

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08F 10/02 (2006.01)

C08F 4/52 (2006.01)

C08F 2/00 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410066069.0

[43] 公开日 2006年6月21日

[11] 公开号 CN 1789292A

[22] 申请日 2004.12.17

[21] 申请号 200410066069.0

[71] 申请人 扬子石油化工股份有限公司

地址 210048 江苏省南京市六合区大厂新华路 777 号

[72] 发明人 戴厚良 尤侯平 李传峰 姚小利
李晓强 马忠林 王亚明 柏基业

[74] 专利代理机构 南京知识律师事务所

代理人 栗仲平

权利要求书 5 页 说明书 17 页

[54] 发明名称

负载型非茂金属催化剂在淤浆法乙烯聚合工艺中的应用方法

[57] 摘要

负载型非茂金属催化剂在淤浆法乙烯聚合工艺中的应用，负载型非茂金属催化剂与助催化剂组成催化体系，烯烃聚合包括：乙烯均聚、乙烯与丙烯、丁烯、己烯、辛烯或降冰片烯的共聚合等；催化剂的载体选自：IIA、IIIA、IVA 和 IVB 族金属氧化物在内的无机氧化物，或是氧化混合物和混合氧化物等；助催化剂选自：甲基铝氧烷、乙基铝氧烷、异丁基铝氧烷、三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝、甲基铝氧烷 - 三甲基铝或甲基铝氧烷 - 三甲基铝；助催化剂与催化剂摩尔比为 $Al/Ti = 1 : 1 \sim 500$ 。本发明对甲基铝氧烷的需求量少，反应平稳，聚合温度易于控制，无粘釜现象。所制得的聚烯烃具有优良的颗粒形态，聚合物堆密度最高可达到 0.385 克/毫升。

1、一种负载型非茂金属催化剂在淤浆法乙烯聚合工艺中的应用方法，淤浆聚合过程采用负载型非茂金属催化剂，

该负载型非茂金属催化剂与助催化剂组成催化体系，直接用于乙烯淤浆法聚合，

所述的烯烃聚合包括：乙烯均聚、乙烯与丙烯、丁烯、己烯、辛烯或降冰片烯的共聚合，或是在氢气存在下的乙烯均聚、乙烯与丙烯、丁烯、己烯、辛烯或降冰片烯的共聚合；

所述的负载型非茂金属催化剂，作为载体的多孔固体是多孔有机材料：II A、III A、IV A 族和IV B 族金属氧化物在内的无机氧化物，或是氧化混合物和混合氧化物，或是由气态金属氧化物或硅化合物通过高温水解过程而制备的氧化材料；

所述的助催化剂选自：甲基铝氧烷、乙基铝氧烷、异丁基铝氧烷、三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝、甲基铝氧烷-三甲基铝或甲基铝氧烷-三甲基铝；

助催化剂与负载型非茂金属催化剂摩尔比配比为 $Al / Ti = 1: 1 \sim 1000$ ；

聚合温度为 $10 \sim 100^{\circ}C$ ，聚合压力为 $0.1 \sim 3.0MPa$ ；

氢气量体积比在总气体量的 $0.01 \sim 0.99$ ；

涉及到的溶剂是矿物油和不同的液态碳氢化合物，是从5到12个碳原子的烃类溶剂，或是被氯原子取代的烃类溶剂。

2、按照权利要求1所述的负载型非茂金属催化剂在淤浆法乙烯聚合工艺中的应用方法，其特征在于，

所述的助催化剂选用铝氧烷或烷基铝，或是两者的混合物；

所述的聚合温度为 $30 \sim 95^{\circ}C$ ，聚合压力为 $0.5 \sim 2.0MPa$ ；

所述的助催化剂与负载型非茂金属催化剂摩尔比配比为 $Al / Ti = 1: 10 \sim$

500;

所述的助催化剂选自：甲基铝氧烷、乙基铝氧烷、异丁基铝氧烷、三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝；

助催化剂与负载型非茂金属催化剂摩尔比配比为 $Al/Ti = 1: 1 \sim 500$;

聚合温度为 $10 \sim 95^{\circ}C$ ，聚合压力为 $0.1 \sim 1.0MPa$;

氢气量体积比在总气体量的 $0.01 \sim 0.50$;

所述的烃类溶剂，或是被氯原子取代的烃类溶剂是：芳香族溶剂；或是6到10个碳原子的脂肪族溶剂；6到12个碳原子的环脂肪族溶剂，或者是它们的混合物。

3、按照权利要求2所述的负载型非茂金属催化剂在淤浆法乙烯聚合工艺中的应用方法，其特征在于，

所述的负载型非茂金属催化剂是指，由以下方法制备的催化剂：

将载体与化学活化剂作用，得到修饰载体；

将镁化合物溶解于四氢呋喃-醇混合体系中形成溶液，再将修饰载体加入到此溶液中进行反应，经过滤洗涤、干燥和抽干后制得复合载体；

将非茂金属烯烃聚合催化剂溶解于溶剂中，然后与复合载体反应后洗涤过滤、干燥抽干，制得负载型非茂金属催化剂；

所述的被氯原子取代的烃类溶剂选自二氯甲烷；所述的芳香族溶剂选自甲苯和二甲苯；所述的脂肪族溶剂，选自己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷及它们的异构体；所述的环脂肪族溶剂，选自四氢呋喃、甲苯或环己烷，或者是它们的混合物。

4、按照权利要求3所述的负载型非茂金属催化剂在淤浆法乙烯聚合工艺中的应用方法，其特征在于，

所述的负载型非茂金属催化剂的制备方法中还设有以下步骤中的一个或两个：

作为载体的多孔固体在与化学活化剂作用之前，先进行热活化处理；

复合载体在与非茂金属烯烃聚合催化剂反应之前，先与化学处理剂作用，制得修饰复合载体，修饰复合载体与非茂金属烯烃聚合催化剂反应制得负载型非茂金属催化剂。

5、按照权利要求3或4所述的负载型非茂金属催化剂在淤浆法乙烯聚合工艺中的应用方法，其特征在于，

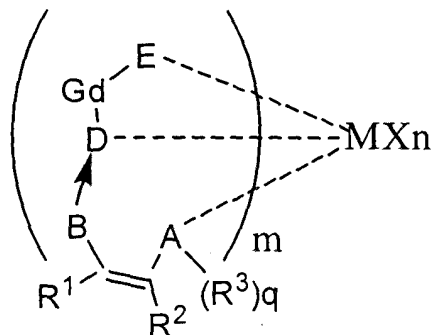
在负载型非茂金属催化剂的制备方法中，所述的化学活化剂选自金属卤化物、金属烷基化物、金属烷氧基化物、有机硅化合物或它们的混合物；

所述的镁化合物选自卤化镁、烷氧基卤化镁、烷氧基镁，或它们的混合物；

将载体与镁化合物作用的过程中，所述的四氢呋喃-醇混合溶剂选自四氢呋喃-脂肪醇、四氢呋喃-环醇或四氢呋喃-芳香醇。

6、按照权利要求5所述的负载型非茂金属催化剂在淤浆法乙烯聚合工艺中的应用方法，其特征在于，

所述的负载型非茂金属催化剂是具有如下结构的配合物：



其中：

m: 1、2 或 3；

q: 0 或 1；

d: 0 或 1；

n: 1、2、3 或 4；

M: 过渡金属原子;

X: 是包括卤原子、氢原子、 $C_1 - C_{30}$ 的烃基及 $C_1 - C_{30}$ 的取代的烃基、含氧基团、含氮基团、含硫基团、含硼基团、含铝基团、含磷基团、含硅基团、含锆基团、或含锡基团在内的基团, 几个X可以相同, 也可以不同, 还可以彼此成键成环;

结构式中所有配体所带负电荷总数的绝对值应与结构式中金属M所带正电荷的绝对值相同, 所有配体包括X及多齿配体;

A: 氧原子、硫原子、硒原子、 $R^{21}N$ 或 $R^{21}P$;

B: 指含氮基团、含磷基团或 $C_1 - C_{30}$ 的烃类;

D: 指氧原子、硫原子、硒原子、含 $C_1 - C_{30}$ 烃基的含氮基团、含 $C_1 - C_{30}$ 的烃基的含氮或 $C_1 - C_{30}$ 的烃基的含磷基团、其中N、O、S、Se、P为配位原子;

E: 指含氮基团、含氧基团、含硫基团、含硒基团、含磷基团, 其中N、O、S、Se、P为配位原子;

G: 为惰性基团, 包括 $C_1 - C_{30}$ 的烃基、 $C_1 - C_{30}$ 的取代烃基或惰性功能性基团;

→: 指单键或双键;

.....: 指配位键、共价键或离子键;

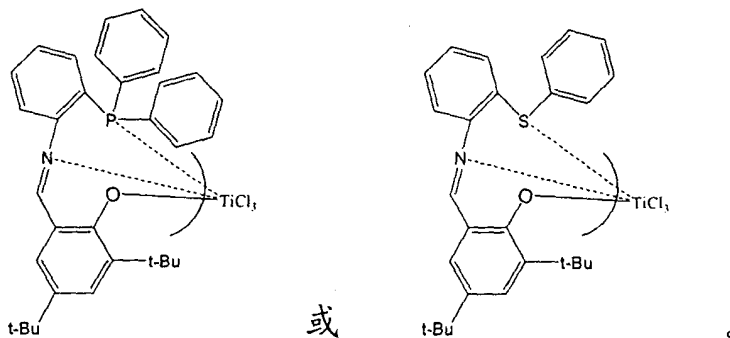
—: 指共价键或离子键;

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^{21} 、氢、 $C_1 - C_{30}$ 烃基、卤素原子、 $C_1 - C_{30}$ 的取代烃基或惰性功能性基团, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^{21} 基团彼此间可以相同也可以不同, 其中相邻基团如 R^1 、 R^2 、 R^3 部分可以彼此成键成环;

烃基指含 $C_1 - C_{30}$ 的烷基、 $C_1 - C_{30}$ 的环状烃基、 $C_2 - C_{30}$ 的含碳碳双键的基团、 $C_2 - C_{30}$ 的含碳碳三键的基团、 $C_6 - C_{30}$ 的芳香烃基、 $C_8 - C_{30}$ 的稠环烃基或 $C_4 - C_{30}$ 的杂环化合物。

7、按照权利要求6所述的负载型非茂金属催化剂在淤浆法乙烯聚合工艺中的应用方法，其特征在于，

所述的非茂金属催化剂采用具有以下结构的化合物：



8、按照权利要求6或7所述的负载型非茂金属催化剂在淤浆法乙烯聚合工艺中的应用方法，其特征在于，所述的载体采用硅胶。

负载型非茂金属催化剂在淤浆法乙烯聚合工艺中的应用方法

技术领域

本发明属于乙烯聚合工艺，涉及负载型非茂金属烯烃聚合催化剂在淤浆法乙烯聚合工艺中的应用方法，换言之，是一种采用负载型非茂金属烯烃聚合催化剂的低压淤浆法乙烯聚合工艺方法。

背景技术

非茂金属烯烃聚合催化剂配位原子为氧、氮、硫和碳等，不含有环戊二烯基团，是二十世纪九十年代初期发现并得到展开研究的，其催化活性可以达到甚至超过茂金属烯烃聚合催化剂，而且同时保持了茂金属催化体系的聚合物可控、分子量分布窄、可以对聚合物进行分子剪裁、聚合物分子量和支化度可以调控等优点，而且由于此类催化剂亲氧性弱，可以实现极性单体与烯烃的共聚，从而生产出性能优异的功能化聚烯烃材料。

均相聚合时，形成的聚合物会产生粘釜和缠绕搅拌桨的现象，这对反应器的正常运转和反应器内物料的热交换有较大的影响，不利于工业化的连续生产。另外，均相催化体系中需要大量的助催化剂甲基铝氧烷，使聚烯烃的生产成本增加，而且由于大量助催化剂的引入，对产品性能也产生了不利的影 响，有些甚至需要在后序加工中除去聚合过程中引入的铝，进一步增加了过程的成本。专利 WO03/010207 所制备的一种烯烃聚合及共聚合催化剂或催化体系，具有广泛的烯烃聚合和共聚性能，适用于多种形式的聚合工艺，但在烯烃聚合时需要较高的助催化剂用量才能获得合适的烯烃聚合活性，而且聚合过程存在着粘釜现象。

根据茂金属烯烃聚合催化剂工业化应用的经验 (Chem Rev, 2000, 100: 1347; Chem Rev, 2000, 100: 1377)，均相非茂金属烯烃聚合催化剂的负载化十

分必要。

催化剂负载化的主要目的是为了改善催化剂的聚合性能和聚合物的成粒形态。其表现为在一定程度上适当降低了催化剂的初始活性，从而减少甚至避免了聚合过程中的结块或暴聚现象；催化剂经负载化后能够改善聚合物的形态，提高聚合物的表观密度，可以使其满足更多的聚合工艺过程，如气相聚合或淤浆聚合等，同时负载化过程可以大幅度地降低催化剂的制备和烯烃聚合成本，改善聚合性能，延长催化剂聚合活性寿命等。EP 0206794 使用 MAO 改性氧化物载体和随后使用金属茂，客观上限制了载体材料的性能对聚合物颗粒度的控制能力。EP 685494 将甲基铝氧烷作用于亲水性氧化物，用多官能度有机交联剂和随后使用活化 MAO / 金属茂配合物，有可能降低聚合产物的堆积密度，不利于工业使用。

专利 CN 1352654 选用有机铝、有机硅、有机镁和有机硼化合物处理载体，然后负载杂原子配体的单中心烯烃聚合催化剂，所得到的负载型催化剂具有高活性和长贮存期。EP 295312 描述了在有机或无机粒状载体存在的情况下，将铝氧烷溶液和一种不能溶解铝氧烷的溶剂接触，导致铝氧烷沉淀在载体上。WO 97/26285 描述高压下制备负载型茂金属催化剂的方法，生产周期长，负载效率不高。而 CN 1307065 在超声波振荡作用下，用铝氧烷处理载体后负载茂金属催化剂，负载化过程并不经济。

专利 CN 1174849 将脱羟基的二氧化硅在甲苯介质中用 MAO 处理后，再负载茂金属催化剂，文中没有给出负载型催化剂的聚合活性数据。专利 CN1120550 提出一种催化剂负载化的方法，其主要是将亲水的、大孔的、细碎的无机载体，先热活化后与铝氧烷反应，继而与多官能有机交联剂反应，最后与金属茂和活化剂的反应产物混合，从而制得负载型金属茂催化剂，但在负载过程中铝氧烷的用量较高。CN 1053673 采用微波作用使催化剂和负载在载体材料上的助催化剂在悬浮液中互相接触，进而制得一种稳定结构的负

载型催化剂，但这种方法需要微波装置，操作起来并不简单。CN1323319 采用催化剂材料浸渍机械流动状态的多孔颗粒载体，即将相当于载体孔体积的催化剂溶液喷至载体上，进而干燥制得负载型催化剂，这种负载化方法客观上要求催化剂的溶解度足够大，否则不能保证催化剂负载的均匀性和负载量。专利 WO96/00243 描述了一种负载型催化剂组合物的制备方法，包括在溶剂中混合桥连的双茛基金属茂和铝氧烷形成溶液，然后使所述溶液与多孔载体结合，其中所述溶液的总容积低于形成浆液时的溶液体积。

以无水氯化镁为载体的催化剂在烯烃聚合过程中显示出较高的催化活性，但此类催化剂非常脆，在聚合反应器中容易破碎，从而导致聚合物形态不好。二氧化硅负载的催化剂具有很好的流动性，可用于气相流化床聚合，但二氧化硅负载茂金属和非茂催化剂则表现出较低的催化活性。因此如果将氯化镁和二氧化硅进行很好的有机结合，就可能制备出具有高催化活性，粒度大小可控及良好耐磨损强度的催化剂。

EP 0878484 报道了用低氯化镁含量（小于 3%）的 $MgCl_2/SiO_2$ 双载体负载锆茂金属制备的催化剂可用于乙烯的均聚或共聚，具有较好的催化活性。

专利 CN 1364817 公开了氯化镁 / 二氧化硅负载的 β -二酮半茂钛金属催化剂的制备方法和聚合应用，其乙烯聚合活性达到 7.42×10^6 克聚乙烯 / 摩尔钛 · 小时，但专利中没有关于聚合物成粒性能方面的具体数据。

专利 EP260130 提出将负载型茂金属或非茂过渡金属催化剂负载于甲基铝氧烷处理的硅胶载体之上，这里的非茂过渡金属仅仅是指 $ZrCl_4$ 、 $TiCl_4$ 或者 $VOCl_3$ ，专利认为最优的是载体表面经有机镁或镁化合物与烷基铝的混合物，但是这个过程比较复杂，需要经过许多制备步骤。

专利 WO03/047752A1 和 WO03/047751A1 提供了复合催化剂（齐格勒-纳塔与茂金属催化剂、或者非茂金属催化剂和茂金属催化剂）在硅胶上的负载化方法，专利认为，钛或钒的氯化物或氯氧化物是非茂金属催化剂组份，

由此得到的催化剂是双金属催化剂。

烯烃聚合催化剂的活性是其应用的首要条件。但是，非茂金属催化剂经过惰性载体负载后，催化烯烃聚合活性都会有或多或少的减少，有些甚至活性降低一个数量级以上，从而导致负载型催化剂在应用上的不经济。更为甚者，活性降低后，所得聚合物灰分增加，在生产中需要附加脱灰工艺，更导致成本增加和生产装置的复杂度，限制了其在聚烯烃催化生产中的进一步应用。

发明内容

本发明的目的是在现有技术的基础上提供一种采用一类在载体上负载化的非茂金属烯烃聚合催化剂的淤浆法烯烃聚合生产工艺，即，负载型非茂金属催化剂在淤浆法乙烯聚合工艺中的应用方法。所述的负载化非茂金属烯烃聚合催化剂可以用于催化乙烯均聚、乙烯与丙烯、丁烯、己烯、辛烯或降冰片烯的共聚合，或是在氢气存在下乙烯均聚、乙烯与丙烯、丁烯、己烯、辛烯或降冰片烯的共聚合。

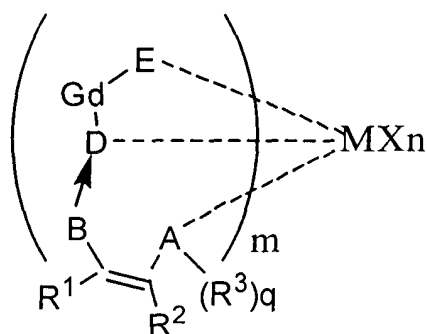
上述方法中涉及的淤浆法用负载型非茂金属聚乙烯催化剂，由负载型非茂金属催化剂和助催化剂两部分组成。为了实现该发明目的，本发明所提及的负载型非茂金属催化剂的制备方法，包括以下几个步骤：

将载体与化学活化剂作用，得到修饰载体；

将镁化合物溶解于四氢呋喃-醇混合体系中形成溶液，再将修饰载体加入到此溶液中进行反应，经过滤洗涤、干燥和抽干后制得复合载体；

将非茂金属烯烃聚合催化剂溶解于溶剂中，然后与复合载体反应后洗涤过滤、干燥抽干，制得负载型非茂金属催化剂。

所述的非茂金属催化剂是具有如下结构的配合物：



其中:

m: 1、2 或 3;

q: 0 或 1;

d: 0 或 1;

n: 1、2、3 或 4;

M: 过渡金属原子;

X: 是包括卤原子、氢原子、 $C_1 - C_{30}$ 的烃基及 $C_1 - C_{30}$ 的取代的烃基、含氧基团、含氮基团、含硫基团、含硼基团、含铝基团、含磷基团、含硅基团、含锗基团、或含锡基团在内的基团, 几个 X 可以相同, 也可以不同, 还可以彼此成键成环;

结构式中所有配体所带负电荷总数的绝对值应与结构式中金属 M 所带正电荷的绝对值相同, 所有配体包括 X 及多齿配体;

A: 氧原子、硫原子、硒原子、 $R^{21}N$ 或 $R^{21}P$;

B: 指含氮基团、含磷基团或 $C_1 - C_{30}$ 的烃类;

D: 指氧原子、硫原子、硒原子、含 $C_1 - C_{30}$ 烃基的含氮基团、含 $C_1 - C_{30}$ 的烃基的含氮或 $C_1 - C_{30}$ 的烃基的含磷基团、其中 N、O、S、Se、P 为配位原子;

E: 指含氮基团、含氧基团、含硫基团、含硒基团、含磷基团, 其中 N、O、S、Se、P 为配位原子;

G: 为惰性基团, 包括 $C_1 - C_{30}$ 的烃基、 $C_1 - C_{30}$ 的取代烃基或惰性功

能性基团;

→: 指单键或双键;

.....: 指配位键、共价键或离子键;

—: 指共价键或离子键;

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^{21} 、氢、 C_1-C_{30} 烷基、卤素原子、 C_1-C_{30} 的取代烷基或惰性功能性基团, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^{21} 基团彼此间可以相同也可以不同, 其中相邻基团如 R^1 、 R^2 、 R^3 部分可以彼此成键成环;

烷基指含 C_1-C_{30} 的烷基、 C_1-C_{30} 的环状烷基、 C_2-C_{30} 的含碳碳双键的基团、 C_2-C_{30} 的含碳碳三键的基团、 C_6-C_{30} 的芳香烷基、 C_8-C_{30} 的稠环烷基或 C_4-C_{30} 的杂环化合物。

作为载体的多孔固体是多孔有机材料: II A、III A、IV A 族和 IV B 族金属氧化物在内的无机氧化物, 或是氧化混合物和混合氧化物, 或是由气态金属氧化物或硅化合物通过高温水解过程而制备的氧化材料;

所述的化学活化剂为能够与载体表面羟基反应的化合物, 选自金属卤化物、金属烷基化物、金属烷氧基化物、有机硅化合物或它们的混合物;

所述的镁化合物选自卤化镁、烷氧基卤化镁、烷氧基镁, 或它们的混合物;

将载体与镁化合物作用的过程中, 所述的四氢呋喃-醇混合溶剂选自四氢呋喃-脂肪醇、四氢呋喃-环醇或四氢呋喃-芳香醇;

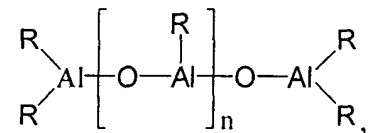
负载化过程中所用到的溶剂是矿物油或不同的液态碳氢化合物, 选自从 5 到 12 个碳原子的烃类溶剂, 或被氯原子取代的烃类溶剂, 或 6 到 10 个碳原子的脂肪族溶剂, 或 6 到 12 个碳原子的环脂肪族溶剂。

该负载型催化剂制备方法的优化方案中还可以设有以下步骤中的一个或两个:

作为载体的多孔固体在与化学活化剂作用之前, 先进行热活化处理;

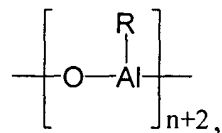
复合载体在与非茂金属烯烃聚合催化剂反应之前，先与化学处理剂作用，制得修饰复合载体，修饰复合载体与非茂金属烯烃聚合催化剂反应制得负载型非茂金属催化剂。

所述的化学处理剂选自铝氧烷、烷基铝、IVA 或 IVB 族的卤化物，或是两者的混合物。具体说来铝氧烷采用线性型 (I):



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

和/或环状型铝氧烷 (II) 的铝氧烷:



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

在结构 (I) 和 (II) 中，R 基团可以相同或不同，且为 C1-C8 烷基，包括甲基铝氧烷、乙基铝氧烷、异丁基铝氧烷、丁基铝氧烷等。优选 R 基团是相同的且为甲基、异丁基、苯基或苄基，最优选甲基，n 为 1-50 的整数，优选 10~30。如甲基铝氧烷 (MAO)、乙基铝氧烷 (EAO)、异丁基铝氧烷 (IBAO) 等。

复合载体与化学处理剂配比为 1 克: 1~100 毫摩尔，优选的配比为 1 克: 2~25 毫摩尔。修饰复合载体与非茂金属催化剂质量比为 1: 0.01~0.50，优选质量比为 1: 0.05~0.30。

例如：作为载体的多孔固体采用硅胶（经热活化的脱羟基硅胶降至室温后需要在惰性气氛下保存）；所述的镁化合物采用氯化镁，氯化镁与硅胶的质量比为 1: 0.1~40；所述的四氢呋喃-醇混合溶剂采用四氢呋喃-乙醇；所述的溶剂矿物油或不同的液态碳氢化合物采用四氢呋喃、甲苯或己烷。

采用上述负载型非茂金属催化剂用于淤浆聚合过程，即构成本发明：负载型非茂金属催化剂在淤浆法乙烯聚合工艺中的应用方法。其主要特点是：

负载型非茂金属催化剂与助催化剂组成催化体系，直接用于乙烯淤浆法聚合。

本发明的应用方法包括以下步骤：

将负载型非茂金属催化剂与助催化剂加入到聚合反应器中；

在聚合工艺条件，引入聚合单体和或共聚合单体进行烯烃聚合或共聚合；

其中，负载型非茂金属催化剂加入溶剂后，和助催化剂先进行混合后，再加入到聚合反应器中，或者，负载型非茂金属催化剂和助催化剂分别先后，或者同时加入到聚合反应器中。

助催化剂选用铝氧烷或烷基铝，或是两者的混合物，如甲基铝氧烷(MAO)、乙基铝氧烷(EAO)、异丁基铝氧烷(IBAO)、三甲基铝(TMA)、三乙基铝(TEA)、三异丁基铝(TIBA)、MAO-TEA、MAO-TMA等；优选MAO、TEA或TIBA。

助催化剂与负载型非茂金属催化剂配比为 $Al/Ti = 1:1 \sim 1000$ (摩尔比)，优选的配比为 $Al/Ti = 1:10 \sim 500$ (摩尔比)。

聚合温度为 $10 \sim 100^\circ C$ ，优选 $30 \sim 95^\circ C$ ，聚合压力为 $0.1 \sim 3.0 MPa$ ，优选 $0.5 \sim 2.0 MPa$ 。

淤浆过程制备乙烯聚合物可以是乙烯均聚、乙烯与 $C_3 - C_{12}$ 的烯烃共聚合，或在氢气存在下乙烯均聚、乙烯与 $C_3 - C_{12}$ 的烯烃共聚合； $C_3 - C_{12}$ 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。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。

为了调节聚合物的熔融指数，通常在聚合过程使用氢气作为链转移剂。使用的氢气量可在总气体量的 $0.01 \sim 0.99$ (体积比)。

本发明所涉及到的溶剂可以是矿物油和不同的液态碳氢化合物。典型的溶剂是从5到12个碳原子的烃类溶剂，或是被氯原子取代的烃类溶剂，如二氯甲烷。优选芳香族溶剂如甲苯和二甲苯；或是6到10个碳原子的脂肪族溶剂，如己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷及它们的异构体，6到12个碳原子的环脂肪族溶剂，如环己烷；或者是它们的混合物。最优选四氢呋喃、甲苯或己烷。用于淤浆聚合所用溶剂优选己烷。

洗涤、过滤、干燥和抽干过程是采用本领域熟知的方法，如淋洗，即在密闭或活性气氛下，在一个不可通过淋洗固体但可通过溶剂的砂芯漏斗上，通过溶剂的反复冲洗以达到洗涤过滤的目的；或采用筛洗，即静置除去上层液体，然后再加入溶剂，如此重复这些过程以达到洗涤过滤的目的；或最为通常的方法是将需要洗涤过滤的体系到入砂芯漏斗中，通过抽滤作用抽去溶剂，然后再加入溶剂，再抽滤，从而达到洗涤过滤的目的。本发明优选抽滤方法。洗涤过滤过程优选重复2~4次。

将固体在温度约为0~120℃下进行减压干燥，直到获得流动性的催化剂载体粉末为止。这个干燥过程时间的长短依赖于所用温度，以及真空系统的能力和体系的密闭情况有关。

以上所述的载体的化学处理过程和非茂金属烯烃聚合催化剂的负载过程均需要在严格的无水无氧条件下进行，这里所说的无水无氧条件是指体系中水和氧的含量持续小于10ppm，无水无氧条件是获得高活性负载型催化剂的关键因素之一。

充分地洗涤过滤、干燥抽干过程也是获得高活性和良好粒子形态聚合物的关键。洗涤过滤过程除去游离态的物质，干燥抽干可以获得反应物质的良好结合力。

有益效果：采用本发明公开的方法，淤浆聚合过程对甲基铝氧烷的需求量少，甚至可以完全不用。同时该催化剂进行淤浆聚合时，反应平稳，聚合

温度易于控制，无粘釜现象。

本发明发现，采用本发明所制备的负载型非茂金属烯烃聚合催化剂所制得的聚烯烃具有优良的颗粒形态，聚合物堆密度最高可达到 0.385 克/毫升。

具体实施方式

实施例 1

制备负载型非茂金属催化剂

(1) 硅胶的热活化处理

取 ES70 型硅胶 (Ineos 公司产品) 在氮气气氛下焙烧。其焙烧条件为：升温速率 5°C/Min, 200°C 下恒温 0.5h, 400°C 下恒温 0.5h, 然后在 600°C 下恒温 4h, 最后在氮气气氛下自然冷却。记为 ES70-650 载体。

(2) 修饰载体的制备

取 10g ES70-650 载体, 加入 200ml 甲苯, 搅拌下加入 50ml TiCl_4 (5v/v% TiCl_4 己烷溶液), 20°C 下搅拌反应 16 小时, 过滤, 用 150ml 甲苯分三次洗涤、干燥和真空抽干。

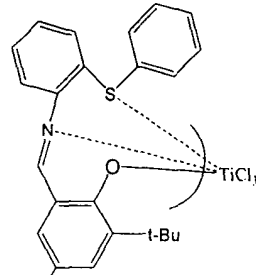
(3) 复合载体的制备

将分析纯氯化镁在 500°C、空气气氛下煅烧 3h 制得无水氯化镁。在无水无氧的氮气气氛下 (水和氧的含量均低于 5ppm), 称取 10 克无水氯化镁, 加入 200ml 四氢呋喃, 滴加 25ml 无水乙醇 (3A 分子筛浸泡 4 日)。氯化镁完全溶解后, 再加入前述载体, 50°C 下搅拌 4h, 过滤, 用 240ml 甲苯分三次洗涤, 最后干燥和真空抽干, 得 19.9g 复合载体。

(4) 修饰复合载体的制备

加入 180ml 甲苯到 19.9 g 复合载体中, 滴加 20ml 甲基铝氧烷 (10wt% MAO 甲苯溶液) 和 5ml TiCl_4 , 20°C 下搅拌反应 2 小时。过滤, 用 240ml 甲苯分三次洗涤, 最后干燥和真空抽干。

(5) 负载型非茂金属催化剂的制备



称取修饰复合载体 5g, 与 1.25g 结构式为 $t\text{-Bu}$ 的非茂金属

催化剂和 7ml 四氢呋喃组成的溶液进行等体积浸渍, 并充分搅拌均匀, 最后抽干。得到干的、可流动、桔红色的负载型催化剂。

催化剂记为 CAT-1。

采用上述负载型非茂金属催化剂的淤浆聚合过程:

负载型非茂金属催化剂与助催化剂组成催化体系, 直接用于乙烯淤浆法聚合。

为了调节聚合物的熔融指数, 在聚合过程使用氢气作为链转移剂。使用的氢气量可在总气体量的 0.01 ~ 0.99 (体积比)。

本实施例所涉及到的溶剂是己烷。

洗涤、过滤、干燥和抽干, 本实施例采用抽滤方法: 将需要洗涤过滤的体系到入砂芯漏斗中, 通过抽滤作用抽去溶剂, 然后再加入溶剂, 再抽滤, 从而达到洗涤过滤的目的。洗涤过滤过程优选重复 2 ~ 4 次。

将固体在温度约为 0 ~ 120°C 下进行减压干燥, 直到获得流动性的催化剂载体粉末为止。这个干燥过程时间的长短依赖于所用温度, 以及真空系统的能力和体系的密闭情况有关。

以上所述的载体的化学处理过程和非茂金属烯烃聚合催化剂的负载过程均需要在严格的无水无氧条件下进行, 这里所说的无水无氧条件是指体系中水和氧的含量持续小于 10ppm, 无水无氧条件是获得高活性负载型催化剂的关键因素之一。

充分地洗涤过滤、干燥抽干过程也是获得高活性和良好粒子形态聚合物

的关键。洗涤过滤过程除去游离态的物质，干燥抽干可以获得反应物质的良好合力。

实施例 2

与实施例 1 基本相同，但有如下改变：

催化剂的制备中硅胶采用 ES70X，催化剂记为 CAT-2；

采用上述负载型非茂金属催化剂的淤浆聚合过程也与实施例 1 基本相同，但助催化剂选用乙基铝氧烷 (EAO)。

实施例 3

与实施例 1 基本相同，但有如下改变：

催化剂的制备中硅胶为 ES70Y，催化剂记为 CAT-3。

助催化剂选用异丁基铝氧烷 (IBAO)；

本实施例的溶剂是四氢呋喃；

氯化镁改为乙氧基镁。

实施例 4

与实施例 1 基本相同，但有如下改变：

催化剂的制备中硅胶为中空硅胶，催化剂记为 CAT-4；

氯化镁改为烷氧基卤化镁、烷氧基镁的混合物。

实施例 5

与实施例 1 基本相同，但有如下改变：

催化剂的制备中载体为载体为氧化铝和氧化硅的混合物（氧化铝和氧化硅质量比为 1: 2）；

催化剂的制备用 2mlMAO (10wt% 甲苯溶液) 代替 20mlMAO (10wt% 甲苯溶液)；

而且本实施例催化剂的制备中没有实施例 1 中的第 1 步骤“热活化处理”与第 4 步骤“修饰复合载体的制备”；

氯化镁改为氯化镁与乙氧基氯化镁的混合物（氯化镁与乙氧基氯化镁质量必为 4: 1）。

化学处理剂选用三乙基铝（TEA）；

催化剂制备用溶剂为戊烷。

实施例 6

与实施例 1 基本相同，但有如下改变：

载体为由 SiH_4 经过其相水解得到的二氧化硅。

催化剂的制备用 20ml 三乙基铝（0.43mol/l 己烷溶液）代替 20mlMAO（10wt% 甲苯溶液），催化剂记为 CAT-6。

实施例 7

与实施例 1 基本相同，但有如下改变：

载体为聚苯乙烯，表面具有乙氧基官能团。

修饰复合载体不用甲基铝氧烷；非茂金属催化剂负载时，5g 修饰复合载体与 1.5g 非茂金属催化剂的 20ml 四氢呋喃溶液浸渍后直接抽干。

载体选择氧化铝。

催化剂制备用溶剂为癸烷。

催化剂记为 CAT-7。

实施例 8

与实施例 1 基本相同，但有如下改变：

载体为聚丙烯载体。

修饰复合载体用 2mlMAO（10wt% 甲苯溶液）代替 20mlMAO（10wt% 甲苯溶液）；非茂金属催化剂负载时，5g 修饰复合载体与 1.5g 非茂金属催化剂的 20ml 甲苯溶液浸渍后直接抽干。

催化剂记为 CAT-8。

实施例 9

与实施例 1 基本相同，但有如下改变：

载体为 CS-2133 型硅胶。

催化剂的制备除复合载体的制备中以 39ml 丁醇代替 25 ml 乙醇；

催化剂制备用溶剂为二氯乙烷。

催化剂记为 CAT-9。

实施例 10

与实施例 1 基本相同，但有如下改变：

复合载体的制备中以 200ml 己烷代替 200 ml 四氢呋喃；2mlMAO (10wt % 甲苯溶液) 代替 20mlMAO (10wt % 甲苯溶液)。催化剂记为 CAT-10。

实施例 11

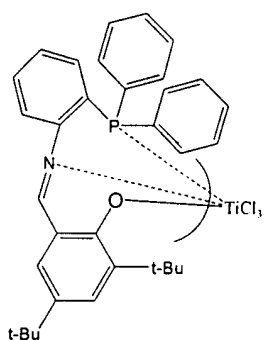
与实施例 1 基本相同，但有如下改变：

复合载体制备中，以 200ml 己烷代替 200 ml 四氢呋喃；20ml 三乙基铝 (0.43mol/l) 己烷溶液) 代替 20mlMAO (10wt % 甲苯溶液)。

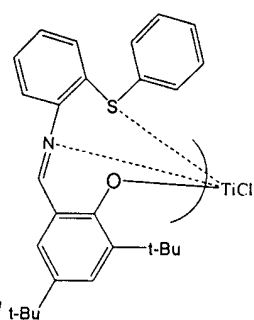
催化剂记为 CAT-11。

实施例 12

催化剂的制备除采用结构式为



的非茂金属催化剂替代结构式为



的非茂

金属催化剂外，其余与实施例 1 相同。

催化剂记为 CAT-12。

实施例 13

与实施例 1 基本相同，但有如下改变：

催化剂的制备除修饰载体的制备中以四氯化硅代替四氯化钛；

催化剂负载用溶剂环己烷。

催化剂记为 CAT-13；

实施例 14

与实施例 1 基本相同，但有如下改变：

非茂金属催化剂负载时，5g 修饰复合载体与 1.5g 非茂金属催化剂的 100ml 甲苯溶液浸渍 16 小时后，过滤，120ml 甲苯分三次洗涤，最后干燥抽干。

催化剂记为 CAT-14。

实施例 15

与实施例 1 基本相同，但有如下改变：

载体不进行热活化，直接与化学活化剂作用，得到修饰载体。

催化剂负载用溶剂为二甲苯。

催化剂记为 CAT-15。

实施例 16

与实施例 1 基本相同，但有如下改变：

复合载体直接与非茂金属烯烃聚合催化剂反应，之前不与化学处理剂作用。

催化剂制备用溶剂为四氢呋喃。

催化剂记为 CAT-16。

淤浆聚合反应结果一览表

负载型非茂金属催化剂	催化剂用量 (mg)	助催化剂	助催化剂用量 (ml)	聚合釜容积 (L)	聚合温度 (°C)	溶剂	聚合型式	聚合压力 (MPa)	聚合时间 (h)	催化剂活性 (KgPE/gCat)	堆密度 (g/ml)
CAT-1	23.4	MAO	2.3	2	65	己烷	乙辛共聚(辛烯 30g)	2.0	3	21.4	0.30
CAT-1	19.4	TIBA	2.0	2	85	己烷	乙烯均聚	0.8	3	17.4	0.29
CAT-2	23	TEA	2.3	2	65	己烷	氢调(0.80MPa) 乙烯均聚	2.0	2	1.17	0.23
CAT-3	17.4	MAO	1.75	2	60	己烷	乙烯均聚	2.0	2	12.1	0.33
CAT-4	20	MAO	2.0	2	50	己烷	乙烯与丁烯共聚	2.0	2	8.35	0.31
CAT-5	22	MAO	2.2	2	85	二氧乙烷	乙烯均聚	0.7	4	14.7	0.335
CAT-5	22.9	MAO	2.3	2	85	己烷	氢调(0.15MPa) 乙烯均聚	0.7	4	6.2	0.335
CAT-6	21	TEA	2.1	2	85	己烷	氢调(0.05MPa) 乙烯均聚	0.7	4	9.3	0.32
CAT-7	26.3	TEA	2.7	2	85	庚烷	氢调(0.01MPa) 乙烯均聚	0.7	3	12.4	0.26

淤浆聚合反应结果一览表(续)

负载型非 茂金属催 化剂	催化剂用 量 (mg)	助催化剂	助催化剂 用量 (ml)	聚合釜 容积 (L)	聚合温度 ($^{\circ}\text{C}$)	溶剂	聚合型式	聚合压力 (MPa)	聚合时间 (h)	催化剂活性 (KgPE/gCat)	堆密度 (g/ml)
CAT-8	25.5	TEA	2.6	2	85	己烷	氢调 (0.25MPa) 乙烯均聚	0.7	2.5	7.3	0.10
CAT-9	27	TEA	2.7	2	65	戊烷	乙烯与丙烯共聚	2.0	2	11.0	
CAT-10	22	TEA	2.2	2	65	癸烷	乙烯与己烯共聚	0.7	3	16.1	0.31
CAT-11	17.8	TEA	1.8	2	85	辛烷	乙烯均聚	0.7	3	16.7	0.24
CAT-12	19.5	TEA	1.95	2	75	己烷	氢调 (1.90MPa) 乙烯均聚	2.0	2.5	5.4	0.15
CAT-13	16.4	MAO	1.6	2	60	己烷	氢调 (0.50MPa) 乙烯均聚	2.0	2.0	6.4	0.32
CAT-14	22	MAO	2.2	2	85	甲苯	乙烯均聚	0.7	3	11.2	0.30
CAT-15	72.6	TMA	2.6	10	50	己烷	氢调 (0.30MPa) 乙烯与庚烯共聚	1.0	2.0	2.1	0.27
CAT-16	84.1	TPA	3.7	10	95	甲苯	乙烯与降冰片烯 共聚	2.7	3	4.2	0.22