



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 91101854.9

[51] Int.Cl⁵

C08F 10/02

[43] 公开日 1991 年 10 月 9 日

[22] 申请日 91.3.26

[30] 优先权

[32] 90.3.26 [33] IT [31] 19816 A / 90

[71] 申请人 蒙特代普公司

地址 意大利米兰

共同申请人 埃尼凯姆公司

[72] 发明人 弗兰西斯克·玛西 伦佐·伊文尼泽
安东尼奥·卡伯纳罗 劳伦佐·克斯塔
安格勒·莫利

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
代理部
代理人 任宗华

C08F 4/645

说明书页数: 21 附图页数:

[54] 发明名称 聚合和共聚合烯属不饱和化合物用的
有载体催化剂及有关聚合方法

[57] 摘要

介绍了一种用于烯属不饱和化合物聚合和共聚合的有载体催化剂, 它含有一种铝的有机金属化合物和使镁化合物和 / 或钛、钒或铬化合物及尽可能至少一种选自 V、Al、Zr、Hf、Mo 和 Nd 的第二金属的化合物与一种由一种或多种无机氧化物的气凝胶微珠构成的多孔载体相接触得到的第二组分, 其载体具有密度低、孔隙率高和至少 90% 的孔隙的直径取值范围极窄。还介绍了使用该催化剂为基础进行烯属不饱和化合物的聚合反应和共聚合反应的方法。

<21>

权 利 要 求 书

1. 一种在烯属不饱和化合物的聚合反应和共聚合反应中具有活性的有载体催化剂，包括一种铝的有机金属化合物和一种使镁化合物和/或钛、钒或铬化合物及可选加的至少一种选自V、Al、Zr、Hf、Mo和Nd的第二金属化合物接触得到的组分，其特征在于，其多孔载体由一种或多种无机氧化物的气凝胶微珠所构成，其表面积大于300米²/克，孔隙总体积大于1毫升/毫克，其孔隙的至少90%的直径取值范围极窄，所取最大值与最小值之差最多为50埃，所述直径在50—1000埃之间。

2. 根据权利要求1所述的有载体催化剂，其特征在于，气凝胶由一种或多种选自Al、Si、Ti、B、La、Zr、Cr、Sn、Mg和Hf的金属氧化物构成。

3. 根据权利要求1和2所述的有载体催化剂，其特征在于气凝胶是SiO₂。

4. 根据权利要求1和3所述的有载体催化剂，其特征在于气凝胶由其95%孔隙的直径在100—150埃之间的SiO₂微珠构成。

5. 一种烯属不饱和化合物的聚合及共聚合的方法，特别是按在惰性稀释剂中的悬浮法或气相法流化床法或搅拌法，在50—110℃的温度下，5—40巴的总压力下和氢分压与乙烯分压之比为0—10的条件使乙烯聚合或使乙烯与含有3—10个碳原子的 α -烯烃共聚合的方法，其特征在于，该方法在上述某一项或几项权利要求所述的催化剂存在下进行。

6. 根据权利要求 5 所述的制备烯烃共聚物的方法，其特征在于，该 α -烯烃分子中含有 4—8 个碳原子，选自 1-丁烯、1-己烯、1-辛烯、4-甲基-1-戊烯和丙烯。

聚合和共聚合烯属不饱和化合物用的
有载体催化剂及有关聚合方法

本发明涉及用于烯属不饱和化合物聚合的有载体催化剂以及使用该催化剂的聚合方法。

更具体说，本发明涉及一种在烯属不饱和化合物（尤其是乙烯）的聚合反应中，或在乙烯与 α -烯烃的共聚合反应中具有活性的有载体催化剂。该催化剂包括一种铝的有机金属衍生物和一种第二组分，该第二组分由镁化合物和/或钛、钒或铬化合物及可选加的至少一种选自Al、V、Zr和Hf、Nb、Mo的第二种金属的化合物在一种或多种无机氧化物气凝胶微珠状多孔载体存在下反应得到，具有低密度、高孔隙度和至少90%的孔隙的直径取值范围很窄等特征（直径最小值与最大值之差不超过50埃）。

乙烯或一般的 α -烯烃可按低压法，借助齐格勒-纳塔催化剂进行聚合，这是众所周知的。这些催化剂一般由元素周期表中Ⅲ至Ⅵ族元素的化合物（过渡金属化合物与周期表中Ⅰ族至Ⅲ族元素的有机金属化合物或氢化物混合而成。已知的技术包括其过渡金属化合物固着在卤化镁等固体载体上的齐格勒-纳塔催化剂。例如，US 4, 296, 223介绍了一种由二氯化镁、醇化钛和氯化铝相互作用得到的固体催化剂组分；和US 4, 192, 772介绍了一种由镁化合物、钛化合物、锆化合物和卤化铝相互作用得到的固体催化剂组分。

这些催化剂通常都能使得到的烯烃聚合物分别具有宽的或窄的分子量分布，但不能使该聚合物直接以可流动颗粒的形式获得。在本技

术领域上还已知一种固体催化剂组分，这种组分是通过用卤化铝活化一种含有呈卤化物或醇化物形式的镁和钛化合物及电子给体的配合物而获得。这种配合物可沉积在载体上，特别是沉积在多孔载体上，然后活化，得到特别适用于乙烯的气相聚合或共聚合的固体催化剂组分（见 US 4, 359, 561, US 4, 370, 456 或 US 4, 379, 758 等）。

可将气凝胶制成的载体用于催化剂，这也是已知的。例如，《Advance in Colloid and Interface Science》（5/1976）第245页至273页的文章介绍了一种通过水解和缩聚有关金属的醇化物，然后在超临界条件下干燥，制成 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 和其它材料的气凝胶的一般方法。但在该法中，不能控制球形颗粒的颗粒尺寸分布，或者得不到较大百分比的直径变化范围很窄的孔隙。

欧洲专利 213, 987 涉及通过 SiO_2 水溶胶与 SiO_2 气凝胶造粒并干燥制成的由球状二氧化硅构成的催化剂载体。此法得到的产物的表面积不超过 $500 \text{ 米}^2/\text{克}$ 。US 4, 246, 137 介绍了一种制备二氧化硅一氧化锆干凝胶的方法以及该干凝胶在制备烯烃聚合反应催化剂中的应用，该方法包括使锆化合物与碱金属硅酸盐反应，陈化得到的水凝胶，洗涤和最后焙烧。得到的产物的孔隙总体积在 $1.5 \sim 3.5 \text{ 毫升/克}$ 之间，表面积在 $200 - 600 \text{ 米}^2/\text{克}$ 之间，而孔径范围为 $200 - 600 \text{ 埃}$ 。

用已知技术中的有载体催化剂能制成可流动颗粒状聚乙烯，但常会出现由于存在碎屑使聚物流变性能差和颗粒脆性产生的问题。再一个问题是单位重量催化剂得到的聚合物量的产率不能令人满意。这

大概是由于以高活性形式在载体上沉积催化剂组分很困难而造成的。最后，已知的催化剂在根据不同要求用于生产具有不同特性的烯烃聚合物时，其适应性一般不够强。

根据本发明，本申请人已发现，有可能获得一种活性催化剂组分，并由此而获得一种没有上述任何缺陷的在烯属不饱和化合物的聚合反应或共聚合反应中具有高效的催化剂，这可通过在已知的制备这类活性组分的方法中使用一种由无机氧化物气凝胶微珠构成的多孔载体来实现，其特征在于，至少其90%的孔隙的直径大致相同，所述直径取值范围极窄，其最大值与最小值之差不超过50埃。

因此，首先，本发明提供了一种用于烯烃聚合和共聚合的有载体催化剂，它包括一种铝的有机金属衍生物，和通过镁化合物和/或钛、钒或铬化合物及可选加的至少一种选自V、Al、Zr、Mo、Nd和Hf的第二金属的化合物与一种或多种无机氧化物的气凝胶微珠状多孔载体相接触得到的第二组分，其特征为，表面积大于300米²/克，孔隙总体积大于1毫升/克，其孔隙直径取值至少90%在一很窄范围内，最大值与最小值之差不超过50埃，所述直径在50—1000埃之间。应该注意，所述表面积在催化剂形成之后可能缩小。

该有机金属铝化合物可方便地选自烷基铝、烷基铝氢化物、双二烷基铝硫酸盐和烷基铝卤化物（其中烷基部分最多含8个碳原子）。推荐的是其烷基有2—4个碳原子的三烷基铝，如三乙基铝、三丁基铝和三异丁基铝及与氯化二烷基铝的混合物。

所述固体载体由气凝胶微珠构成，其主要特征是孔隙直径分布极

窄。这种气凝胶可含一种或多种无机氧化物，由下列基本操作过程制备而成：

a) 在催化剂和便于使以后的凝胶的孔隙率满意均匀的物质存在下（具体规定见下文），通过水解醇盐或醇盐混合物，制备上述金属的氧化物或氧化物的混合物的胶体溶液（溶胶）（也可就地制备一种或多种醇盐）。

b) 将由此制成的胶体溶液转变为具有要求的直径的液滴，并将它们分散在与该溶胶不相混溶的介质中；

c) 将溶胶液滴转变为凝胶颗粒；

d) 用适宜的溶剂洗涤该凝胶颗粒；

e) 在超临界条件下干燥这些颗粒。

得到的粉料可最后焙烧，以除去仍存在的有机物质或赋予其特殊的性能。

将至少一种醇盐与水混合，制备 a) 的胶体溶液；水与醇盐是不溶混的，但水解产物溶于水，这就是醇盐 (i) 完全水解后该溶液很清澈的原因。

可使用属于元素周期表中 II 族至 VI 族或 VII B 族或 VIII 族之一的金属的醇盐制备有关的溶胶，特别令人关注的是 Al、Si、Ti、B、La、Zr、Hf、Cr、Sn 和 Mo 的醇盐。如上所述，可制备单一氧化物或混合氧化物的粉料，在另一情况中，水解过程 a) 是以适宜的醇盐混合物为基础进行的。

水解是在由酸、碱或无机盐构成的催化剂存在下进行的。通过适当调节水/醇盐比，pH 值和/或体系的温度，即可控制水解动力学性质，同样可控制颗粒尺寸或孔径。如果要制备混合氧化物，也可向已

部分水解的第一组分醇盐中加入第二组分盐（氯化物较好）。在此方法中。得到一种缩聚产物，其中，两种金属均匀分散并由氧桥相连。

通过用低温蒸发等方法除去由过量水和形成的醇构成的溶剂部分，还可进一步调节醇盐水解和部分缩聚之后胶体溶液的特性。

还可通过添加能与无机聚合物配合的物质，如二元醇、二甲基甲酰胺和有机酸等进行改性。除二甲基甲酰胺外，乙二醇和草酸也很有利。

然后，将由 a) 制成的胶体溶液转变为具有规定尺寸的溶胶液滴，权宜的方法参照前面的水解步骤。可按常规技术，如机械搅拌或喷雾干燥的方法进行 b) 的操作。然后将按其中某一方法生产的溶胶液滴转变为凝胶微珠。这种转变可作为缩聚反应的结果直接形成，或通过除去部分溶剂或通过进行离子交换来适当地加速这种转变。最后洗涤凝胶颗粒，并在超临界条件下，最好在选自甲醇、乙醇和二氧化碳的介质存在下进行干燥。就所有可能的气凝胶而言，根据本发明使用表面积（BET）大于 $300 \text{ 米}^2/\text{克}$ 和孔隙总体积大于 $1.97 \text{ 毫升}/\text{克}$ 且其孔隙有 95% 的直径在 $0.1 - 150 \text{ 埃}$ 之间的二氧化硅微珠特别方便。

如上所述，本发明特征为含有上述气凝胶的催化剂体系的活性组分可由本领域普通技术人员已知的任何一和方法，通过在制备催化剂期间简单地使用该气凝胶来制取。

下面以实例来描述制备本发明催化剂的一些方法，而且还想表明任何牵涉到加有或使用了上述类型的气凝胶的其它催化剂或其制备方法，均属于本发明的范围之内。

催化剂的活性组分（意指本发明含有过渡金属的组分）可以元素

周期表Ⅲ族至Ⅷ族元素的化合物与选自上述的一种气凝胶与喷雾干燥氯化镁的乙醇溶液得到的固体颗粒状产品的混合物形成的载体物质之间的反应产物作为其起源，其醇盐含量至少为 1.5% (重量)，以 X-射线检测表明其光谱没有晶体氯化镁的特征峰，最大峰在约 10.8 埃。

另外，氯化镁颗粒也可以在有机溶剂（如丁醇+烃溶剂）和加在制成的混合物中的气凝胶的存在下与过渡金属化合物（如丁氧基钛或支化烷烃羧酸钛 titanium versatate）反应，再与合适的烷基铝反应。

一种在烯烃聚合反应中具有活性并特别有助于制备分子量分布宽的聚合物的催化剂，可由三烷基铝和由烷基铝卤化物与卤化铅、烷氧基硅、卤化镁、醇与醇钛之间的反应产物进行反应得到的固体催化剂组分所构成，所述反应在气溶胶存在下进行。反应条件和操作参数见欧洲专利 65700，146507 和 281524，其有关部分用于本说明书作为参考。

可根据欧洲专利 243327 的技术内容在管式反应器中高压操作，制备对生产低密度或中密度线性聚乙烯具有高活性的催化剂，其中的活性组分由在其乙醇溶液中喷雾干燥制成的气凝胶与氯化镁的混合物与四氯化钛和某种醇反应，再由反应产物与烷基铝卤化物反应制成。

本发明催化体系的活性组分也可通过用氯化镁和醇化钛的溶液浸渍上述固体载体、蒸去溶剂后用氯化镁的酯溶液浸渍得到的产物来制备。

而且，根据所要实现的聚合反应类型或所要得到的聚合物的类

型，还可用第一次浸渍的产物与一种除含有氯化镁和醇化钛外，还含有锆和／或钪化合物的溶液进行反应。

还可用烷基镁浸渍气凝胶后与氯化烷基铝反应，制备本发明催化体系的活性组分。然后依次向该载体加入四氯化钛和／或四氯化钒，和还原态钒和铬的化合物如钒二芳烃（或铬二芳烃），以得到钒基双金属或单金属催化体系（对称歧化作用）。对此如要详细了解，请参阅欧洲专利申请公开No. 3 5 8 2 6 5的有关段落。

也可在气凝胶存在但无镁化合物的条件下制备由四氯化钛和／或四氯化钒与钒二芳烃或铬二芳烃的对称歧化反应得到的催化体系的活性组分，这样得到的催化体系特别适合于诸如溶液法和已提到的管式法高温烯烃均聚和共聚反应，或是适合于所用 α -烯无规分布的乙烯共聚物的制备。

如上所述，本发明的催化剂对乙烯聚合反应、乙烯与 α -烯烃的共聚合反应、以及烯烃的聚合和共聚合反应均具有活性。因此可制备分子量分布由窄至宽的（ M_w/M_n 约为1—1.4以上）高密度乙烯聚合物（密度为0.96至约0.95克／毫升）。该催化剂对 α -烯烃共聚单体也具有活性，并能得到想要的具有中密度至低密度（密度为0.94至约0.92克／毫升）的乙烯与 α -烯烃的共聚物。适于此用的 α -烯烃是含有3—10个碳原子，优选含4至8个碳原子的那些 α -烯烃，如丙烯、1-丁烯、1-己烯、1-辛烯和4-甲基-1-戊烯。也可用这些催化剂（尤其是Ti—V基和V基催化剂）制备乙烯与二烯烃（共轭或非共轭）的共聚物。

适于此用的共轭二烯烃是那些含4—10个碳原子的共轭二烯烃，如1,3-丁二烯、1,3-异戊二烯。非共轭二烯中可列举的

有 1, 5-己二烯、1, 6-庚二烯和 1, 8-壬二烯。

该催化剂对氢也很敏感，因此易于进行分子量调节（2.16 千克时的熔体流动指数为 0.0 至大于 50 克/10 分钟）。可按惰性稀释剂的悬浮液法，或按气相法，流化床或搅拌法在聚合反应中使用本发明的催化剂。一般的聚合反应条件为：温度在 50—110℃ 之间、总压力在 5—40 巴之间，氢分压与乙烯分压之比在 0—10 之间。在所有情况下都能得到高产率的烯烃聚合物（产率为 2—10 千克聚合物/每克固体催化剂组分），并且所得聚合物具有优良的流变性，尤其是呈非脆性和无碎屑的非脆性颗粒状（一般的尺寸范围为 800—1500 微米）。

提供下列实施例是为了更好地说明本发明。在这些实施例中，固体催化剂组分的载体是硅石气凝胶，具有下列特性：

表面积 (BET)	307 米 ² /克
孔隙总体积	1.97 毫升/克
95% 的孔直径	100—150 埃

硅石既可不加处理直接使用，也可先活化后使用，例如在 165℃ 下减压加热 8 小时后，于氮气中冷却后使用。

实施例 1

在首先通氮气条件下，按下述顺序向装有叶片式搅拌器的 500 毫升三颈烧瓶中随后加入：

50 立方厘米正庚烷

0.5 克带有 28%（重量）的残存乙醇的喷雾干燥的二氯化镁载体〔0.39 克二氯化镁（4.1 毫摩尔）+ 0.11 克乙醇（2.4 毫摩尔）〕

1. 4 克 (4. 1 毫摩尔) $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, Mg/Ti 摩尔比 = 1

0. 3 0 克 (4. 1 毫摩尔) 无水丁醇

MgCl_2 / 丁醇 摩尔比为 1

将该混合物在加压条件下加热至 80°C 1 小时, 直至喷雾干燥的一氯化镁全部溶解, 得到其透明的庚烷溶液。

将其冷却至室温, 并加入 5 克上述硅石气凝胶。将该混合物加热至 60°C 1 小时, 冷却后通过分析正庚烷中的 Mg 和 Ti , 检测金属在气凝胶上的吸附情况。

当庚烷中的金属含量低于初始值的 5 % 时, 开始进行下一步骤。

首先进行 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ 的氯化反应。于室温下向烧瓶中搅拌滴加 2. 1 克 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ (17. 1 毫摩尔) 与 5 克稀释用正庚烷的混合物 (氯化二乙基铝中的氯与烷氧基 ($\text{OEt} + \text{OBu}$) 之比 = 0. 75 : 1)。加料完成后, 将混合物加热至 60°C 30 分钟, 用烧结玻璃板滤出固体, 分 5 次用庚烷洗涤该固体, 每次 30 毫升庚烷。

该固体催化剂的特性如下:

颗粒形状和尺寸与气凝胶的相似; 平均直径 100 微米

表观密度 0. 40 克/厘米³

表面积 160 米²/克

孔隙总体积 1. 0 厘米³/克

钛含量 3. 1 % (按金属计)

$\text{Ti}^{+3}/\text{Ti}^{+4}$ 摩尔比 0. 84 / 1

该固体含有：

$Ti = 3.0\%$ (重量)

$Mg = 1.45\%$ (重量)

$Cl = 8.94\%$ (重量)

$Al = 1.70\%$ (重量)

有机物含量 = 8.2% (重量)

气凝胶 = 76.7% (重量)

$Ti_{1.1} Mg_{0.96} Cl_{1.46} Al_{1.0} (OEt + OBu + Et)_2$

实施例 2

借助实施例 1 中制备的 $SiO_2 / MgTi$ 进行乙烯聚合反应。搅拌条件下将 1820 毫升无水正庚烷、0.68 克三烷基铝和 133 毫克前述制备的固体催化剂组分依次加入一台 5 升反应器中。将反应器的温度升至 $90^\circ C$ ，并通氢气使反应器增压至 4 大气压。通入乙烯使压力达 9 大气压，并在以后的 4 小时内连续通入乙烯保压。此后向反应器中加入 20 毫升紫罗兰醇在乙醇中的 10% (重量) 的溶液，终止聚合反应。按此方法得到 590 克聚乙烯。该聚乙烯的生产特性如下：

产率：每克固体催化剂组分生产 4.5 千克聚乙烯；

收率：每克固体催化剂组分钛得到 147 千克聚乙烯。

生产的聚乙烯具有下列特性：

熔融指数 ASTM-D 1230 8 克/10 分钟

剪切敏度 ASTM-D 1238 26.5

重均分子量与数均分子量比 M_w/M_n 3.9

密度 ASTM-D 2839 0.9635 克/毫升

聚合物的物理形状：流动性球体，平均直径 1 1 0 0 微米（> 60% 重）

表观密度 0. 3 1 克/毫升

碎屑含量（< 1 5 0 微米） 0. 3 %（重量）

用煮沸正庚烷可萃取的成分 2. 8 %（重量）

实施例 3

借助如实施例 1 所述制备的 $\text{SiO}_2 / \text{MgTi}$ 进行乙烯与 1-丁烯的聚合反应。

搅拌条件下依次向一 5 升反应器中加入 1 8 2 0 毫升无水正庚烷、0. 6 8 克三乙基铝、6 克 1-丁烯和 1 3 0 毫克如上所述制备的固体催化剂。

将反应器的温度升至 8 5 °C，通入氢气使反应器增压至 3. 5 大气压。通入乙烯使压力达到 9 大气压，在以后的 4 小时中连续通入乙烯保压。此后，向反应器中加入 2 0 毫升紫罗兰醇在乙醇中的 1 0 %（重量）溶液。得到 5 0 0 克共聚物。

产率：每克固体催化剂组分 3. 8 千克聚乙烯；

收率：每克固体催化剂组分中的钛 1 2 5 千克聚乙烯。

得到的共聚物的特性如下：

熔融指数 ASTM-D 1 2 3 0 4. 5 克/1 0 分钟

剪切敏度 ASTM-D 1 2 3 8 2 7. 5

重均分子量与数均分子量之比

M_w / M_n 4. 3

密度 ASTM-D 2 8 3 9 0. 9 5 3 5 克/毫升

聚合物的物理形状：流动性球体，平均直径 1 0 0 0 微米

表观密度	0.30 克/毫升
碎屑含量 (< 150 微米)	0.4 % (重量)
用沸腾正庚烷可萃取的成分	2 % (重量)

实施例 4

在氮气氛下依次向装有叶片式搅拌器的 500 毫升三颈瓶中加入下列物质:

50 毫升正庚烷

0.5 克含有 28 % (重量) 残存乙醇的喷雾干燥的二氯化镁
(0.39 克二氯化镁 (4.1 毫摩尔) + 0.11 克乙醇
(2.4 毫摩尔))

0.7 克 (2.05 毫摩尔) $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, Mg/Ti 摩尔比 = 2

1.44 克 (3.07 毫摩尔) $\text{Hf}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, Hf/Ti 摩尔比 = 1.5

0.23 克 (3.07 毫摩尔) 丁醇

在加压下, 将该混合物加热至 80 °C 1 小时, 直至完全溶解, 得到澄清的烃溶液。将其冷却至室温, 并加入 5 克如上所述已进行活化了的上述气凝胶。将该混合物加热至 60 °C 1 小时, 冷却后分析庚烷中的 Mg、Ti 和 Hf, 以检测金属在气凝胶上的吸附情况。当溶液中的金属含量低于 10 % (摩尔) 时, 开始进行以后的步骤。

然后开始进行乙基铝倍半氯化物的氯化反应。搅拌条件下滴加 6.42 克 (2.6 毫摩尔) EASC (氯/总 OR 之比 = 3)。当加料完成后, 将混合物加热至 80 °C 120 分钟。

冷却该混合物, 并滤出固体和进行洗涤等等。

该固体催化剂具有下列特性：

颗粒形状和尺寸与气凝胶的相似；平均直径为 100 微米

表观密度 0.44 克/厘米³

表面积 140 米²/克

孔隙总体积 0.95 厘米³/克

钛含量 1.32% (重量)

Ti³⁺ / Ti⁴⁺ 之比 0.7 / 1

该固体含有：

Ti = 1.32% (重量)

Mg = 1.32% (重量)

Hf = 6.4% (重量)

Al = 1.16% (重量)

Cl = 14.7% (重量)

有机成分 = 6.6% (重量)

气凝胶 = 68.5% (重量)

Ti₁ Mg₂ Hf_{1.3} Al_{3.2} Cl₁₅ (OEt + OBu + Et)_{6.8}

实施例 5

借助 SiO₂ / Mg / Ti / Hf 进行乙烯与 1-丁烯的聚合反应。

搅拌下依次向 5 升反应器中加入 1820 毫升无水正庚烷、0.34 克三异丁基铝、6 克 1-丁烯和 1.77 毫克如上所述制备的固体催化剂组分。

将反应器的温度升至 85℃，通入氢气增压至 4.2 大气压。加入乙烯使压力达 10 大气压，并在以后的 4 小时内连续通入乙烯保

Ti 5.29% (重量)

氯/钛摩尔比 2.6

在50毫升正庚烷中搅拌该固体，将其再次制成悬浮液，再在室温下用含有0.58克(2.0毫摩尔)钒=1,3,5-三甲基苯的庚烷溶液进行处理，Ti/V摩尔比为2:1。

在室温下持续搅拌该混合物180分钟。

用无水正庚烷洗涤，并在流化床中干燥，得到具有下列特性的高流动性褐色粉料：

颗粒形状和尺寸与初始气凝胶的相似

平均直径100微米

表观密度0.41克/厘米³

表面积165米²/克

孔隙总体积1.05厘米³/克

钛含量 5% (重量)

该固体含有：

Ti = 5% (重量)

V = 2.65% (重量)

氯 = 11.7% (重量)

气凝胶 = 80.7% (重量)

Ti₂VCl₆

实施例 7

借助实施例6的催化剂，气凝胶/Ti₂VCl₆进行聚合反应。

在搅拌下依次向一台5升反应器中加入1820毫升无水正庚烷、0.3克三乙基铝和50毫克如实施例6所述制备的固体催化剂

组分。

将反应器中的温度升至 90°C ，通入氢气使反应器增压至 2 大气压。加入乙烯使压力增至 6.5 大气压，在以后 1 小时内连续加入乙烯保持此压力。此后向反应器中加入 20 毫升 10%（重量）的紫罗兰醇在乙醇中的溶液，使聚合反应终止。得到 287 克聚乙烯，有关数据如下：

产率：每克固体催化剂组分 5.8 千 克聚乙烯；

收率：每克固体催化剂组分中的钛 115 千 克聚乙烯。

得到的聚乙烯具有下列特性：

熔融指数 A S T M — D 1 2 3 8 0.06 克/10 分钟

剪切敏度 A S T M — D 1 2 3 8 54

重均分子量与数均分子量之比 M_w/M_n 8

密度 A S T M — D 2 8 3 9 0.9550 克/毫升

聚合物的物理形状：流动性颗粒，平均直径为 1000 微米

表观密度 0.31 克/毫升

碎屑含量（ < 150 微米） 0.3%（重量）

用沸腾的正庚烷可萃取的成分 1%（重量）。

实施例 8

含有气凝胶 + Ti + Hf 但不含镁的催化剂。

在氮气氛下依次向 500 毫升装有叶片式搅拌器的三颈烧瓶中加入下列物质：

5 克如上所述进行活化处理过的上述气凝胶

50 毫升庚烷中含有 0.74 克（2.8 毫摩尔）的二氯二丁氧基钛 $[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}_2]$ 和 1.10 克（2.8 毫摩尔）

二氯二丁氧基铪 ($\text{Hf}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}_2$) 形成的溶液, Hf/Ti 摩尔比 = 1 : 1

于 60°C 下持续搅拌该混合物 1 小时, 分析检测金属化合物在气凝胶上的吸附情况。

当正庚烷中所含 $\text{Ti} + \text{Hf}$ 的含量低于初始总值的 10% (摩尔) 时, 开始下一步骤。

然后开始乙基铝倍半氯化物的氯化反应。

于室温下向烧瓶中搅拌滴加 3.1 克 (12.7 毫摩尔) 乙基铝倍半氯化物。烷基中的氯与 OR 基之比 = 3.4。

加料完毕后, 将该混合物加热至 60°C 120 分钟。将其过滤, 并用正庚烷洗涤三次, 每次 50 毫升。

在流化床中干燥后, 得到一固体, 具有下列特性:

颗粒形状和尺寸与初始气凝胶的相似; 平均直径 100 微米

表观密度 0.36 克/厘米³

表面积 155 米²/克

孔隙总体积 0.8 厘米³/克

钛含量 1.79% (重量)

$\text{Ti}^{+3}/\text{Ti}^{+4}$ 比 0.93/1。

该固体含有:

$\text{Ti} = 1.79\%$ (重量)

$\text{Hf} = 6.78\%$ (重量)

$\text{Al} = 3.4\%$ (重量)

$\text{Cl} = 12.1\%$ (重量)

有机成分 ($\text{OBu} + \text{Et}$) = 6.26% (重量)

气凝胶 = 66.67% (重量)

分子组成可表达为 $Ti_{1.1}Hf_{1.1}Al_{3.4}Cl_{9.2}(OBu + Et)_2.8$

实施例 9:

借助实施例 8 中制备的催化剂进行聚合反应。

在搅拌下依次向一 5 升反应器中加入 1820 毫升无水正庚烷、0.68 克三异丁基铝、6 克 1-丁烯和 261 毫克如上所述制备的固体催化剂组分。

将反应器内的温度升至 85 °C, 通入氢气增压至 4.5 大气压。通入乙烯使压力达到 10 大气压并在以后的 4 小时内连续通入乙烯保持此压力。此后向反应器中加入 20 毫升紫罗兰醇在乙醇中形成的 10% (重量) 溶液, 使聚合反应终止。得到 227 克聚乙烯, 有关数据如下:

产率: 每克固体催化剂组分 1.0 千克聚乙烯;

收率: 每克固体催化剂组分中的钛 65 千克聚乙烯。

得到的聚合物具有下列特性:

熔融指数 ASTM-D 1238 0.2 克/10 分钟

剪切敏度 ASTM-D 1238 85

重均分子量与数均分子量之比 M_w/M_n 9.5

密度 ASTM-D 2839 0.9555 克/毫升

聚合物的物理形状: 可流动性颗粒, 平均直径为 800 微米

表观密度 0.26 克/毫升

碎屑含量 (< 150 微米) 0.46% (重量)

用沸腾正庚烷可萃取的组分 1.8% (重量)

实施例 10

在氮气气氛下依次向装有叶片式搅拌器的 500 毫升三颈烧瓶中加入下列物质：

MgCl_2 3.12 毫摩尔 (0.3 克)

HfCl_4 1.56 毫摩尔 (0.5 克)

TiCl_4 1.56 毫摩尔 (0.3 克)

相当于 Hf/Ti 摩尔比为 1 : 1, $\text{Mg}/\text{Ti} + \text{Hf}$ 摩尔比为 1 : 1;

将 50 厘米³ 无水正庚烷加至 12.5 毫摩尔 (2.2 克) Versatic 酸 (壳牌公司出售的产品, 商品名为 Versatic 10) 中。

将该混合物搅拌加热至 60 °C, 直至该固体在正庚烷中完全溶解为止, 用气体量管检测相应的 HCl 的逸出量。约 2 小时后, 对澄清溶液进行分析, 得到下列氯/金属的摩尔比: $\text{Cl}/(\text{Ti} + \text{Mg} + \text{Hf}) = 1$ 。

将 5 克如上所述做过活化处理的上述气凝胶加到得到的澄清溶液中。于 60 °C 下持续搅拌该混合物 1 小时, 分析检测金属在气凝胶上的吸附情况。

当正庚烷中 $\text{Ti} + \text{Hf} + \text{Mg}$ 的含量低于初始值的 10 % (摩尔) 时, 开始进行以后的步骤。

然后开始进行二氯化异丁基铝的氯化反应。

于室温下向烧瓶中滴加 5.8 克 (37.5 毫摩尔) 二氯化异丁基铝 (氯/Versatic 酸的摩尔比 = 6)。

加料完成后, 将该混合物加热至 60 °C 2 小时。冷却后用无水庚

烷洗涤三次，每次用 50 毫升庚烷，再在流化床中干燥。

分析表明，该固体具有下列特性：

颗粒形状和尺寸与初始气凝胶的相似

平均直径 100 微米

表观密度 0.38 克/厘米³

表面积 120 米²/克

孔隙总体积 0.75 厘米³/克

钛含量 0.7% (重量)

Ti³⁺/Ti⁴⁺ 摩尔比 0.44/1。

该固体含有：

Ti = 0.7% (重量)

Hf = 3.03% (重量)

Mg = 0.96% (重量)

Al = 4% (重量)

Cl = 14.4% (重量)

versatic = 19% (重量)

气凝胶 = 57% (重量)

Ti₁Mg_{2.8}Hf_{1.2}Al₁₀Cl₂₉Vers₁₅

实施例 11

借助实施例 10 制备的催化剂进行聚合反应。

在搅拌下依次向 5 升反应器中加入 1820 毫升无水正庚烷、0.68 克三异丁基铝、6 克 1-丁烯和 384 克如上所述制备的固体催化剂组分。将反应器内的温度升至 90 °C，通入氢气使压力增至 6 大气压。通入乙烯使压力增至 10 大气压，并在以后的 4 小时内连

续通入乙烯保持此压力。此后，向反应器加入 20 毫升紫罗兰醇在乙醇中形成的 10% 溶液使聚合反应终止。得到 380 克聚乙烯。聚乙烯生产的有关数据如下：

产率：每克固体催化剂组分 1.0 千克聚乙烯；

收率：每克固体催化剂组分中的钛 14.7 千克聚乙烯。

得到的聚合物具有下列特性：

熔融指数 ASTM-D 1238 0.07 克/10 分钟

剪切敏度 ASTM-D 1238 136

重均分子量与数均分子量之比 M_w/M_n 1.4

密度 ASTM-D 2839 0.9517 克/毫升

聚合物的物理形状：可流动性颗粒，平均直径 800 微米

表观密度 0.30 克/毫升

碎屑含量（< 150 微米） 0.8%（重量）

用沸腾正庚烷可萃取的成分 1.6%（重量）。