的整数。

21. 按照权利要求 20 所述的负载型齐格勒-纳塔催化剂,其特征在于,所述的 R 基团是甲基。

22. 按照权利要求 18 所述的负载型齐格勒-纳塔催化剂,其特征在于,所述的烷基铝选自下式 (III) 的化合物:



式 (III) 中,每个基团 R 相同或不同,选自 C_1-C_8 烷基。

23. 按照权利要求 22 所述的负载型齐格勒-纳塔催化剂,其特征在于,所述的烷基铝选自三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝、三丙基铝、三丁基铝、三异丙基铝、三仲丁基铝、三环戊基铝、三正戊基铝、三异戊基铝、三己基铝、乙基二甲基铝和甲基二乙基铝。

24. 一种负载型齐格勒-纳塔催化剂组分的制备方法,它是按照权利要求 1-17 任一项所述的负载型齐格勒-纳塔催化剂组分的制备方法,其特征在于,包含以下步骤:

(1) 使镁化合物在醇存在的条件下溶解于四氢呋喃中,以制备均匀的溶液,

(2) 向该溶液中加入含水硅胶使其发生反应,

(3) 向步骤 (2) 获得的固液混合物中加入烃类溶剂,使溶液中存在的所述的醇镁化合物析出到所述的含水硅胶上,然后过滤、洗涤并干燥所获得的固体物质,以制备复合载体,和

(4) 向该复合载体中加入作为齐格勒-纳塔催化剂活性组分的卤化钛,从而制得所述

负载型齐格勒-纳塔催化剂组分。

25. 按照权利要求 24 所述的制备方法,其特征在于,在所述的步骤(1)中,按镁元素与醇羟基的摩尔数为计,所述的镁化合物与所述的醇的摩尔比为 1 : 1 ~ 20。

26. 按照权利要求 25 所述的制备方法,其特征在于,所述的镁化合物与所述的醇的摩尔比为 1 : 2 ~ 6。

27. 按照权利要求 24 所述的制备方法,其特征在于,在步骤(2)中,所述的含水硅胶与所述的镁化合物的配比按质量计为 1 : 0.2 ~ 4。

28. 按照权利要求 27 所述的制备方法,其特征在于,所述的含水硅胶与所述的镁化合物的配比按质量计为 1 : 0.5 ~ 1。

29. 按照权利要求 24 所述的制备方法,其特征在于,所述的烃类溶剂选自脂肪烃或芳香烃。

30. 按照权利要求 29 所述的制备方法,其特征在于,所述的烃类溶剂选自正戊烷、异戊烷、己烷和癸烷。

31. 按照权利要求 30 所述的制备方法,其特征在于,所述的烃类溶剂选自正戊烷和己烷。

32. 按照权利要求 24 所述的制备方法,其特征在于,在所述的步骤(4)中,按镁元素与钛元素的摩尔数为计,所述的复合载体与所述的卤化钛的配比为 1 : 0.4 ~ 4。

33. 按照权利要求 32 所述的制备方法,其特征在于,所述的复合载体与所述的卤化钛的配比为 1 : 0.5 ~ 1.5。

34. 一种负载型齐格勒-纳塔催化剂的制备方法,它是按照权利要求 18-23 任一项所述的负载型齐格勒-纳塔催化剂的制备方法,其特征在于,包含以下步骤:

以按照权利要求 1-17 任一项所述的负载型齐格勒-纳塔催化剂组分作为主催化剂,在其中加入所述的烷基铝氧烷或烷基铝作为助催化剂,由此制得该负载型齐格勒-纳塔催化剂。

35. 按照权利要求 34 所述的制备方法,其特征在于,以所述的助催化剂中的铝元素与所述的主催化剂中的钛元素的摩尔数为计,所述的主催化剂与所述的助催化剂的配比为 20 ~ 1000。

36. 按照权利要求 35 所述的制备方法,其特征在于,所述的主催化剂与所述的助催化剂的配比为 30 ~ 500。

37. 按照权利要求 36 所述的制备方法,其特征在于,所述的主催化剂与所述的助催化剂的配比为 50 ~ 200。

38. 一种烯烃的催化均聚或共聚方法,其特征在于,包括以下步骤:

以按照权利要求 18-23 任一项所述的负载型齐格勒-纳塔催化剂,或者按照权利要求 34-37 任一项所述的制备方法制备的负载型齐格勒-纳塔催化剂作为催化剂,进行所述的烯烃的均聚或共聚。

39. 按照权利要求 38 所述的烯烃的催化均聚或共聚方法,其特征在于,所述的烯烃选自 C₂ ~ C₁₀ 烯烃、双烯烃和环烯烃。

40. 按照权利要求 39 所述的烯烃的催化均聚或共聚方法,其特征在于,所述的烯烃选自乙烯、丙烯、1-丁烯、1-己烯、1-庚烯、4-甲基-1-戊烯、1-辛烯、1-癸烯、1-环戊烯、降冰

片烯、降冰片二烯、苯乙烯、1,4-丁二烯、2,5-戊二烯、1,6-己二烯和1,7-辛二烯。

41. 按照权利要求 38 所述的烯烃的催化均聚或共聚方法,其特征在于,所述的均聚或共聚按照淤浆法进行。

一种催化剂组分、催化剂、其制备方法及其应用

技术领域

[0001] 本发明关于一种基于含水硅胶的负载型齐格勒-纳塔催化剂组分、包含该负载型齐格勒-纳塔催化剂组分的负载型齐格勒-纳塔催化剂、该催化剂组分和该催化剂的制备方法,及该负载型齐格勒-纳塔催化剂在催化烯烃的均聚以及两种或两种以上不同烯烃之间进行的共聚反应中的应用。

背景技术

[0002] 乙烯均聚合与共聚合生产聚乙烯树脂时所用的烯烃聚合催化剂的种类主要包括齐格勒-纳塔型催化剂、单中心催化剂,或是两者的复合催化剂。其中单中心催化剂还包括茂金属催化剂、非茂金属催化剂和后过渡金属催化剂等。

[0003] 齐格勒-纳塔型聚合催化剂基本上是由过渡金属(如钛或钒)的卤化物与作为助催化剂的金属氢化物和/或金属烷基化物(通常是有机铝化合物)形成的配合物,而负载型齐格勒-纳塔催化剂一般由负载在与烷基铝助催化剂配合的镁化合物上的钛卤化物构成。最为常用的是采用氯化镁或碱式氯化镁作为载体,用于淤浆或气相聚合时,也有时采用硅胶和氯化镁所形成的复合载体作为载体。

[0004] 高效负载型齐格勒-纳塔催化剂已广泛应用于乙烯、丙烯的均聚合以及它们与其它 α -烯烃的共聚合中。在已公开的专利技术中,高效负载型齐格勒-纳塔催化剂通常以氯化镁作为单一载体,为了提高催化活性,首先采取不同的物理或化学方法制备氯化镁载体,然后负载上过渡金属化合物和给电子体化合物而形成催化剂活性中心。现已公开的许多专利中,将氯化镁负载在硅胶等多孔无机氧化物载体上,然后再用卤钛化合物和给电子体化合物处理,最终得到烯烃聚合催化剂。

[0005] 以钛化合物和镁化合物为催化成分,以给电子体溶剂为配位体,以铝化合物为活化成分,并且以硅胶为载体的负载型齐格勒-纳塔催化剂,其制备一般包括四个步骤:(1)含镁-钛基催化剂组分的溶液的制备;(2)硅胶浸渍载体的制备;(3)催化剂前体的制备;(4)预活化催化剂的制备。其中含钛-镁基催化剂组分的溶液是将氯化铝钛($3\text{TiCl}_3 \cdot \text{AlCl}_3$)和 MgCl_2 溶解于四氢呋喃等醚类溶剂中,然后过滤除去不溶物而制得的。但其用于催化烯烃均聚合或共聚合时往往容易发生破碎现象,产生的细粉量较多,将会影响聚合装置的稳定运行,而且共聚合时低聚物含量较高,给聚合物的后续处理带来许多问题,容易堵管。

[0006] 当此类催化剂用于气相流化床聚合工艺时,为保证催化剂颗粒的形态和粒度分布更适合于流化状态的操作,通常是将上述的催化剂组份负载于硅胶上。如US4302565, US4379759和CN1064870A所公开的用于气相流化床反应的催化剂,是将由钛化合物、镁化合物和给电子体化合物制备的母体组分浸渍在硅胶等载体物质上,再用活性化合物处理浸渍过母体组分的载体而制备。但是这种方法很难控制催化剂有效组分在催化剂载体上的均匀分布,催化剂制备过程的重复稳定性较差,因此催化效率和所得聚合物的颗粒形态和粒度分布不令人满意。

[0007] 美国专利 US5290745 公布的催化剂组成为 $\text{MgCl}_2 \cdot \text{TiCl}_3 \cdot (\text{THF})_{4.5} \cdot n\text{SiO}_2$ 。其是以经高温脱水和表面处理 10 ~ 80 微米的硅胶作为载体,将主催化剂 TiCl_3 ,助催化剂 MgCl_2 ,给电子体四氢呋喃配置成母液负载于该硅胶载体上,制得的母体用一氯二乙基铝 (DC) 还原后,再用 TnHAl 处理,以脱除稀释剂。

[0008] 专利 CN 1145530 公布了用于乙烯均聚合或共聚合的负载型齐格勒 - 纳塔催化剂的制备过程。其是通过在烃类浆液中使带表面羟基的硅胶与二烷基镁化合物反应,使产物与四氯化碳反应,再使所得产物与四氯化钛反应,然后使用该产物与二甲基氯化铝反应来制备用于均聚合或共聚的催化剂。

[0009] 专利 CN1216081C 公开了一类乙烯均聚合与共聚用钛 - 镁系催化剂的制备方法,包括以下四个步骤:(1) 含钛 - 镁基催化组分溶液的制备;(2) 硅胶浸渍载体的制备;(3) 催化剂前体的制备;(4) 预活化催化剂的制备。在醚类溶剂中用金属铝或铝镁合金为主还原剂,以金属镁为辅助还原剂,使 TiCl_4 基本上完全还原成 $3\text{TiCl}_3 \cdot \text{AlCl}_3$ 和少量 TiCl_3 ,加入 MgCl_2 溶剂得到 Ti-Mg 基催化剂组分溶液,以碘作还原促进剂,用于气相聚合,活性可以提高到 4 ~ 8 千倍。

[0010] 专利 CN1218971C 提供了一种复合载体及采用该复合载体得到的催化剂组份,所述复合载体是将卤化镁与一种或多种给电子体化合物接触形成溶液,然后与平均粒度小于 30 微米的无水硅胶混合,经喷雾干燥而制得的球型颗粒,该复合载体再与 $\text{Ti}(\text{OR})_{4-m}\text{X}_m$ (R 为烷基, X 为卤素) 反应而制造催化剂,其特别适合用于丙烯聚合。

[0011] 英国专利 GB2028347 给出一种制备载在多孔无机氧化物载体上的催化剂组分的方法,即用 MgCl_2 溶液浸渍硅胶载体,之后使溶剂蒸发,得到的固体产物再与过渡金属化合物特别是钛化合物反应。

[0012] 许多专利都描述过通过浸渍法制备复合载体型催化剂的技术,如 US5559071、US5625015、W094/14855、W094/14856、W095/11263、W0/15216、W095/12622、W096/16903、W096/05236、W097/23518、W098/01481、W099/46306、W000/22011、W000/40623、W000/05277、EP0295312C 等,这些专利所采用的硅胶平均粒度为 50 微米,限制了活性组分的负载量,使最终催化剂的活性不高。

[0013] 专利 CN1181105C 公开了一种适用于乙烯均聚合或共聚合的高活性硅胶负载型催化剂组分及催化剂,该催化剂组分是将钛化合物、镁化合物和给电子体的反应产物负载在具有较大比表面积的硅胶上而制备的,另外还可以加入卤化物改进剂,其尤其适用于乙烯的气相流化床聚合。

[0014] 上述所列举的负载型齐格勒 - 纳塔烯烃聚合催化剂均要求载体经过热活化处理以除去载体中所含的水分,或者要求载体原料本身不含水。在另外一些技术文献中,载体中所含的水分有时也通过化学活化处理载体的方式除去。之所以必须除去载体中所含的水分,是因为本领域中普遍认为,水的存在对于所制备的负载型齐格勒 - 纳塔催化剂的活性而言是不利的。因此,通过热活化或化学活化处理载体,以除去其中存在的水分,已成为本领域在使用可能含水的载体制备这类负载型齐格勒 - 纳塔催化剂时常规采用的必要步骤。

[0015] 由于载体的热活化和化学活化过程均需要专门的设备,而且,载体的化学活化还需要使用昂贵的化学活化剂,另外,由于增加了载体活化步骤,催化剂的制备方法就会变得繁杂,因此,这样会大大增加这类负载型齐格勒 - 纳塔催化剂的制造成本。再者,采用这种

经过活化的载体制备的负载型齐格勒-纳塔催化剂在用于乙烯聚合时,其动力学曲线为衰减性,不利于工业生产时的热量传递或控制。

[0016] 而且,采用硅胶和氯化镁复合载体所制备的齐格勒-纳塔催化剂中氯化镁存在形式影响到最终聚合物中的细粉含量和低聚物含量,以及聚合物粒径分布,这对于工业生产中聚合物和溶剂的分离产生限制,过多的细粉含量和低聚物含量,以及较宽的聚合物粒径分布将会导致离心分离设备的堵塞而不得不进行非计划停车。

[0017] 因此,迫切希望开发一种负载型齐格勒-纳塔催化剂,其制造成本低,并且在用于催化烯烃均聚或共聚时,其动力学曲线平稳易控,催化剂的活性释放平稳,并且所生产的聚合物中细粉含量和低聚物含量低,以及聚合物粒径分布窄。

发明内容

[0018] 为此,本发明就是为了克服现有技术中的存在这些问题而进行的,其目的是在现有技术的基础上提供一种基于含水硅胶的负载型齐格勒-纳塔催化剂,其制造成本低,并且在用于催化烯烃均聚或共聚时,其动力学曲线平稳易控,催化剂的活性释放平稳,并且所生产的聚合物中细粉含量和低聚物含量低,以及聚合物粒径分布窄。

[0019] 本发明人经过刻苦的研究意外地发现,通过使作为载体的硅胶的含水量处于一定的范围内,而非按照现有技术那样尽可能除去其中所含的全部水分,并使用该特定含水量的硅胶来制备负载型齐格勒-纳塔催化剂,就可以实现上述目的,由此完成了本发明。

[0020] 也就是说,本发明在第一方面涉及一种负载型齐格勒-纳塔催化剂组分,其特征在于,该催化剂组分可以用如下通式表示:

[0021]
$$(S \cdot M) \cdot T$$

[0022] 其中,S代表作为载体的含水硅胶,M代表与该含水硅胶结合的醇镁化合物,而T代表负载在由所述S和所述M通过结合而构成的复合载体上的作为齐格勒-纳塔催化剂活性组分的卤化钛。

[0023] 本发明在第二方面涉及一种负载型齐格勒-纳塔催化剂,其特征在于,该催化剂通过以本发明第一方面的负载型齐格勒-纳塔催化剂组分作为主催化剂,以烷基铝氧烷或烷基铝作为助催化剂而构成。

[0024] 本发明在第三方面涉及一种负载型齐格勒-纳塔催化剂组分的制备方法,它是本发明第一方面的负载型齐格勒-纳塔催化剂组分的制备方法,其特征在于,包含以下步骤:使镁化合物在醇存在的条件下溶解于四氢呋喃中,以制备均匀的溶液,然后向该溶液中加入含水硅胶使其发生反应,接着固液分离并干燥所获得的固液混合物,以制备复合载体,然后向该复合载体中加入作为齐格勒-纳塔催化剂活性组分的卤化钛,从而制得本发明的负载型齐格勒-纳塔催化剂组分。

[0025] 本发明在第四方面涉及一种负载型齐格勒-纳塔催化剂的制备方法,它是本发明第二方面的负载型齐格勒-纳塔催化剂的制备方法,其特征在于,包含以下步骤:以通过本发明第三方面的方法制得的负载型齐格勒-纳塔催化剂组分或本发明第一方面的负载型齐格勒-纳塔催化剂组分为主催化剂,在其中加入烷基铝氧烷或烷基铝作为助催化剂,由此制得该负载型齐格勒-纳塔催化剂。

[0026] 本发明在第五方面涉及一种烯烃的催化均聚或共聚方法,其特征在于,包括以下

步骤：

[0027] 采用通过本发明第四方面的方法制造的负载型齐格勒-纳塔催化剂或本发明第二方面的负载型齐格勒-纳塔催化剂，在聚合反应条件下，向聚合反应器中引入聚合单体和 / 或共聚合单体，进行烯烃均聚合和 / 或共聚合。

附图说明

[0028] 图 1 是采用本发明的主催化剂 CAT-1 和 CAT-1-J 进行聚合反应时所获得的聚合物产物的粒径分布曲线图。

[0029] 图 2 是实施例 1-A 和比较例 1-1 中进行聚合反应时的聚合动力学曲线。

具体实施方式

[0030] 首先，本发明涉及一种负载型齐格勒-纳塔催化剂组分，其特征在于，该催化剂组分可以用如下通式表示：

[0031]
$$(S \cdot M) \cdot T$$

[0032] 其中，S 代表作为载体的含水硅胶，M 代表与该含水硅胶结合的醇镁化合物，而 T 代表负载在由所述 S 和所述 M 通过结合而构成的复合载体上的作为齐格勒-纳塔催化剂活性组分的卤化钛。

[0033] 本发明上下文中，所述的术语“含水硅胶”是相对于现有技术中作为载体常用的无水硅胶（包括经过热活化或干燥处理过的硅胶）而言的。在本发明中，该含水硅胶是作为制备催化剂组分或催化剂时的载体组分而使用的。

[0034] 对于该含水硅胶没有任何特别的限定，只要其含水量为 0.5 ~ 8wt% 即可，可以采用满足该含水量条件的任何常规硅胶。需要指出的是，该含水量可以是未经任何处理的硅胶本身所表现出来的含水量，也可以是将含水量不处于本发明规定范围内的硅胶经过润湿或干燥处理之后，从而使其含水量满足本发明要求的硅胶，但优选该含水量是未经任何处理的硅胶本身所表现出来的含水量，因为这样可以省去载体处理步骤，从而降低催化剂组分和催化剂的制造成本。

[0035] 该含水硅胶优选的含水量为 2 ~ 6wt%，更优选为 3.5 ~ 4.5wt%。该含水硅胶的含水量测定可以采用热重法等方法进行。只要含水量满足本发明的规定，适宜的硅胶载体可以是任意的可购买的商业产品。对该含水硅胶的表面积（BET 法测定）没有特别的限定，但优选 10 ~ 1000m²/g，更优选为 100 ~ 600m²/g。载体孔容积（氮吸附法测定）优选 0.1 ~ 4cm³/g，更优选 0.2 ~ 2cm³/g。载体的平均粒度（激光粒度仪测定）优选 1 ~ 500 μm，更优选 1 ~ 100 μm。本发明所用的该含水硅胶载体可以是任意的形态，比如粒状、球状、聚集体或其它形式。可购买的商业产品比如可以举出 Grace 955, Grace 952, Grace 948, GraceSP9-351, Grace SP9-485, Grace SP9-10046, Davsion Syloid 245, ES70, ES70X, ES70Y, ES757, Aerosil1812, CS-2133 和 MS-3040 等。

[0036] 所述的醇镁化合物指的是使镁化合物在醇存在的条件下溶解于四氢呋喃溶剂中所形成的化合物。该化合物在与本发明的含水硅胶在溶液中接触时发生反应而化学和 / 或物理地结合在该含水硅胶上，经过洗涤和干燥而形成本发明的复合载体。

[0037] 在不受理论束缚的情况下，认为该醇镁化合物与含水硅胶所进行的物理和 / 或化

学反应是在所述含水硅胶的孔隙内进行的。即,在受到毛细管作用和硅胶孔道表面作用下,醇镁化合物优先进入硅胶孔隙内,由此醇镁化合物在硅胶孔隙内的浓度高于硅胶孔隙外的浓度。本发明含水硅胶中存在适量的水分有助于更多的醇镁化合物结合在该硅胶载体上,最终该醇镁化合物存在于硅胶孔隙内,而不是大量依附于硅胶表面。同时,该水分也通过发生反应而被固定在硅胶载体内部,从而增加最终所获得的催化剂组分和催化剂的含氧量,由此出人意料地获得了本发明之前所述的优异效果。该固定的水分不会因后续干燥等步骤而从载体上脱离,并且在硅胶含有一定量水的条件下也不会对所制备的催化剂的性能产生任何不利的影响。

[0038] 所述的镁化合物选自卤化镁、烷氧基卤化镁,或烷氧基镁,优选卤化镁,最优选氯化镁。所述的镁化合物优选不含水,即优选无水镁化合物。

[0039] 所述的醇选自脂肪醇、环醇或芳香醇,优选脂肪醇,如甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、戊醇、辛醇和异辛醇等,更优选乙醇或丁醇。

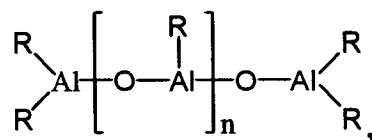
[0040] 所述的作为齐格勒-纳塔催化剂活性组分的卤化钛可以选自本领域在制备齐格勒-纳塔催化剂时常用的卤化钛活性组分,如四氯化钛、三氯化钛、四溴化钛、三溴化钛、四碘化钛等,但优选四氯化钛。

[0041] 本发明的负载型齐格勒-纳塔催化剂组分是一种白色或微黄色并且易流动的固体粉末。

[0042] 在一个实施方案中,本发明还涉及一种负载型齐格勒-纳塔催化剂,它是通过以本发明的负载型齐格勒-纳塔催化剂组分作为主催化剂,以烷基铝氧烷或烷基铝作为助催化剂而构成的。

[0043] 作为助催化剂使用的所述烷基铝氧烷可以采用式 (I) 的线型烷基铝氧烷:

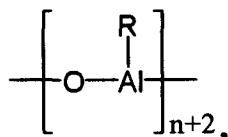
[0044]



[0045] (也就是 $\text{R}_2-(\text{Al}(\text{R})-\text{O})_n-\text{AlR}_2$)

[0046] 和 / 或式 (II) 的环状型烷基铝氧烷:

[0047]



[0048] (也就是 $-(\text{Al}(\text{R})-\text{O})_{n+2}$)。

[0049] 在式 (I) 和 (II) 中, R 基团可以相同或不同,选自 C_1-C_8 烷基,优选甲基、乙基、异丁基或正丁基。优选 R 基团是相同的,且选自甲基、乙基或异丁基,最优选甲基。式中, n 为 1-50 的整数,优选 10 ~ 30。所述烷基铝氧烷比如可以举出甲基铝氧烷 (MAO)、乙基铝氧烷 (EAO) 和异丁基铝氧烷 (IBAO) 等。

[0050] 作为助催化剂使用的所述烷基铝为具有如下通式 (III) 的化合物:

[0051] $\text{Al}(\text{R})_3$ (III)

[0052] 式 (III) 中,每个基团 R 相同或不同,选自 C_1-C_8 烷基。其具体实例可举出三甲基

铝、三乙基铝、三异丁基铝、三丙基铝、三丁基铝、三异丙基铝、三仲丁基铝、三环戊基铝、三正戊基铝、三异戊基铝、三己基铝、乙基二甲基铝、甲基二乙基铝或三戊基铝等。

[0053] 在一个进一步的实施方案中,本发明涉及一种负载型齐格勒-纳塔催化剂组分的制备方法,它是本发明负载型齐格勒-纳塔催化剂组分的制备方法,其特征在于,包含以下步骤:

[0054] (1) 使镁化合物在醇存在的条件下溶解于四氢呋喃中,以制备均匀的溶液,

[0055] (2) 向该溶液中加入含水硅胶使其发生反应,

[0056] (3) 固液分离并干燥所获得的固液混合物,以制备复合载体,然后

[0057] (4) 向该复合载体中加入作为齐格勒-纳塔催化剂活性组分的卤化钛,从而制得该负载型齐格勒-纳塔催化剂组分。

[0058] 具体来说,该负载型齐格勒-纳塔催化剂组分的制备过程如下:

[0059] 称取一定量的镁化合物,加入四氢呋喃和醇或其混合溶剂,在液温 20 ~ 60°C 下搅拌至镁化合物完全溶解,形成均匀的溶液,继而向其中加入含水硅胶,继续搅拌,并维持该温度一定的时间使其发生反应,然后固液分离并干燥,从而制得复合载体。接着,向所述复合载体中在搅拌下加入作为齐格勒-纳塔催化剂活性组分的卤化钛或其溶液,任选固液分离之后干燥之,从而制得本发明的负载型齐格勒-纳塔催化剂组分。

[0060] 在本发明方法的步骤 (1) 中,当选择的溶液温较低时,可采用长的溶解时间,而当选择的溶液温较高时,可采用较短的溶解时间。所述镁化合物在四氢呋喃和醇中的溶解时间一般为 0.5 ~ 24 小时。举例而言,当在 60°C 的温度下溶解时,溶解时间可选择为 0.5 ~ 4 小时,而在溶液温为 20°C 时,溶解时间可选择为 4 ~ 24 小时。溶解时可以利用搅拌来缩短溶解时间。该搅拌可采用任何形式的搅拌,搅拌时的转速一般为 10 ~ 1000 转/分钟。

[0061] 在所述步骤 (1) 中,按镁元素与醇羟基的摩尔数为计,所述镁化合物与所述醇的摩尔比为 1 : 1 ~ 20,优选 1 : 2 ~ 6。四氢呋喃的用量为每摩尔镁化合物加入 0.12 ~ 5 升四氢呋喃,优选 1.2 ~ 2.5 升。

[0062] 在步骤 (2) 中,所述反应时间没有特别的限定,但一般为 0.1 ~ 8 小时,优选 0.5 ~ 4 小时。并且,所述含水硅胶的添加量要使得该含水硅胶与所述镁化合物的配比按质量计为 1 : 0.2 ~ 4,优选 1 : 0.5 ~ 1。

[0063] 在步骤 (3) 中,所述固液分离和干燥可以选用以下方式之一进行:方式 (1):向步骤 (2) 获得的固液混合物中加入烃类溶剂(沉淀用溶剂),从而使溶液中存在的所述醇镁化合物析出到所述含水硅胶上,然后过滤、洗涤并干燥所获得的固体物质,从而获得所述复合载体;方式 (2):过滤步骤 (2) 获得的固液混合物,然后洗涤并干燥所获得的固体物质,从而获得所述复合载体;或者方式 (3):干燥步骤 (2) 获得的固液混合物,从而获得所述复合载体。在本发明的方法中,所述固液分离和干燥优选采用方式 (1) 进行。

[0064] 在采用方式 (1) 进行所述固液分离和干燥时,所述的烃类溶剂选自与四氢呋喃互溶,但不能溶解所述醇镁化合物或所述镁化合物的脂肪烃或芳香烃,优选脂肪烃,比如丁烷、正戊烷、异戊烷、己烷、庚烷、正辛烷、异辛烷、癸烷和环己烷等,进一步优选正戊烷、异戊烷、己烷和、癸烷,更优选正戊烷和己烷。

[0065] 所述过滤、洗涤和干燥可以均采用常规的方式进行。比如,在洗涤时,可以先加入洗涤溶剂,然后搅拌 5 ~ 60 分钟,然后撇去上清液,或是先加入洗涤溶剂,然后搅拌 5 ~ 60

分钟,然后常规过滤。洗涤次数一般为2~8次,优选3~6次。干燥则可采用加热法、不加热真空干燥法或热惰性气体干燥法等进行,优选不加热真空干燥法或热惰性气体干燥法,此时的加热温度可适当选择,但优选低于溶剂沸点5℃以下。这里的惰性气体指的是氮气或氩气等不与被加热物质发生反应的气体。所述的洗涤溶剂可以采用烃类溶剂,所述烃类溶剂可以从之前针对采用方式(1)进行步骤(3)所述的固液分离和干燥时所列举的烃类溶剂中选择。

[0066] 在步骤(4)中,向步骤(3)所获得的复合载体中在搅拌下加入作为齐格勒-纳塔催化剂活性组分的卤化钛或其溶液,任选固液分离之后干燥之,从而制得本发明的负载型齐格勒-纳塔催化剂组分。

[0067] 作为齐格勒-纳塔催化剂活性组分的所述卤化钛可以从本领域常规使用的那些卤化钛中选择,比如可以举出四氯化钛、三氯化钛、四溴化钛、三溴化钛、四碘化钛等,优选四氯化钛。

[0068] 所述卤化钛或其溶液可以采用任何方式加入所述复合载体中,但优选滴加方式,并且所述搅拌也可以按本领域的常规方式进行。

[0069] 在制备所述卤化钛溶液时所采用的溶剂可以从之前针对采用方式(1)进行步骤(3)所述的固液分离和干燥时所列举的烃类溶剂中选择,只要其可以以规定的溶解度溶解本发明的卤化钛即可。

[0070] 在加入所述卤化钛之后,使所述卤化钛与所述复合载体反应0.5~24小时,然后干燥之,从而制得本发明的负载型齐格勒-纳塔催化剂组分。在溶液的形式加入所述卤化钛时,使所述卤化钛溶液与所述复合载体反应0.5~24小时,之后固液分离所得的固液混合物,然后干燥之,从而制得本发明的负载型齐格勒-纳塔催化剂组分。所述的固液分离可以按照常规的过滤洗涤方式进行。进行所述洗涤时所采用的洗涤溶剂可以采用与制备该溶液时相同的溶剂,洗涤次数一般为1~8次,优选2~6次。

[0071] 干燥可以采用本领域常规的方式进行,比如可采用加热法、不加热真空干燥法或热惰性气体干燥法,优选不加热真空干燥法或热惰性气体干燥法。加热温度可适当选择,但优选低于溶剂沸点5℃以下。这里的惰性气体指氮气或氩气等不与被加热物质发生反应的气体。

[0072] 在所述步骤(4)中,按镁元素与钛元素的摩尔数为计,所述复合载体与所述卤化钛的配比为1:0.4~4,优选1:0.5~1.5。

[0073] 另外,在进行所述步骤(4)时,由于所采用的卤化钛容易与水或含氧气体等发生反应,所以,该步骤一般要在惰性气氛下进行,这是本领域技术人员所公知的。

[0074] 在获得了本发明的负载型齐格勒-纳塔催化剂组分之后,将其与助催化剂组合在一起,即可获得本发明的负载型齐格勒-纳塔催化剂。

[0075] 所述的助催化剂一般选自烷基铝或烷基铝氧烷,对其具体说明见前文所述。

[0076] 在构成本发明的负载型齐格勒-纳塔催化剂时,以所述助催化剂中的铝元素与本发明负载型齐格勒-纳塔催化剂组分(主催化剂)中的钛元素的摩尔数为计,所述主催化剂与所述助催化剂的配比为20~1000,优选30~500,更优选50~200。

[0077] 如前所述,本发明的负载型齐格勒-纳塔催化剂可用于催化烯烃的均聚以及两种或两种以上不同烯烃之间进行的共聚反应。

[0078] 因此,本发明的另一个目的是采用本发明的负载型齐格勒-纳塔催化剂进行烯烃的催化均聚合,或者催化不同烯烃之间进行的共聚合。

[0079] 在该进一步的实施方案中,本发明所涉及的技术方案是:一种烯烃的催化均聚或共聚方法,其特征在于,包括以下步骤:采用本发明的负载型齐格勒-纳塔催化剂,在聚合反应条件下,向聚合反应器中引入聚合单体和/或共聚合单体,进行烯烃均聚合和/或共聚合。

[0080] 这里所说的烯烃选自 $C_2 \sim C_{10}$ 烯烃、双烯烃或环烯烃,如乙烯、丙烯、1-丁烯、1-己烯、1-庚烯、4-甲基-1-戊烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十一烯、1-十二烯、1-环戊烯、降冰片烯、降冰片二烯、或苯乙烯、1,4-丁二烯、2,5-戊二烯、1,6-己二烯和 1,7-辛二烯等。本发明所说的均聚合是指单一的含有双键的烯烃、双烯烃或环烯烃进行的聚合反应,而共聚合是指两种或者两种以上的烯烃、双烯烃或环烯烃之间所进行的聚合过程。

[0081] 本发明的烯烃的催化均聚或共聚方法可以采用各种方式进行,比如可举出淤浆法、乳液法、溶液法、本体法和气相法,其中优选气相法和淤浆法,特别优选淤浆法。

[0082] 需要采用溶剂时,本发明的烯烃均聚合或共聚合中所用到的聚合反应用溶剂可以是本领域进行这类烯烃聚合或共聚合时所常用的溶剂。典型的溶剂是 5 到 12 个碳原子的烃类溶剂,或是被氯原子取代的 5 到 12 个碳原子的烃类溶剂,比如二氯甲烷,或醚基溶剂,比如乙醚或四氢呋喃。所述溶剂优选芳香族溶剂,比如甲苯和二甲苯;6 到 10 个碳原子的脂肪族溶剂,比如己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷或它们的异构体;6 到 12 个碳原子的环脂肪族溶剂,如己烷;或者是它们的混合物。最优选己烷作为本发明的聚合反应用溶剂。

[0083] 催化体系中负载型齐格勒-纳塔催化剂优选的浓度范围是 0.001 ~ 1 克负载型催化剂/升聚合反应用溶剂,最优选 0.005 ~ 0.2 克负载型催化剂/升聚合反应用溶剂。

[0084] 在进行本发明的烯烃均聚合或共聚合时,如果反应需要在一定的压力下进行,则聚合反应压力为本领域在进行这类反应时的常规压力,一般在 0.1 ~ 10MPa 之间,优选 0.3 ~ 4.0MPa,最优选 0.5 ~ 3.0MPa。

[0085] 在本发明的烯烃聚合和共聚合方法中,聚合温度条件为本领域中的常规条件,一般为 $-40^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$,优选 $10^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$,最优选 $40^{\circ}\text{C} \sim 90^{\circ}\text{C}$ 。

[0086] 在本发明的烯烃均聚合或共聚合中,共聚单体引入到聚合反应容器中的形式可以是间歇的,也可以是连续不间断的。根据对聚合后共聚产品的需要,共聚单体的引入量可以为 0.01 ~ 50% (相对于聚合产品总量而言)。

[0087] 在本发明的烯烃均聚合或共聚合中,在反应需要搅拌时,可以采用常规的搅拌方式,搅拌速率一般是 1 ~ 2000 转/分钟,优选 20 ~ 300 转/分钟。

[0088] 本发明的烯烃均聚合或共聚合可以在氢气存在的条件下进行,也可以在没有氢气存在的条件下进行。如果需要,则氢气的分压可以是聚合压力的 0.01% ~ 99%,优选氢气分压占聚合压力的 0.01% ~ 50%。

[0089] 如前所述,本发明的负载型齐格勒-纳塔催化剂尤其适合于淤浆法聚合反应。

[0090] 因此,本发明的还一个目的是提供一种淤浆聚合方法,该方法采用了本发明的负载型齐格勒-纳塔催化剂。

[0091] 除了具体规定的以外,其它事项同之前针对烯烃均聚合或共聚合所做的说明。

[0092] 负载型齐格勒-纳塔催化剂优选的浓度范围是 0.001 ~ 1 克负载型催化剂/升聚

合反应用溶剂,最优选 0.005 ~ 0.2 克负载型催化剂 / 升聚合反应用溶剂。

[0093] 本发明淤浆聚合方法中采用的聚合温度是本领域的常规温度,一般为 10 ~ 100℃,优选 10 ~ 95℃,更优选 30 ~ 95℃,聚合压力为 0.1 ~ 3.0MPa,优选 0.5 ~ 2.0MPa。

[0094] 本发明的淤浆聚合形式包括:乙烯均聚、乙烯与 C₃-C₁₂ 的烯烃共聚合,或在氢气存在下乙烯均聚、乙烯与 C₃-C₁₂ 的烯烃共聚合。其中, C₃-C₁₂ 可以是丙烯、丁烯-1、戊烯-1、己烯-1、4-甲基-戊烯-1、庚烯-1、辛烯-1,或降冰片烯等。其中,优选丙烯、丁烯-1、己烯-1、辛烯-1 和降冰片烯,最优选丙烯、丁烯-1、己烯-1。

[0095] 为了调节聚合物的熔融指数,通常在本发明的淤浆聚合过程中使用氢气作为链转移剂。使用的氢气量可占总气体量的 0.01 ~ 0.99(体积比),优选 0.01 ~ 0.50(体积比)。

[0096] 采用本发明所提供的负载型齐格勒-纳塔催化剂进行聚合方法时,所获得的聚合物将复制主催化剂的粒径尺寸,聚合过程中是以主催化剂为模板,并在其上形成以主催化剂为核心的聚合物颗粒。

[0097] 发明效果

[0098] 在制备本发明的负载型齐格勒-纳塔催化剂时,硅胶载体在使用之前不需要热活化或化学活化,因此可以简化制备方法,从而降低催化剂的制造成本。

[0099] 本发明发现,通过采用本发明的负载型齐格勒-纳塔催化剂组分作为主催化剂,仅需要比较少的甲基铝氧烷或三乙基铝用量就可以获得烯烃聚合催化活性提高的负载型齐格勒-纳塔催化剂;而且,由此所得到的聚乙烯等聚合物具有提高的堆积密度。

[0100] 采用本发明的负载型齐格勒-纳塔催化剂粒径分布复制了含水硅胶的粒径分布,并且所获得的催化剂的活性并不因为采用不同粒径分布的含水硅胶而有明显的变化。

[0101] 采用本发明的负载型齐格勒-纳塔催化剂通过聚合过程得到的聚合物粒径分布复制了负载型齐格勒-纳塔主催化剂的粒径分布,聚合过程中以主催化剂为模板,并在其上形成以主催化剂为核心的聚合物颗粒,在活性相近的条件下,聚合物粒径等比例增长。

[0102] 采用本发明的负载型齐格勒-纳塔催化剂所获得的聚合物,粒度分布均匀,并且粒度分布窄,细粉量(粒度小于 75 微米的聚合物)减少,并且在进行共聚合时,所生成的低聚物(溶剂可溶出物)的量减少。

[0103] 本发明发现,在采用本发明的负载型齐格勒-纳塔催化剂进行烯烃的催化均聚合或共聚时,与采用热活化后的硅胶而获得的同类型的负载型齐格勒-纳塔催化剂相比,聚合反应的动力学平稳易控,催化剂的活性释放平稳。

[0104] 而且,本发明还发现,本发明的负载型齐格勒-纳塔催化剂在催化乙烯与丁烯共聚,或催化乙烯与己烯共聚时表现出共聚效应,即,此时催化剂所表现出来的活性比催化乙烯均聚合时更高。

[0105] 实施例

[0106] 以下采用实施例进一步详细地说明本发明,但本发明不限于这些实施例。

[0107] 聚合物堆密度测定参照标准 GB 1636-79 进行。

[0108] 含水硅胶的含水量测定采用热重分析法进行。

[0109] 主催化剂中活性金属含量测定参照标准 Q/SH105502-2003 进行。

[0110] 聚合动力学测定采用在一定总压条件下以质量流量计在线检测乙烯消耗量的方式进行。

[0111] 主催化剂和聚合物的粒度分布采用聚合物粒度分布分析法在 Beckman Coulter LS230 型激光粒度分析仪上进行,其粒度测定范围为 0.04 ~ 2000 微米。

[0112] 催化剂活性按照以下方法计算:聚合反应结束之后,将反应釜内的聚合产物过滤并干燥,然后称量该聚合产物的质量,以该聚合产物质量除以主催化剂质量的比值来表示催化剂活性。

[0113] 低聚物含量测试按照以下方法计算:将聚合反应结束后的淤浆经过沉降后,量取 1 升溶液,将聚合溶剂完全蒸发后称量剩余物重量 (g),即为低聚物含量 (g/L)。

[0114] 细粉含量通过 Beckman Coulter LS230 型激光粒度分析仪上进行,计算粒度小于 75 微米的聚合物含量。

[0115] 实施例 1

[0116] 载体采用硅胶,型号为 ES757 (Ineos 公司产品,平均粒径 25 微米,比表面积 $300\text{m}^2/\text{g}$,平均孔径 19.5nm,孔容 1.6ml/g),不经过活化,其水含量为 4.09%。

[0117] 称取 3.4g 无水氯化镁,加入 75ml 四氢呋喃和 8.5ml 乙醇,在 60°C 下搅拌至无水氯化镁完全溶解,加入 4.0g 所述硅胶,在 60°C 下继续搅拌反应 4h。冷却到 32°C ,加入 45ml 己烷 (沉淀用溶剂),此时淤浆温度为 25°C ,然后过滤,采用 $45\text{ml} \times 2$ 己烷洗涤,在 80°C 下抽真空干燥得到粉末固体。

[0118] 称取上述粉末固体,加入 50ml 四氯化钛的己烷溶液 (浓度为 5% 的体积比), 60°C 下搅拌 5h,然后过滤,采用 $45\text{ml} \times 2$ 己烷洗涤,在 60°C 下抽真空干燥得到白色固体颗粒的主催化剂 (即负载型齐格勒-纳塔催化剂组分),记为 CAT-1。主催化剂中 Ti 含量为 3.02%。

[0119] 制备过程中,含水硅胶与镁化合物质量配比为 1 : 0.85,镁化合物与醇的摩尔比为 1 : 4.13,镁化合物与四氯化钛摩尔比为 1 : 0.64。

[0120] 实施例 1-A

[0121] 称取 44mgCAT-1,加入 3.1ml 助催化剂三乙基铝的己烷溶液 (简称为 AT,浓度 0.88mol/L),助催化剂中的铝元素与主催化剂中的钛元素的摩尔比为 98.5,得到本发明的负载型齐格勒-纳塔催化剂。

[0122] 将该催化剂加入到 2 升高压反应釜中,再加入 1L 己烷,开启搅拌,转速为 250 转/分钟,通入氢气到 0.11MPa,升温到 85°C 后,连续通入乙烯,控制反应釜总压力为 0.8MPa,反应 2h 后放空。取出聚合物干燥后称量为 370g,堆积密度为 $0.35\text{g}/\text{cm}^3$ 。低聚物含量 $0.14\text{g}/\text{L}$ 。细粉含量 1.77%。

[0123] 实施例 1-B

[0124] 过程同实施例 1-A,但有如下列改变:

[0125] 使用 20mgCAT-1,3.0ml 助催化剂三乙基铝的己烷溶液 (浓度 0.88mol/L),组成本发明的负载型齐格勒-纳塔催化剂。其中,助催化剂中的铝元素与主催化剂中的钛元素的摩尔比为 211,并且在聚合反应前不加入氢气。

[0126] 聚合物干燥后称量为 632g,堆积密度为 $0.32\text{g}/\text{cm}^3$ 。低聚物含量 $0.27\text{g}/\text{L}$ 。

[0127] 实施例 1-C

[0128] 过程同实施例 1-A,但有如下列改变:

[0129] 使用 50mgCAT-1,16.0ml 助催化剂三乙基铝的己烷溶液 (浓度 0.88mol/L),组成本发明的负载型齐格勒-纳塔催化剂。其中,助催化剂中的铝元素与主催化剂中的钛元素的

摩尔比为 450。通入乙烯 5min 后,加入 150g 己烯 -1。

[0130] 聚合物干燥后称量为 475g,堆积密度为 $0.33\text{g}/\text{cm}^3$ 。低聚物含量 $1.34\text{g}/\text{L}$ 。

[0131] 实施例 1-D

[0132] 过程同实施例 1-A,但有如下列改变:

[0133] 使用 50mgCAT-1,35.5ml 助催化剂三乙基铝的己烷溶液(浓度 $0.88\text{mol}/\text{L}$),组成本发明的负载型齐格勒-纳塔催化剂。其中,助催化剂中的铝元素与主催化剂中的钛元素的摩尔比为 1000,通入乙烯 5min 后,加入 60g 丁烯 -1。

[0134] 聚合物干燥后称量为 540g,堆积密度为 $0.26\text{g}/\text{cm}^3$ 。低聚物含量 $1.67\text{g}/\text{L}$ 。

[0135] 实施例 1-E

[0136] 与实施例 1-A 基本相同,但有如下改变:

[0137] CAT-1 加入量为 37mg,助催化剂改为甲基铝氧烷(MAO,浓度为 10wt%,甲苯溶液,铝含量 4.64wt%),组成本发明的负载型齐格勒-纳塔催化剂。其中,助催化剂中的铝元素与主催化剂中的钛元素的摩尔比为 236。

[0138] 通入乙烯 5min 后,加入 50g 辛烯 -1。

[0139] 聚合物干燥后称量为 437g,堆积密度为 $0.35\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0140] 实施例 1-F

[0141] 与实施例 1-A 基本相同,但有如下改变:

[0142] 助催化剂改为三甲基铝;

[0143] 聚合用溶剂改为戊烷;

[0144] 通入乙烯 5min 后,加入 30g 降冰片烯。

[0145] 聚合温度 60°C ,聚合压力 1.0MPa,氢气分压 0.3MPa。

[0146] 助催化剂中的铝元素与主催化剂中的钛元素的摩尔比为 147。

[0147] 实施例 1-G

[0148] 与实施例 1-A 基本相同,但有如下改变:

[0149] 助催化剂改为三异丁基铝;

[0150] 聚合用溶剂改为癸烷;

[0151] 通入乙烯 5min 后,加入 1,4-丁二烯 50g。

[0152] 聚合温度 120°C ,聚合压力 1.6MPa,氢气分压 0.8MPa。

[0153] 助催化剂中的铝元素与主催化剂中的钛元素的摩尔比为 426。

[0154] 实施例 1-H

[0155] 与实施例 1-A 基本相同,但有如下改变:

[0156] 助催化剂改为三乙基铝氧烷;

[0157] 聚合用溶剂改为甲苯;

[0158] 通入乙烯 5min 后,加入 50g 苯乙烯。

[0159] 聚合温度 95°C ,聚合压力 1.2MPa,氢气分压 0.5MPa。

[0160] 助催化剂中的铝元素与主催化剂中的钛元素的摩尔比为 20。

[0161] 实施例 1-I

[0162] 与实施例 1-A 基本相同,但有如下改变:

[0163] 助催化剂改为三异丁基铝氧烷;

[0164] 聚合用溶剂改为乙苯；

[0165] 通入乙烯 5min 后,加入 100g 丙烯。

[0166] 聚合温度 60℃,聚合压力 2.0MPa,氢气分压 0.5MPa。

[0167] 助催化剂中的铝元素与主催化剂中的钛元素的摩尔比为 771。

[0168] 实施例 1-J

[0169] 与实施例 1-A 基本相同,但有如下改变：

[0170] 硅胶采用 ES70 (Ineos 公司产品,平均粒径 38 微米,比表面积 300m²/g,平均孔径 19.5nm,孔容 1.6ml/g,硅胶含水量 4.09%)。

[0171] 主催化剂记为 CAT-1-J。

[0172] 聚合过程也与实施例 1-A 相同。

[0173] 由表 1 可见,采用不同粒径的同样含水量的含水硅胶载体粒径对聚合活性没有明显影响。

[0174] 为了进行比较,采用实施例 1-J 获得的主催化剂 CAT-1-J 和实施例 1 获得的主催化剂 CAT-1 按照实施例 1-A 的方法进行聚合反应,所得到的聚合物各自的粒径分布曲线示于图 1 中。从该图可见,由于采用较大粒径的硅胶载体,主催化剂粒径也随之等比例增加。由此可以证明,采用本发明所提供的催化剂制备方法,醇镁化合物与含水硅胶所进行的物理和 / 或化学反应是在硅胶孔隙内进行的,该醇镁化合物最终存在于硅胶孔隙内,而不是大量依附于硅胶表面 (否则主催化剂粒径相比于含水硅胶粒径会增加较多)。这也是由本发明所提供的催化剂形态好的原因之一。

[0175] 从图 1 的对比还可知,所获得的聚合物复制了主催化剂的粒径尺寸,在聚合过程中以主催化剂为模板,并在其上形成以主催化剂为核心的聚合物颗粒,在活性相近的条件下,聚合物的粒径等比例增长。这也是本发明所提供的催化剂在用于聚合时得到形态好的聚合物颗粒的原因之一。

[0176] 比较例 1-1

[0177] 与实施例 1 基本相同,但有如下改变：

[0178] 硅胶在氮气气氛 650℃ 下恒温流化 6h,而被热活化处理,硅胶最终含水量 0.38wt%。

[0179] 所获得的主催化剂记为 CAT-1-1。

[0180] 聚合过程也与实施例 1-A 相同。

[0181] 其聚合动力学曲线见附图 1。

[0182] 低聚物含量 2.62g/L。细粉含量 4.53%。

[0183] 由此例可见,由活化后的硅胶所制得的催化剂在催化乙烯均聚合时,低聚物含量和细粉量均高于本发明制得的催化剂。

[0184] 图 2 是实施例 1-A 和比较例 1-1 中进行聚合反应时的聚合动力学曲线。如该图所示,采用经过热活化处理的硅胶作为载体制备的负载型齐格勒 - 纳塔催化剂,其用于催化烯烃聚合时聚合动力学呈现衰减性,即随聚合时间的延长聚合活性逐渐降低。而采用不经过热处理的具有一定含水量的硅胶作为载体所制备的本发明的负载型齐格勒 - 纳塔催化剂,其用于催化烯烃聚合时聚合动力学呈现稳定性,即随聚合时间的延长聚合活性能保持基本不变化。

[0185] 实施例 1-A1

[0186] 与实施例 1-A 基本相同,但有如下改变:

[0187] 通入乙烯 5min 后,加入 50g 丁烯 -1。

[0188] 取出聚合物干燥后称量为 447g,堆积密度为 $0.34\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0189] 由此实施例可知,本发明的催化剂在催化乙烯与丁烯 -1 的共聚时,其催化活性高于催化乙烯均聚合时的活性,表现出了乙丁共聚效应。低聚物含量 $1.42\text{g}/\text{L}$ 。

[0190] 实施例 1-A2

[0191] 与实施例 1-A 基本相同,但有如下改变:

[0192] 通入乙烯 5min 后,加入 50g 己烯 -1。

[0193] 取出聚合物干燥后称量为 412g,堆积密度为 $0.36\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0194] 由此实施例可知,本发明的催化剂在催化乙烯与己烯 -1 的共聚时,其活性高于催化乙烯均聚合时的活性,表现出了乙己共聚效应。低聚物含量 $1.07\text{g}/\text{L}$ 。

[0195] 实施例 2

[0196] 与实施例 1 基本相同,但有如下列改变:

[0197] 硅胶水含量为 0.50% ;

[0198] 含水硅胶与镁化合物质量配比为 $1 : 0.52$,镁化合物与醇羟基摩尔比为 $1 : 2.5$,镁化合物与四氯化钛摩尔比为 $1 : 1$,洗涤溶剂采用正戊烷。

[0199] 主催化剂记为 CAT-2。

[0200] 聚合过程也与实施例 1-A 相同。

[0201] 实施例 3

[0202] 与实施例 1 基本相同,但有如下列改变:

[0203] 硅胶水含量为 2.70% 。

[0204] 含水硅胶与镁化合物质量配比为 $1 : 1$,镁化合物与醇羟基摩尔比为 $1 : 5.4$,镁化合物与四氯化钛摩尔比为 $1 : 1.5$,洗涤溶剂采用戊烷。

[0205] 主催化剂记为 CAT-3。

[0206] 聚合过程也与实施例 1-A 相同。

[0207] 实施例 4

[0208] 与实施例 1 基本相同,但有如下列改变:

[0209] 硅胶水含量为 6.30% 。

[0210] 含水硅胶与镁化合物质量配比为 $1 : 4$,镁化合物与醇羟基摩尔比为 $1 : 20$,镁化合物与四氯化钛摩尔比为 $1 : 4$,洗涤溶剂采用环己烷。

[0211] 主催化剂记为 CAT-4。

[0212] 聚合过程也与实施例 1-A 相同。

[0213] 实施例 5

[0214] 与实施例 1 基本相同,但有如下列改变:

[0215] 硅胶水含量为 8.00% 。

[0216] 含水硅胶与镁化合物质量配比为 $1 : 2$,镁化合物与醇羟基摩尔比为 $1 : 2$,镁化合物与四氯化钛摩尔比为 $1 : 1.5$,洗涤溶剂采用甲苯。

[0217] 主催化剂记为 CAT-5。

- [0218] 聚合过程也与实施例 1-A 相同。
- [0219] 实施例 6
- [0220] 与实施例 1 基本相同,但有如下列改变:
- [0221] 采用型号为 Grace955(Grace davison 公司产品,含水量为 0.83%) 的硅胶。
- [0222] 无水氯化镁改为 $MgClOCH_3$;
- [0223] 乙醇改为环己醇。
- [0224] 主催化剂记为 CAT-6。
- [0225] 聚合过程也与实施例 1-A 相同。
- [0226] 实施例 7
- [0227] 与实施例 1 基本相同,但有如下列改变:
- [0228] 采用型号为 CS-2133(PQ 公司产品,含水量为 1.70%) 硅胶。
- [0229] 无水氯化镁改为 $MgClOCH_2CH_3$;
- [0230] 乙醇改为丙醇;
- [0231] 主催化剂记为 CAT-7。
- [0232] 聚合过程也与实施例 1-A 相同。
- [0233] 实施例 8
- [0234] 与实施例 1 基本相同,但有如下列改变:
- [0235] 采用型号为 MS-3040(PQ 公司产品,含水量为 2.40%) 硅胶。
- [0236] 无水氯化镁改为 $MgBrOC_2H_5$;
- [0237] 乙醇改为丁醇;
- [0238] 主催化剂记为 CAT-8。
- [0239] 聚合过程也与实施例 1-A 相同。
- [0240] 实施例 9
- [0241] 与实施例 1 基本相同,但有如下列改变:
- [0242] 采用型号为 ES70(Ineos 公司产品,含水量为 4.95%) 硅胶。
- [0243] 无水氯化镁改为 $Mg(OC_4H_9)_2$;
- [0244] 乙醇改为丁醇;
- [0245] 主催化剂记为 CAT-9。
- [0246] 聚合过程也与实施例 1-A 相同。
- [0247] 实施例 10
- [0248] 与实施例 1 基本相同,但有如下列改变:
- [0249] 采用型号为 Grace SP9-485(Grace davison 公司产品,含水量为 6.74%) 硅胶。
- [0250] 无水氯化镁改为 $MgBr_2$;
- [0251] 乙醇改为乙二醇;
- [0252] 主催化剂记为 CAT-10。
- [0253] 聚合过程也与实施例 1-A 相同。
- [0254] 实施例 11
- [0255] 与实施例 1 基本相同,但有如下列改变:
- [0256] 采用型号为 ES70(Ineos 公司产品,含水量为 3.37%) 硅胶。

- [0257] 无水氯化镁改为 MgBr_2 ;
- [0258] 乙醇改为苯甲醇 ;
- [0259] 主催化剂记为 CAT-11。
- [0260] 聚合过程也与实施例 1-A 相同。

[0261]

表 1 本发明的负载型齐格勒-纳塔催化剂在催化烯烃均聚/共聚反应中的应用效果一览表

实施例	主催化剂种类	硅胶含水量, wt%	主催化剂用量, mg	助催化剂种类	Al/Ti, 摩尔比	聚合用溶剂	聚合温度, °C	共聚单体种类	共聚单体加入量, g	聚合总压力, MPa	氢分压, MPa	催化活性, kgPE/gCat	聚合物堆密度, g/cm ³	低聚物量, g/L
实施例 1-A	CAT-1	4.09	44	三乙基铝	98.5	己烷	85			0.8	0.11	8.41	0.35	0.14
实施例 1-B	CAT-1	4.09	20	三乙基铝	211	己烷	85			0.8		31.60	0.32	0.27
实施例 1-C	CAT-1	4.09	50	三乙基铝	450	己烷	85	己烯-1	150	0.8	0.11	9.50	0.33	1.34
实施例 1-D	CAT-1	4.09	50	三乙基铝	1000	己烷	85	丁烯-1	60	0.8	0.11	10.80	0.26	1.67
实施例 1-E	CAT-1	4.09	37	甲基铝氧烷	236	己烷	85	辛烯-1	50	0.8	0.11	11.81	0.35	0.22
实施例 1-F	CAT-1	4.09	44	三甲基铝	147	戊烷	60	降冰片烯	30	1.0	0.30	2.46	0.30	0.11
实施例 1-G	CAT-1	4.09	44	三异丁基铝	426	癸烷	120	1, 4-丁二烯	50	1.6	0.8	16.44	0.30	2.47
实施例 1-H	CAT-1	4.09	44	三乙基铝氧烷	20	甲苯	95	苯乙烯	50	1.2	0.5	13.40	0.29	1.94
实施例 1-I	CAT-1	4.09	44	三异丁基铝氧烷	771	乙苯	60	丙烯	100	2.0	0.5	27.66	0.34	3.52
实施例 1-J	CAT-1-J	4.09	44	三乙基铝	98.5	己烷	85			0.8	0.11	8.39	0.35	0.13
比较例 1-1	CAT-1-1	0.38	44	三乙基铝	98.5	己烷	85			0.8	0.11	6.67	0.30	2.62
实施例 1-A1	CAT-1	4.09	44	三乙基铝	98.5	己烷	85	丁烯-1	50	0.8	0.11	10.16	0.34	1.42
实施例 1-A2	CAT-1	4.09	44	三乙基铝	98.5	己烷	85	己烯-1	50	0.8	0.11	9.36	0.36	1.07
实施例 2	CAT-2	0.50	44	三乙基铝	98.5	己烷	85			0.8	0.11	6.94	0.32	2.24
实施例 3	CAT-3	2.70	44	三乙基铝	98.5	己烷	85			0.8	0.11	7.57	0.31	0.55

注: 均聚/共聚采用了 2 升聚合高压釜, 聚合反应形式为淤浆聚合, 聚合反应时间为 2 小时。

表 1 本发明的负载型齐格勒-纳塔催化剂在催化烯烃均聚/共聚反应中的应用效果一览表(续)

实施例	主催化剂种类	硅胶含水量, wt%	主催化剂用量, mg	助催化剂种类	Al/Ti, 摩尔比	聚合溶剂	聚合温度, °C	共聚单体种类	共聚单体加入量, g	聚合总压力, MPa	氢气压, MPa	催化剂活性, kgPE/gCat	聚合物堆密度, g/cm ³	低聚物量, g/L
实施例 4	CAT-4	6.30	44	三乙基铝	98.5	己烷	85			0.8	0.11	7.96	0.26	0.94
实施例 5	CAT-5	8.00	44	三乙基铝	98.5	己烷	85			0.8	0.11	5.27	0.25	0.35
实施例 6	CAT-6	0.83	44	三乙基铝	98.5	己烷	85			0.8	0.11	8.03	0.30	1.61
实施例 7	CAT-7	1.70	44	三乙基铝	98.5	己烷	85			0.8	0.11	7.88	0.31	1.17
实施例 8	CAT-8	2.40	44	三乙基铝	98.5	己烷	85			0.8	0.11	7.67	0.29	0.86
实施例 9	CAT-9	4.95	44	三乙基铝	98.5	己烷	85			0.8	0.11	7.55	0.31	0.18
实施例 10	CAT-10	6.74	44	三乙基铝	98.5	己烷	85			0.8	0.11	6.84	0.30	0.21
实施例 11	CAT-11	3.37	44	三乙基铝	98.5	己烷	85			0.8	0.11	4.47	0.29	0.34

注: 均聚/共聚采用了 2 升聚合高压釜, 聚合反应形式为淤浆聚合, 聚合反应时间为 2 小时。

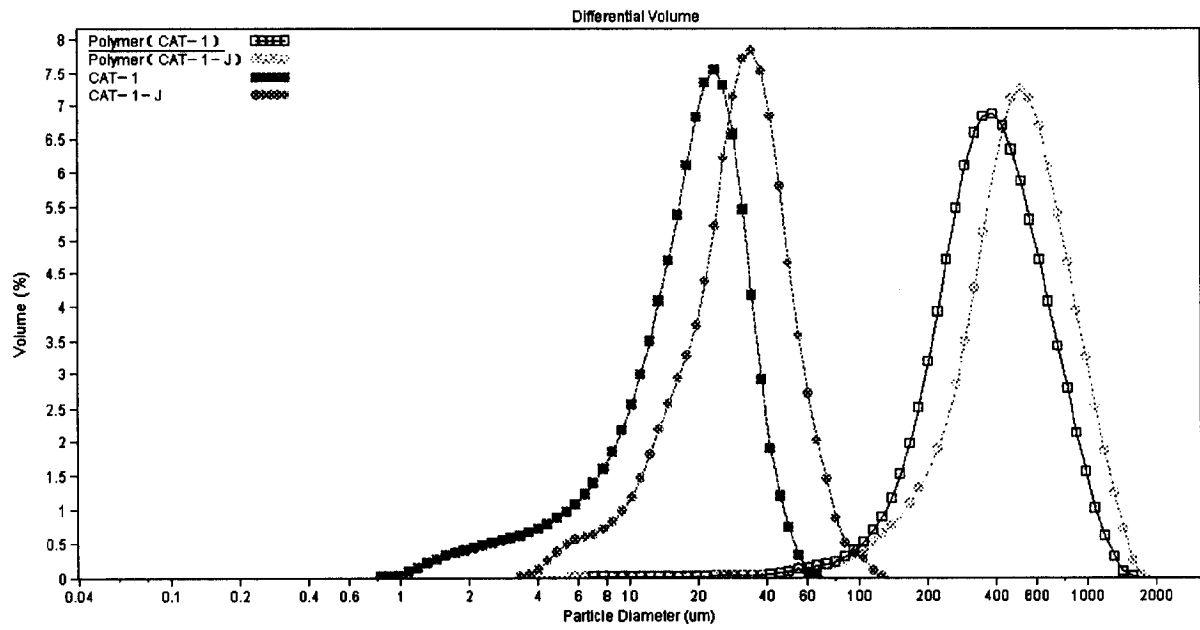


图 1. 采用本发明的主催化剂 CAT-1 和 CAT-1-J 进行聚合反应时所获得的聚合物产物的粒径分布曲线图

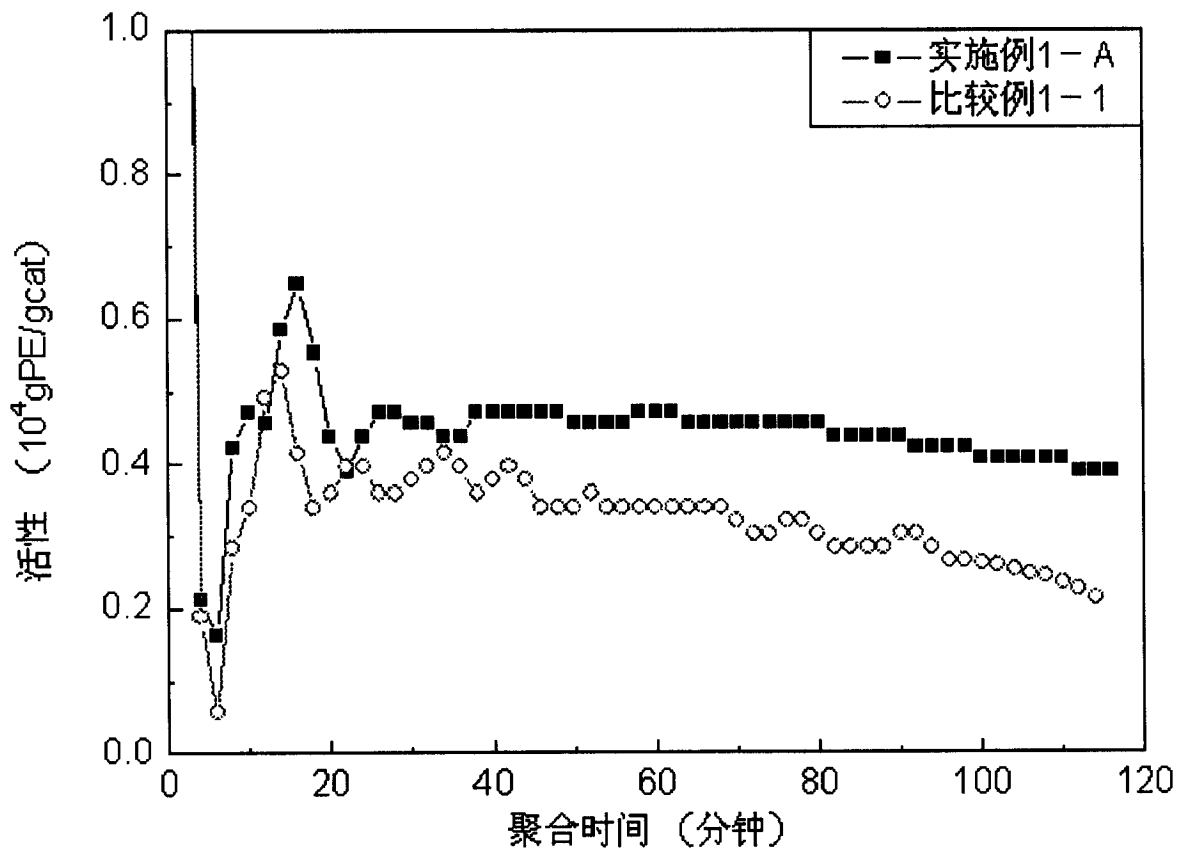


图 2. 实施例 1-A 和比较例 1-1 中进行聚合反应时的聚合动力学曲线