

一种用于乙烯聚合或共聚合的催化剂及其制备与应用

技术领域

本发明涉及一种用于烯烃特别是乙烯聚合或共聚合的催化剂，以及该催化剂的制备方法和用途。

背景技术

现有的用于乙烯聚合的催化剂中，大多采用以镁、钛、卤素和给电子体作为基本的催化剂成分，为了保证催化剂的颗粒形态和粒度分布，通常将上述的催化剂基本成分负载于无机镁化合物、硅胶等载体上。如 US302565、US4379759、CN1064870A 等专利中，都是将钛化合物、镁化合物和给电子体负载在无机镁化合物、硅胶等载体上，由于载体本身的颗粒度分布不均匀，控制催化剂有效成分在催化剂载体上的均匀分布比较困难，催化剂制备过程中的重复稳定性差，所得聚合物的颗粒形态和粒径分布不令人满意。

US4376062 在上述催化剂活性组分的基础上，将烟雾状的二氧化硅作为载体，与钛化合物、镁化合物和给电子体化合物制备的母体进行混合，通过喷雾干燥的方法制备催化剂，该催化剂用于乙烯气相流化床聚合工艺后，所得催化剂的粒径和聚合物的颗粒形态易于控制，但是催化剂的效率不太令人满意，不适合工业生产。

US501372 和 US5081090 用烷氧基镁与二氧化碳反应形成均相溶液，低温与卤化试剂反应生成卤化镁载体，或者在生成卤化镁载体的同时载钛生成固体催化剂，该专利表述的方法中，催化剂的形态不易控制，合成的聚合物形态差，表观密度小，不利于工业生产。

发明内容

本发明的目的是提供了一种改进的用于乙烯聚合或共聚合的催化剂，通过在水性镁化合物中加入有机含氧化合物作为处理试剂，加入有机铝化合物作为活化试剂，并在其中加入酯类化合物作为给电子体及钛元素含量控制试剂，最后加入钛化合物进行负载，提高所得催化剂的催化效率、改善催化剂的颗粒形态。

本发明提供了一种用于乙烯聚合或共聚合的催化剂，其主要组分为：在用醇化合物处理无水镁化合物所得的载体上，加入至少一种活化剂组分、至少一种用作给电子体化合物及催化剂中钛含量控制元素的试剂和至少一种钛化合物后制得。

上述的无水镁化合物为二卤化镁、烷基卤化镁或烷氧基卤化镁，优选的为乙氧基卤化镁



如乙氧基氯化镁、正丁基氯化镁或无水氯化镁，钛化合物主要为 $TiCl_4$ 、 $TiBr_4$ 、 $Ti(OR)_4$ 中的一种或一种以上的混合物；醇化合物为 $C_1\sim C_8$ 的一元醇或二元醇，优选的有甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、乙二醇、丙二醇、2-乙基乙醇中的一种或者一种以上的混合物；用做给电子体及催化剂中钛含量控制元素的试剂为 $Ti(OR)_4$ ，式中R为 $C_1\sim C_{10}$ 的烷基，优选 $Ti(OC_4H_9)_4$ 。

用做活化剂组分的物质是通式为 AlR_nX_{3-n} 的有机铝化合物，式中R为氢或碳原子数为1~20的烃基，X为卤素，n为1~3的数。活化剂优选三乙基铝、三异丁基铝或一氯二乙基铝，X优选氯或溴。

上述含钛组分的催化剂可采用以下方法制备：

(1) 氮气保护下将无水镁化合物中加入醇化合物处理，无水镁化合物与醇化合物的摩尔比为1:1~1:20，加热搅拌回流2~4小时后，冷却沉降，滤除上层清液。

(2) 将上述处理的无机镁化合物加入到分散试剂中，加入活化剂组分，加热搅拌0.5-4小时，在40~120℃下加入 $Ti(OR)_4$ ，式中R为 $C_1\sim C_{10}$ 的烷基，优选的为 $C_4\sim C_6$ 的化合物，加入的 $Ti(OR)_4$ 与无水镁化合物的摩尔比可为1:(5-40)，一般为1:40，较好的为1:10，最好的为1:5。反应0.5-6小时。冷却、过滤，留做后用。

(3) 在步骤2所得灰黑色固体中加入 $TiCl_4$ 或 $TiCl_4$ 与 $Ti(OR)_4$ 的混合物在90~130℃反应0.5~3小时，将所得的固体经过无水惰性溶剂洗涤，真空干燥后，即得到负载型催化剂。

上述步骤2中的分散剂包括但不限于：庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、 $C_{11}\sim C_{20}$ 的烷烃及其它们的混合物。

上述步骤3中的无水惰性溶剂包括但不限于：己烷、庚烷、辛烷、 $C_9\sim C_{12}$ 的烷烃及其它们的混合物。

本发明提供的催化剂体系具有以下显著的优点：

1. 通过钛酸酯化合物的加入量来控制催化剂中钛的负载量，从而实现了对催化剂催化效率的控制，聚合反应平稳，温度容易控制，避免了聚合过程中聚合物的结块及粘壁现象。

2. 与现有制备聚乙烯催化剂的技术相比，通过加强对活性中心的修饰，提高了催化剂活性位上聚合物的生长能力，降低了聚合物中的灰分。

3. 以无水镁化合物为原料，尤其是以乙氧基氯化镁或正丁基氯化镁为原料制得的催化剂颗粒度适中、粒径分布窄、流动性好，所得聚合物的堆积密度较大，有利于聚合过程中的传质及物料的输送。

4. 通过对无水镁化合物的回流处理，改善了催化剂的颗粒形态，从而可获得颗粒度好、



分布均匀的聚合物。

5. 与现有已在聚乙烯生产装置上使用的催化剂相比,该催化剂制备技术操作工艺简单、三废少,有良好的工业化前景。

本发明涉及的催化剂可使用于乙烯均聚合或乙烯与其它烯烃的共聚合反应,适用于气相法、淤浆法及溶液法聚合工艺。既适合于干粉形式的催化剂进料方式,也适合于淤浆形式的催化剂进料方式。

具体实施方式

下面给出的实施例是为了说明本发明,而不是对本发明进行限制。

1.熔融指数:按ASTMD1238-99测定;

2.密度:按ASTMD-1505测定;

2.活性:用每克催化剂所得树脂的质量表示;

实施例 1

1.催化剂制备

向经过氮气吹排的 250ml 的三口瓶中加入 3g 乙氧基氯化镁,按照无水镁化合物与醇化化合物的摩尔比为 1:15 的比例加入乙醇,加热回流搅拌 2 小时,冷却到室温,过滤后往其中加入 30ml 庚烷,按照无水镁化合物与有机铝化合物摩尔比为 2:1 的比例加入三乙基铝,缓慢升温到 60℃ 加入 2ml $Ti(OC_4H_9)_4$,恒温反应 2 小时,冷却,滤掉上层清液后按照无水镁化合物与卤化钛摩尔比为 1:20 的比例加入 $TiCl_4$,加热到 120℃ 反应 2 小时,冷却到室温,用己烷洗涤 5 次,真空干燥,得灰白色催化剂,该催化剂中 Ti 含量为 3.84wt%, Mg 含量为 7.86wt%。配置成 1mg/ml 的淤浆催化剂,留做下用。

2.聚合实验

将 10L 聚合反应釜先抽真空再充氮气,此操作重复三次,加入 3000ml 己烷,加入 200ml 聚合级己烯-1, 0.01mol 三乙基铝,和上述固体催化剂 25 毫克,加入氢气 0.1MPa,通入乙烯,控制反应釜压力在 1.0MPa,聚合温度控制在 80℃~85℃,聚合 2.5 小时,得聚合物 985g,实验结果见附表。

实施例 2

1.催化剂制备

向经过氮气吹排的 250ml 的三口瓶中加入 3g 正丁基氯化镁,按照无水镁化合物与含氧化



合物的摩尔比为 1:20 的比例加入乙醇，加热回流搅拌 2 小时，冷却到室温，过滤后往其中加入 30ml庚烷，按照无水镁化合物与有机铝化合物摩尔比为 2:1 的比例加入三异丁基铝，缓慢升温到 60℃加入 2mlTi(OC₄H₉)₄，恒温反应 2 小时，冷却，滤掉上层清液后按照无水镁化合物与与卤化钛摩尔比为 1:20 的比例加入TiCl₄，加热到 120℃反应 2 小时，冷却到室温，用己烷洗涤 5 次，真空干燥，得灰白色催化剂，该催化剂中Ti含量为 3.46wt%，Mg含量为 7.38wt%。配置成 1mg/ml的淤浆催化剂，留做下用。

2.聚合实验

聚合过程同实施例 1，聚合 2.5 小时，得聚合物 847g，实验结果见附表。

实施例 3

1.催化剂制备

向经过氮气吹排的 250ml的三口瓶中加入 3g乙氧基氯化镁，按照无水镁化合物与含氧化合物的摩尔比为 1:15 的比例加入丁醇，加热回流搅拌 2 小时，冷却到室温，过滤后往其中加入 30ml庚烷，按照无水镁化合物与有机铝化合物摩尔比为 2:1 的比例加入三乙基铝，缓慢升温到 60℃加入 2mlTi(OC₄H₉)₄，恒温反应 2 小时，冷却，滤掉上层清液后按照无水镁化合物与与卤化钛摩尔比为 1:20 的比例加入Ti(OC₄H₉)₄与TiCl₄的混合物(Ti(OC₄H₉)₄:TiCl₄=1:5)加热到 120℃反应 2 小时，冷却到室温，用己烷洗涤 5 次，真空干燥，得灰白色催化剂，该催化剂中Ti含量为 2.75wt%，Mg含量为 8.42wt%。配置成 1mg/ml的淤浆催化剂，留做下用。

2.聚合实验

聚合过程同上，得聚合物 723g，实验结果见附表。

实施例 4

1. 催化剂制备

向经过氮气吹排的 250ml的三口瓶中加入 3g无水二氯化镁，按照无水镁化合物与含氧化合物的摩尔比为 1:15 的比例加入丁醇，加热回流搅拌 2 小时，冷却到室温，过滤后往其中加入 30ml庚烷，按照无水镁化合物与有机铝化合物摩尔比为 1:2 的比例加入一氯二乙基铝，缓慢升温到 60℃加入 2mlTi(OC₁₀H₂₁)₄，恒温反应 2 小时，冷却，滤掉上层清液后按照无水镁化合物与与卤化钛摩尔比为 1:20 的比例加入 Ti(OC₁₀H₂₁)₄ 与 TiCl₄ 的混合物 (Ti(OC₁₀H₂₁)₄:TiCl₄=1:5)加热到 120℃反应 2 小时，冷却到室温，用己烷洗涤 5 次，真空干燥，得灰白色催化剂，该催化剂中Ti含量为 2.75wt%，Mg含量为 8.42wt%。配置成 1mg/ml的淤浆催



化剂, 留做下用.

2. 聚合实验

聚合过程同上, 得聚合物 470g, 实验结果见附表。

实施例 5

1. 催化剂制备

除无水镁化合物与含氧化合物的摩尔比为 1:1 外, 其它同实施例 1, 所得催化剂中, Ti 含量为 1.94wt%, Mg 含量为 9.26wt%.

2 聚合实验

聚合过程同实施例 1, 得聚合物 320g, 实验结果见附表。

实施例 6

1. 催化剂制备

除含氧化合物用乙二醇外, 其它同实施例 1, 所得催化剂中, Ti 含量为 5.82wt%, Mg 含量为 5.16wt%.

2. 聚合实验

聚合过程同实施例 1, 得聚合物 380g, 实验结果见附表。

实施例 7

1. 催化剂制备

除加入的钛酸酯为 $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4$ 外, 其它同实施例 1, 所得催化剂中, Ti 含量为 3.26wt%, Mg 含量为 7.22wt%.

2. 聚合实验

聚合过程同实施例 1, 得聚合物 880g, 实验结果见附表。

实施例 8

1. 催化剂制备

除加入的 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 为 0.25ml 外, 其它同实施例 1, 所得催化剂中, Ti 含量为 6.26wt%, Mg 含量为 8.22wt%.



2. 聚合实验

聚合过程同实施例 1，得聚合物 480g，实验结果见附表。

附表：聚合实验结果

催化剂	聚合活性 (KgPE/gcat.)	MI (g/10min)	密度 (g/ml)
实施例 1	39.4	0.81	0.924
实施例 2	33.9	1.26	0.920
实施例 3	28.9	1.63	0.928
实施例 4	18.8	0.92	0.918
实施例 5	12.7	1.51	0.921
实施例 6	15.0	2.09	0.925
实施例 7	34.8	1.08	0.923
实施例 8	19.1	2.65	0.927



一、化工领域技术资料准备的说明

(一) 以产品为主：技术/产品创新主要是基于化学产品，则申请时应考虑提供：

- 1、本专利的应用领域（即本专利直接所属或直接应用的具体技术领域）；
- 2、本专利的任务是什么，或要解决的技术问题是什么？
- 3、已有技术/产品的不足：即说明与本专利的内容最相似的技术/产品，需要说明已有技术/产品的结构式/分子量/配方等，以及已知功能及应用，尤其指出该已有技术/产品存在的缺点或不足之处。如有引用文献，需要说明出处。
- 4、本专利的内容：应说明本专利达到目的或解决问题的技术手段。如果应当描述产品的结构/配方，制备方法，应用，原理。说明技术优化的思路。
- 5、本专利的效果：即新化学产品的用途。
- 6、附图与说明：与发明有关的试验结果，方法流程图等等图解，附图中如涉及多个产品同时检验的情况，请用中文说明各个条带表示什么内容。
- 7、本专利的具体实施例：对照附图，说明本专利的具体试验例子，必须有相应的技术参数、数据，及具体实验条件，如是产品，则需要产品的制备、鉴定、应用实施例，要说明有益效果，可以提供对比数据为好。

(二) 以方法或工艺为主：技术/产品创新主要是基于方法或工艺，则申请时应考虑提供：

- 1、本专利的应用领域（即本专利直接所属或直接应用的具体技术领域）；
- 2、本专利的任务是什么，或要解决的技术问题是什么？
- 3、已有技术/产品的不足：即说明与本专利的内容最相似的方法/工艺。对于方法，需要说明已有方法的主要思路、步骤、效果，尤其指出该方法在解决本专利目的上的缺点或不足之处。对于工艺，需要说明已有工艺的主要原理及工艺步骤、工艺条件、原料，尤其指出该工艺存在的缺点或不足之处。如有引用文献，需要说明出处；如有参照产品，指出其规格、厂家。
- 4、本专利的内容：应说明本专利达到目的或解决问题的技术手段。对于方法，应当说明本方法的主要思路、步骤。对于工艺，应当说明工艺步骤、工艺条件、使用原料，如可能需说明工艺原理。说明技术优化的思路。

5、本专利的效果：有益效果可以由运算效率提高、降低能耗、产率提高、精度提高、工序简化、控制方便，以及有用性能的出现等方面反映出来。

6、附图与说明：如有必要可以给出工艺流程图。

7、本专利的具体实施例：说明本专利的具体试验例子，必须有相应的技术参数、数据。数据说明可以采用图表形式。说明有益效果，以提供对比数据为好。

(三) 以装置或设备为主：技术/产品创新主要是基于装置或设备，则申请时应提供：

1、本专利的应用领域（即本专利直接所属或直接应用的具体技术领域）：

2、本专利的任务是什么，或要解决的技术问题是什么？

3、已有技术/产品的不足：即说明与本专利的内容最相似的技术/产品，需要说明已有技术/产品的主要结构及原理，尤其指出该已有技术/产品存在的缺点或不足之处。如有引用文献，需要说明出处；如有参考产品，指出其型号、厂家。

4、本专利的内容：应说明本专利达到目的或解决问题的技术手段。如果涉及装置或设备，应当描述装置或设备的机械构成，尤其说明各组成部分之间的相互关系，例如形状、位置、连接关系、相互作用原理，创新点对于装置或设备的作用。说明技术优化的思路。

5、本专利的效果：有益效果可以由产率、质量、精度和效率的提高，能耗、原材料、工序的节省，加工、操作、控制、使用的简便，环境污染的治理或者根治，以及有用性能的出现等方面反映出来。

6、附图与说明：装置或设备的图解，图应以机械制图的标准绘制，实用新型申请必须带附图。

7、本专利的具体实施例：对照附图，说明本专利的具体试验例子，必须有相应的技术参数、数据，如需要说明有益效果，可以提供对比数据为好。

二、生物医药领域技术资料准备的提纲

(一) 专利申请以药物产品和用途为主：产品创新主要是基于药物的活性成分或配方，则申请时应考虑提供：

1、本专利的应用领域（即本专利直接所属或直接应用的具体技术领域）：

- 2、本专利的任务是什么，或要解决的技术问题是什么？
- 3、已有技术/产品的不足：即说明与本专利的内容最相似的产品，需要说明已有药物产品的结构式/分子量/序列等，以及已知的功能及应用，尤其指出该已有药物产品存在的缺点或不足之处。对于药物配方，需要说明已有配方的组成成份、比例、成份性能、用途，尤其指出该配方在用途方面的缺点或不足之处。如有引用文献，需要说明出处；如有参照产品，指出其规格、厂家。
- 4、本专利的内容：应说明本专利达到目的或解决问题的技术手段。对于药物活性成分：应当描述该活性成分的名称及结构式/序列（包括各种官能基团、分子立体构型等），制备方法，应用，原理；并应当记载与发明要解决的技术问题相关的化学、物理性能参数（如各种定性或者定量数据和图谱等）。对于配方：应当说明配方组份、各组分可选择的范围、各组分的含量范围、各组份的性质，配方用途，如可能需说明配方制作工艺。说明技术优化的思路。
对于新的药物化合物或者药物组合物，应当记载其具体的医药用途或者药理作用，同时还应当记载其有效量及使用方法。如果本领域技术人员无法根据现有技术预测发明能够实现所述医药用途、药理作用，则应当记载对于本领域技术人员来说，足以证明发明的技术方案可以解决预期要解决的技术问题或者达到预期的技术效果的实验室试验（包括动物实验）或者临床试验的定性或者定量数据。
- 5、本专利的效果：即新药物产品的用途，如用作制备治疗某类疾病的药或者诊断某类疾病等等。
- 6、附图与说明：与发明有关的试验结果，方法流程图等等图解，附图中如涉及多个产品同时检验的情况，请用中文说明各个条带表示什么内容。
- 7、本专利的具体实施例：对照附图，说明本专利的具体试验例子，必须有相应的技术参数、数据，及具体实验条件。如是药物化合物，则需要化合物的制备、鉴定、应用实施例，要说明有益效果，可以提供对比数据为好。

（二）以方法或工艺为主：技术/产品创新主要是基于药物产品的制备方法或工艺，则申请时应考虑提供：

- 1、本专利的应用领域（即本专利直接所属或直接应用的具体技术领域）：
- 2 本专利的任务是什么，或要解决的技术问题是什么？

- 3、已有技术/产品的不足：即说明与本专利的内容最相似的方法/工艺。对于方法，需要说明已有方法的主要思路、步骤、效果，尤其指出该方法在解决本专利目的上的缺点或不足之处。对于工艺，需要说明已有工艺的主要原理及工艺步骤、工艺条件、原料，尤其指出该工艺存在的缺点或不足之处。如有引用文献，需要说明出处；如有参照产品，指出其规格、厂家。
- 4、本专利的内容：应说明本专利达到目的或解决问题的技术手段。对于方法，应当说明本方法的主要思路、步骤。对于工艺，应当说明工艺步骤、工艺条件、使用原料，如可能需说明工艺原理。说明技术优化的思路。
- 5、本专利的效果：有益效果可以由运算效率提高、降低能耗、产率提高、精度提高、工序简化、控制方便，以及有用性能的出现等方面反映出来。
- 6、附图与说明：如有必要可以给出工艺流程图。
- 7、本专利的具体实施例：说明本专利的具体试验例子，必须有相应的技术参数、数据。数据说明可以采用图表形式。说明有益效果，以提供对比数据为好。

(三) 以医疗器具为主：技术/产品创新主要是基于医疗器具，则申请时应提供：

- 1、本专利的应用领域（即本专利直接所属或直接应用的具体技术领域）：
- 2、本专利的任务是什么，或要解决的技术问题是什么？
- 3、已有技术/产品的不足：即说明与本专利的内容最相似的产品，需要说明已有产品的主要结构及原理，尤其指出该已有产品存在的缺点或不足之处。如有引用文献，需要说明出处；如有参考产品，指出其型号、厂家。
- 4、本专利的内容：应说明本专利达到目的或解决问题的技术手段。如果涉及器械或设备，应当描述器械或设备的机械构成，尤其说明各组成部分之间的相互关系，例如形状、位置、连接关系、相互作用原理，创新点对于装置或设备的作用。说明技术优化的思路。
- 5、本专利的效果：有益效果可以由质量、精度和效率的提高，原材料、工序的节省，加工、操作、控制、使用的简便，以及有用性能的出现等方面反映出来。
- 6、附图与说明：器械或设备的图解，图应以机械制图的标准绘制，实用新型申请必须带附图。

7、本专利的具体实施例：对照附图，说明本专利的具体试验例子，必须有相应的技术参数、数据，如需要说明有益效果，可以提供对比数据为好。

更详细的信息，您可以咨询上海光华专利事务所化工医药部经理，许律师，
021-51096606*829; email:xyl@iprtop.com。

关于我们的情况，您可以浏览网页：<http://www.iprtop.com>