



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114456288 A

(43) 申请公布日 2022.05.10

(21) 申请号 202011137543.X

C08F 4/654 (2006.01)

(22) 申请日 2020.10.22

C08F 4/646 (2006.01)

(71) 申请人 中国石油化工股份有限公司

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22号

申请人 中国石油化工股份有限公司北京化
工研究院

(72) 发明人 徐秀东 周奇龙 张锐 李凤奎

于金华 尹珊珊 宋维玮

(74) 专利代理机构 北京聿宏知识产权代理有限

公司 11372

专利代理师 吴大建 雷月

(51) Int.Cl.

C08F 110/06 (2006.01)

C08F 4/651 (2006.01)

权利要求书3页 说明书11页

(54) 发明名称

含钛催化剂、用于烯烃聚合反应的催化剂及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明公开了一种含钛催化剂、用于烯烃聚合反应的催化剂及其制备方法和应用。所述含钛催化剂的制备原料包括卤化镁、醇类化合物、含钛卤化物、二醇酯类化合物、第一酯类化合物、钛化合物和任选的第二酯类化合物。所述用于烯烃聚合反应的催化剂，制备原料包括含钛催化剂、烷基铝化合物和外给电子体。本发明提供的含钛催化剂，以二醇酯类化合物和第一酯类化合物的复配物作为助析出剂，来代替传统的邻苯二甲酸酐助析出剂，能够使得所制备的含钛催化剂保持完美的颗粒形态，最终提高催化剂的收率，且在烯烃聚合过程中能够表现出更高的聚合活性和优良的力学性能，应用前景广阔。

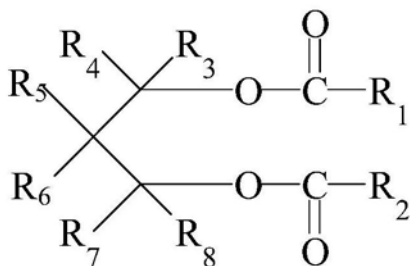
1. 一种含钛催化剂, 其特征在于, 所述含钛催化剂的制备原料包括卤化镁、醇类化合物、含钛卤化物、二醇酯类化合物、第一酯类化合物、钛化合物和任选的第二酯类化合物。

2. 根据权利要求1所述的含钛催化剂, 其特征在于, 所述卤化镁选自二卤化镁、二卤化镁水络合物、二卤化镁醇络合物、烃基卤化镁、二烃基镁、烷烃氧基卤化镁和烷烃氧基镁中的至少一种; 优选地, 所述卤化镁选自氯化镁、二氯化镁、二溴化镁、氯化苯氧基镁、氯化异丙氧基镁和氯化丁氧基镁中的至少一种; 和/或,

所述含钛卤化物选自结构式为 $(R_1O)_aTi(OR_2)_b(OR_3)_cX_d$ 的化合物中的至少一种, 其中, R_1 、 R_2 和 R_3 选自氢和/或烷基, X 选自氯、溴和碘中的至少一种, a 、 b 、 c 各自独立地选自 0~4 之间的整数, d 为 1~4 之间的整数, 并且 $a+b+c+d=4$; 优选地, R_1 、 R_2 和 R_3 选自氢和/或 $C_1\sim C_{10}$ 烷基; 优选地, 所述含钛卤化物选自四氯化钛、四溴化钛、四碘化钛、一氯三乙氧基钛、二氯二乙氧基钛、三氯一乙氧基钛、一氯三丁氧基钛、二氯二丁氧基钛和三氯一丁氧基钛以及上述物质的异构体中的至少一种; 和/或,

所述卤化镁与含钛卤化物的摩尔比为 1:0.001~2, 优选为 1:0.002~1。

3. 根据权利要求1或2所述的含钛催化剂, 其特征在于, 所述二醇酯类化合物选自下述通式所示的二醇酯类化合物中的至少一种:



其中, $R_1\sim R_8$ 各自独立地选自直链或支链的 $C_1\sim C_{20}$ 烷基、 $C_3\sim C_{20}$ 环烷基、 $C_6\sim C_{20}$ 芳基、 $C_7\sim C_{20}$ 烷芳基、 $C_7\sim C_{20}$ 芳烷基、 $C_2\sim C_{10}$ 烯烃基、 $C_{10}\sim C_{20}$ 稠环芳基和卤素中的至少一种, 或者 $R_3\sim R_8$ 还为氢, 并且, $R_3\sim R_8$ 之间任选成环; 优选地, 所述二醇酯类化合物选自 2-乙基-1,3-丙二醇二苯甲酸酯、2-丙基-1,3-丙二醇二苯甲酸酯、2-异丙基-2-异戊基-1,3-丙二醇二苯甲酸酯、1,3-丁二醇二甲基苯甲酸酯、2-甲基-1,3-丁二醇二间氯苯甲酸酯、2,3-二甲基-1,3-丁二醇二苯甲酸酯、1,3-戊二醇新戊酸酯、2,4-戊二醇二苯甲酸酯、2-甲基-1,3-戊二醇二苯甲酸肉桂酸酯、2,2-二甲基-1,3-戊二醇二苯甲酸酯、2,4-庚二醇二苯甲酸酯、3,5-庚二醇二苯甲酸酯、4-乙基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯和 2-甲基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯中的至少一种; 优选地, 所述二醇酯类化合物选自 3,5-庚二醇二苯甲酸酯、4-乙基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯和 2,4-戊二醇二苯甲酸酯中的至少一种; 和/或,

所述第一酯类化合物选自脂肪族单羧酸烷基酯、芳香族单羧酸烷基酯、脂肪族多元羧酸烷基酯和芳香族多元羧酸烷基酯中的至少一种; 优选地, 所述第一酯类化合物选自苯甲酸乙酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二正丁酯、邻苯二甲酸二异丁酯、邻苯二甲酸二异辛酯、邻苯二甲酸二正辛酯、己二酸二乙酯和己二酸二丁酯中的至少一种; 优选地, 所述第一酯类化合物为邻苯二甲酸二正丁酯和/或邻苯二甲酸二异丁酯; 和/或,

所述卤化镁与二醇酯类化合物的摩尔比为 1:0.005~0.1, 优选为 1:0.01~0.05; 所述卤化镁与第一酯类化合物的摩尔比为 1:0.01~0.5, 优选为 1:0.02~0.2。

4. 根据权利要求1-3中任意一项所述的含钛催化剂, 其特征在于, 所述醇类化合物选自

脂肪醇、脂环醇和芳香醇中的至少一种；优选地，所述脂肪醇为 $C_1\sim C_{10}$ 直链脂肪醇和/或 $C_1\sim C_{10}$ 支链脂肪醇；优选地，所述脂环醇为 $C_3\sim C_{12}$ 环族脂肪醇；优选地，所述芳香醇为 $C_6\sim C_{20}$ 芳基醇和/或 $C_6\sim C_{20}$ 烷基芳基醇；优选地，所述醇类化合物选自乙醇、丙醇、丁醇、2-乙基己醇、苯甲醇和苯乙醇中的至少一种；所述卤化镁与醇类化合物的摩尔比为1:2.0~4.0，优选为1:2.5~3.5；和/或，

所述第二酯类化合物选自所述二醇酯类化合物、所述第一酯类化合物、脂肪族醚、环脂肪族醚和脂肪族酮中的至少一种；优选地，所述第二酯类化合物选自邻苯二甲酸酯类、丙二酸酯类、琥珀酸酯类、戊二酸酯类、新戊酸酯和碳酸酯类中的至少一种；优选地，所述第二酯类化合物选自邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二异丁酯、邻苯二甲酸二正丁酯、邻苯二甲酸二异辛酯、邻苯二甲酸二正辛酯、丙二酸二乙酯、丙二酸二丁酯、2,3-二异丙基琥珀酸二乙酯、2,3-二异丙基琥珀酸二异丁酯、2,3-二异丙基琥珀酸二正丁酯、2,3-二异丙基琥珀酸二甲基酯、2,2-二甲基琥珀酸二异丁酯、2-乙基-2-甲基琥珀酸二异丁酯、2-乙基-2-甲基琥珀酸二乙酯、己二酸二乙酯、己二酸二丁酯、癸二酸二乙酯、癸二酸二丁酯、顺丁烯二酸二乙酯、顺丁烯二酸二正丁酯、萘二羧酸二乙酯、萘二羧酸二丁酯、偏苯三酸三乙酯、偏苯三酸三丁酯、联苯三酸三乙酯、联苯三酸三丁酯、均苯四酸四乙酯和均苯四酸四丁酯中的至少一种；优选地，所述第二酯类化合物选自邻苯二甲酸二异丁酯和/或邻苯二甲酸二正丁酯；所述卤化镁与第二酯类化合物的摩尔比为1:0~3，优选为1:0.02~0.3；和/或，

所述钛化合物选自通式为 $Ti(OR)_nX_{4-n}$ 的化合物中的至少一种，其中，R为烷基，X为卤素，n为0~4之间的整数；优选地，所述钛化合物选自四卤化钛、烷氧基三卤化钛、二烷氧基二卤化钛和三烷氧基卤化钛中的至少一种；优选地，所述钛化合物为四氯化钛和/或四溴化钛；所述卤化镁与钛化合物的摩尔比为1:8~75，优选为1:13~60。

5. 根据权利要求1-4中任意一项所述的含钛催化剂，其特征在于，所述制备原料还包括烃熔剂，所述烃熔剂选自烷烃、环烷烃和芳香烃中的至少一种；优选地，所述烃熔剂选自癸烷、苯、甲苯和二甲苯中的至少一种。

6. 一种含钛催化剂的制备方法，其特征在于，所述制备方法包括以下步骤：

步骤A、将卤化镁、醇类化合物和含钛卤化物混合反应，得到醇合物溶液；

步骤B、将步骤A得到的醇合物溶液与至少一种助析出剂混合，得到溶液，其中，所述助析出剂为二醇酯类化合物和第一酯类化合物的混合物；

步骤C、将步骤B得到的溶液与钛化合物混合反应，任选地，待析出固体物质后再加入第二酯类化合物进行反应，得到反应产物；

步骤D、将步骤C的反应产物过滤并加入钛化合物进行反应。

7. 根据权利要求6所述的制备方法，其特征在于，所述步骤A中还加入烃熔剂；步骤A的混合反应条件包括：温度为 $50\sim 140^\circ C$ ，时间为 $0.5\sim 5h$ ；所述卤化镁与含钛卤化物的摩尔比为1:0.001~2，优选为1:0.002~1；所述卤化镁与醇类化合物的摩尔比为1:2.0~4.0，优选为1:2.5~3.5；和/或，

步骤B中，所述卤化镁与二醇酯类化合物摩尔比为1:0.005~0.1，优选为1:0.01~0.05；所述卤化镁与第一酯类化合物的摩尔比为1:0.01~0.5，优选为1:0.02~0.2；和/或，

步骤C中钛化合物的温度为 $-40\sim 0^\circ C$ ；步骤C中卤化镁与钛化合物的摩尔比为1:5~35，优选为1:8~25；所述卤化镁与第二酯类化合物的摩尔比为1:0~3，优选为1:0.02~0.3；

和/或,

步骤D中反应条件包括:温度为50~150°C,时间为1~6h,其中卤化镁与钛化合物的摩尔比为1:3~40,优选为1:5~35。

8.一种用于烯烃聚合反应的催化剂,制备原料包括权利要求1-5中任意一项所述的含钛催化剂或由权利要求6或7所述的制备方法得到的含钛催化剂、烷基铝化合物和任选地外给电子体,其中所述烯烃聚合反应为 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 聚合反应,R为氢或 $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ 烷基或芳基。

9.根据权利要求8所述的用于烯烃聚合反应的催化剂,其特征在于,所述烷基铝化合物选自通式为 $\text{AlR}_n\text{X}_{3-n}$ 化合物中的至少一种,其中,R为氢和/或 $\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$ 烷基,X为卤素,n为1~3之间的整数;优选地,所述烷基铝化合物选自三乙基铝、三丙基铝、三正丁基铝、三异丁基铝、三正辛基铝、三异丁基铝、一氢二乙基铝、一氢二异丁基铝、一氯二乙基铝、一氯二异丁基铝、倍半乙基氯化铝和二氯乙基铝中的至少一种;优选地,所述烷基铝化合物为三乙基铝和/或三异丁基铝;和/或,

所述外给电子体选自通式为 $\text{R}_n\text{Si}(\text{OR}')_{4-n}$ 的有机硅化合物中的至少一种,其中,n为0~3之间的整数, R' 选自烷基、环烷基、芳基和卤代烷基中的至少一种,R选自卤素、氢原子、烷基、环烷基、芳基和卤代烷基中的至少一种;优选地,所述外给电子体选自三甲基甲氧基硅烷、三甲基乙氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷、二苯基二乙氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、环己基甲基二甲氧基硅烷、甲基叔丁基二甲氧基硅烷、二异丙基二甲氧基硅烷、二异丁基二甲氧基硅烷和二环戊基二甲氧基硅烷中的至少一种;优选地,所述外给电子体选自环己基甲基二甲氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷、二异丙基二甲氧基硅烷、二异丁基二甲氧基硅烷和二环戊基二甲氧基硅烷中的至少一种;和/或,

所述含钛催化剂、烷基铝化合物、外给电子体的摩尔比为1:5~500:0~500,优选为1:25~100:25~100。

10.一种权利要求1-5中任意一项所述的含钛催化剂、权利要求6或7所述的含钛催化剂的制备方法、权利要求8或9所述的用于烯烃聚合反应的催化剂在烯烃聚合反应中的应用。

含钛催化剂、用于烯烃聚合反应的催化剂及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种含钛催化剂、用于烯烃聚合反应的催化剂及其制备方法和应用，尤其是在烯烃聚合过程中的应用。

背景技术

[0002] 烯烃聚合反应中的催化剂一般以镁、钛、卤素和给电子体作为基本成分，通过结晶析出负载含钛的活性组分，并且需要助析出剂的存在才能得到粒度均匀的固体催化剂，助析出剂一般选用有机酸酐、有机酸、酮、醚或酯类化合物。

[0003] ZL89107878公开了烯烃聚合用催化剂及烯烃的聚合方法，其采用共析出法制备催化剂体系，该催化剂体系中的含Ti固体催化剂组分的制备过程为：在癸烷溶剂中将固体二氯化镁溶解于有机醇化合物（如2-乙基己醇）中，加入有机酸酐溶解后，在四卤化钛作用下析出沉淀，再经过四卤化钛等处理得到主催化剂组分。本发明的催化剂用于丙烯聚合，催化剂活性较高，聚合物颗粒形态较好。但该催化剂在合成过程中的四氯化钛用量较大，聚合物等规度略低，催化剂的产率及催化剂性能都有待进一步提高。

[0004] CN101643519A公开了一种用于烯烃聚合的催化剂组分的制备方法，其中含钛催化剂组分是由卤化镁溶于有机环氧化合物和有机磷化合物中形成均匀溶液，该溶液与四卤化钛或其衍生物混合，在多元酯类化合物存在下，析出固体物，在该固体物沉淀上再负载至少一种表面修饰剂、至少一种过渡金属钛的卤化物或其衍生物和给电子体化合物，用稀释剂洗涤后得到。该催化剂的制备工艺比较复杂，所用原料种类繁多，反应流程较长，而且二醇酯用量相对较大，颗粒形态不容易稳定。

[0005] 因此，需要提出一种制备过程较易操作且所得催化剂性能优良的催化剂及其制备方法。

发明内容

[0006] 针对现有技术存在的上述问题，本发明提供一种含钛催化剂及其制备方法，以及含有该含钛催化剂的能够用于烯烃聚合反应的催化剂，本发明提出的催化剂能够用于烯烃聚合过程。本发明制备得到的催化剂颗粒形态好、活性高且聚合性能好。

[0007] 本发明第一方面提供了一种含钛催化剂，所述含钛催化剂的制备原料包括卤化镁、醇类化合物、含钛卤化物、二醇酯类化合物、第一酯类化合物、钛化合物和任选的第二酯类化合物。

[0008] 根据本发明所述的含钛催化剂的一些实施方式，所述卤化镁选自二卤化镁、二卤化镁水络合物、二卤化镁醇络合物、烃基卤化镁、二烃基镁、烷烃氧基卤化镁和烷烃氧基镁中的至少一种。

[0009] 根据本发明所述的含钛催化剂的优选实施方式，所述卤化镁选自二氯化镁、二溴化镁、氯化苯氧基镁、氯化异丙氧基镁和氯化丁氧基镁中的至少一种。

[0010] 根据本发明所述的含钛催化剂的具体实施方式,所述卤化镁为二氯化镁。

[0011] 根据本发明所述的含钛催化剂的一些实施方式,所述含钛卤化物选自结构式为 $(R_1O)_aTi(OR_2)_b(OR_3)_cX_d$ 的化合物中的至少一种,其中, R_1 、 R_2 和 R_3 选自氢和/或烷基, X 选自氯、溴和碘中的至少一种, a 、 b 、 c 各自独立地选自0~4之间的整数, d 为1~4之间的整数,并且 $a+b+c+d=4$ 。

[0012] 根据本发明所述的含钛催化剂的优选实施方式, R_1 、 R_2 和 R_3 选自氢和/或 $C_1\sim C_{10}$ 烷基。

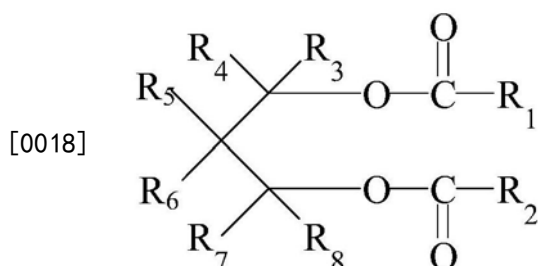
[0013] 根据本发明所述的含钛催化剂的优选实施方式,所述含钛卤化物选自四氯化钛、四溴化钛、四碘化钛、一氯三乙氧基钛、二氯二乙氧基钛、三氯一乙氧基钛、一氯三丁氧基钛、二氯二丁氧基钛和三氯一丁氧基钛以及上述物质的异构体中的至少一种。本发明中的异构体指的是一氯三乙氧基钛、二氯二乙氧基钛、三氯一乙氧基钛、一氯三丁氧基钛、二氯二丁氧基钛和三氯一丁氧基钛的异构体。

[0014] 根据本发明所述的含钛催化剂的具体实施方式,所述含钛卤化物为四氯化钛。

[0015] 根据本发明所述的含钛催化剂的一些实施方式,所述卤化镁与含钛卤化物的摩尔比为1:0.001~2。比如1:0.001、1:0.002、1:0.005、1:0.08、1:0.12、1:0.15、1:0.18、1:0.5、1:1、1:1.6、1:2,以及它们之间的任意值。

[0016] 根据本发明所述的含钛催化剂的优选实施方式,所述卤化镁与含钛卤化物的摩尔比为1:0.002~1。

[0017] 根据本发明所述的含钛催化剂的一些实施方式,所述二醇酯类化合物选自下述通式所示的二醇酯类化合物中的至少一种:



[0019] 其中, $R_1\sim R_8$ 各自独立地选自直链或支链的 $C_1\sim C_{20}$ 烷基、 $C_3\sim C_{20}$ 环烷基、 $C_6\sim C_{20}$ 芳基、 $C_7\sim C_{20}$ 烷芳基、 $C_7\sim C_{20}$ 芳烷基、 $C_2\sim C_{10}$ 烯烃基、 $C_{10}\sim C_{20}$ 稠环芳基和卤素中的至少一种,或者 $R_3\sim R_8$ 还为氢,并且, $R_3\sim R_8$ 之间任选成环。

[0020] 根据本发明所述的含钛催化剂的优选实施方式,所述二醇酯类化合物选自2-乙基-1,3-丙二醇二苯甲酸酯、2-丙基-1,3-丙二醇二苯甲酸酯、2-异丙基-2-异戊基-1,3-丙二醇二苯甲酸酯、1,3-丁二醇二甲基苯甲酸酯、2-甲基-1,3-丁二醇二间氯苯甲酸酯、2,3-二甲基-1,3-丁二醇二苯甲酸酯、1,3-戊二醇新戊酸酯、2,4-戊二醇二苯甲酸酯、2-甲基-1,3-戊二醇苯甲酸肉桂酸酯、2,2-二甲基-1,3-戊二醇二苯甲酸酯、2,4-庚二醇二苯甲酸酯、3,5-庚二醇二苯甲酸酯、4-乙基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯和2-甲基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯中的至少一种。

[0021] 根据本发明所述的含钛催化剂的优选实施方式,所述二醇酯类化合物选自3,5-庚二醇二苯甲酸酯、4-乙基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯和2,4-戊二醇二苯甲酸酯中的至少一种。

[0022] 根据本发明所述的含钛催化剂的一些实施方式,所述卤化镁与二醇酯类化合物摩

尔比为1:0.005~0.1。例如1:0.005、1:0.01、1:0.03、1:0.05、1:0.08、1:0.1,以及它们之间的任意值。

[0023] 根据本发明所述的含钛催化剂的优选实施方式,所述卤化镁与二醇酯类化合物的摩尔比为1:0.01~0.05。

[0024] 根据本发明所述的含钛催化剂的一些实施方式,所述第一酯类化合物选自脂肪族单羧酸烷基酯、芳香族单羧酸烷基酯、脂肪族多元羧酸烷基酯和芳香族多元羧酸烷基酯中的至少一种。

[0025] 根据本发明所述的含钛催化剂的优选实施方式,所述第一酯类化合物选自苯甲酸乙酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二正丁酯、邻苯二甲酸二异丁酯、邻苯二甲酸二异辛酯、邻苯二甲酸二正辛酯、己二酸二乙酯和己二酸二丁酯中的至少一种。

[0026] 根据本发明所述的含钛催化剂的优选实施方式,所述第一酯类化合物为邻苯二甲酸二正丁酯和/或邻苯二甲酸二异丁酯。

[0027] 根据本发明所述的含钛催化剂的一些实施方式,所述卤化镁与第一酯类化合物的摩尔比为1:0.01~0.5。例如1:0.01、1:0.02、1:0.05、1:0.1、1:0.15、1:0.2、1:0.3、1:0.38、1:0.42、1:0.5,以及它们之间的任意值。

[0028] 根据本发明所述的含钛催化剂的优选实施方式,所述卤化镁与第一酯类化合物的摩尔比为1:0.02~0.2。

[0029] 本发明中,以二醇酯类化合物和第一酯类化合物的复配物作为助析出剂,来代替传统的邻苯二甲酸酐助析出剂,能够在使得所制备的催化剂在保持完美的颗粒形态的同时,最终提高催化剂的收率,且所制备的催化剂在烯烃聚合过程中能够表现出更高的聚合活性和优良的力学性能,尤其适用于丙烯的聚合过程。

[0030] 根据本发明所述的含钛催化剂的一些实施方式,所述醇类化合物选自脂肪醇、脂环醇和芳香醇中的至少一种。

[0031] 根据本发明所述的含钛催化剂的优选实施方式,所述脂肪醇为C₁~C₁₀直链脂肪醇和/或C₁~C₁₀支链脂肪醇。

[0032] 根据本发明所述的含钛催化剂的优选实施方式,所述脂环醇为C₃~C₁₂环族脂肪醇。

[0033] 根据本发明所述的含钛催化剂的优选实施方式,所述芳香醇为C₆~C₂₀芳基醇和/或C₆~C₂₀烷基芳基醇。

[0034] 根据本发明所述的含钛催化剂的优选实施方式,所述醇类化合物选自乙醇、丙醇、丁醇、2-乙基己醇、苯甲醇和苯乙醇中的至少一种。

[0035] 根据本发明所述的含钛催化剂的具体实施方式,所述醇类化合物为2-乙基己醇。

[0036] 根据本发明所述的含钛催化剂的一些实施方式,所述卤化镁与醇类化合物的摩尔比为1:2.0~4.0。例如1:2、1:2.5、1:3、1:3.5、1:4,以及它们之间的任意值。

[0037] 根据本发明所述的含钛催化剂的优选实施方式,所述卤化镁与醇类化合物的摩尔比为1:2.5~3.5。

[0038] 根据本发明所述的含钛催化剂的一些实施方式,所述第二酯类化合物选自上述的二醇酯类化合物、上述的第一酯类化合物、脂肪族醚、环脂肪族醚和脂肪族酮中的至少一种。

[0039] 根据本发明所述的含钛催化剂的优选实施方式,所述第二酯类化合物选自邻苯二甲酸酯类、丙二酸酯类、琥珀酸酯类、戊二酸酯类、新戊酸酯和碳酸酯类中的至少一种。

[0040] 根据本发明所述的含钛催化剂的优选实施方式,所述第二酯类化合物选自邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二异丁酯、邻苯二甲酸二正丁酯、邻苯二甲酸二异辛酯、邻苯二甲酸二正辛酯、丙二酸二乙酯、丙二酸二丁酯、2,3-二异丙基琥珀酸二乙酯、2,3-二异丙基琥珀酸二异丁酯、2,3-二异丙基琥珀酸二正丁酯、2,3-二异丙基琥珀酸二甲基酯、2,2-二甲基琥珀酸二异丁酯、2-乙基-2-甲基琥珀酸二异丁酯、2-乙基-2-甲基琥珀酸二乙酯、己二酸二乙酯、己二酸二丁酯、癸二酸二乙酯、癸二酸二丁酯、顺丁烯二酸二乙酯、顺丁烯二酸二正丁酯、萘二羧酸二乙酯、萘二羧酸二丁酯、偏苯三酸三乙酯、偏苯三酸三丁酯、联苯三酸三乙酯、联苯三酸三丁酯、均苯四酸四乙酯和均苯四酸四丁酯中的至少一种。

[0041] 根据本发明所述的含钛催化剂的优选实施方式,所述第二酯类化合物选自邻苯二甲酸二异丁酯和/或邻苯二甲酸二正丁酯。

[0042] 根据本发明所述的含钛催化剂的一些实施方式,所述卤化镁与第二酯类化合物的摩尔比为1:0~3。例如1:0、1:0.02、1:0.1、1:0.3、1:0.5、1:1、1:1.6、1:2、1:2.5、1:3,以及它们之间的任意值。

[0043] 根据本发明所述的含钛催化剂的优选实施方式,所述卤化镁与第二酯类化合物的摩尔比为1:0.02~0.3。

[0044] 在本发明的不同实施方式中,第一酯类化合物和第二酯类化合物可以相同或不同,其是作为内给电子体。当第一酯类化合物和第二酯类化合物采用同一种酯类化合物时,并不限制二者的加入次序,可一次性加入也可分次加入,该种情况下,第一酯类化合物和第二酯类化合物的摩尔比与卤化镁的摩尔比为0.01~3.5:1,优选为0.04~0.5:1。

[0045] 根据本发明所述的含钛催化剂的一些实施方式,所述钛化合物选自通式为 $Ti(OR)_nX_{4-n}$ 的化合物中的至少一种,其中,R为烷基,X为卤素,n为0~4之间的整数。

[0046] 根据本发明所述的含钛催化剂的优选实施方式,所述钛化合物选自四卤化钛、烷氧基三卤化钛、二烷氧基二卤化钛和三烷氧基卤化钛中的至少一种。

[0047] 根据本发明所述的含钛催化剂的优选实施方式,所述钛化合物为四氯化钛和/或四溴化钛。

[0048] 根据本发明所述的含钛催化剂的具体实施方式,所述钛化合物为四氯化钛。

[0049] 根据本发明所述的含钛催化剂的一些实施方式,所述卤化镁与钛化合物的摩尔比为1:8~75。

[0050] 根据本发明所述的含钛催化剂的优选实施方式,所述卤化镁与钛化合物的摩尔比为1:13~60。

[0051] 根据本发明所述的含钛催化剂的一些实施方式,所述制备原料还包括烃熔剂,所述烃熔剂选自烷烃、环烷烃和芳香烃中的至少一种。

[0052] 根据本发明所述的含钛催化剂的优选实施方式,所述烃熔剂选自癸烷、苯、甲苯和二甲苯中的至少一种。

[0053] 根据本发明所述的含钛催化剂的具体实施方式,所述烃熔剂为甲苯。

[0054] 本发明中,以二醇酯类化合物和第一酯类化合物的复配物作为助析出剂,来代替传统的邻苯二甲酸酐助析出剂,能够使得所制备的含钛催化剂保持完美的颗粒形态,最终

提高催化剂的收率,且在烯烃聚合过程中能够表现出更高的聚合活性和优良的力学性能。

[0055] 本发明制备的含钛催化剂聚合活性高,粒径增大且分布集中,细粉含量明显减少,堆积密度较高。本发明的含钛催化剂尤其适用于在大型丙烯聚合装置上的常规应用和高性能牌号产品的开发。

[0056] 本发明第二方面提供了一种含钛催化剂的制备方法,包括以下步骤:

[0057] 步骤A、将卤化镁、醇类化合物和含钛卤化物混合反应,得到醇合物溶液;

[0058] 步骤B、将步骤A得到的醇合物溶液与至少一种助析出剂混合,得到溶液,其中,所述助析出剂为二醇酯类化合物和第一酯类化合物的混合物;

[0059] 步骤C、将步骤B得到的溶液与钛化合物混合反应,任选地,待析出固体物质后再加入第二酯类化合物进行反应,得到反应产物;

[0060] 步骤D、步骤C的反应产物过滤并加入钛化合物进行反应。

[0061] 根据本发明所述的制备方法的优选实施方式,所述制备方法包括以下步骤:

[0062] 步骤A、在烃熔剂中,将卤化镁、醇类化合物和含钛卤化物混合反应,得到醇合物溶液;

[0063] 步骤B、向步骤A得到的醇合物溶液中加入至少一种助析出剂,得到溶液,其中,助析出剂为二醇酯类化合物和第一酯类化合物的混合物;

[0064] 步骤C、将步骤B得到的溶液加入钛化合物和惰性稀释剂的混合物中,并搅拌使其在低温下充分接触,反应一定时间后升温,升温过程中会析出固体物质,优选地,待析出固体物质后再加入第二酯类化合物作为内给电子体并进行反应,得到的反应产物为含固体物质的液体悬浮物;

[0065] 步骤D、步骤C得到的反应产物过滤掉液体后,再加入钛化合物与惰性稀释剂的混合物进行反应,得到的反应产物再过滤掉液体,重复该反应过程1~3次,之后再对一次或多次反应后的产物进行洗涤、干燥处理,得到含钛催化剂。

[0066] 根据本发明所述的制备方法的一些实施方式,步骤A中混合反应的条件包括:温度为50~140℃,时间为0.5~5h。

[0067] 根据本发明所述的制备方法的一些实施方式,步骤A中,所述卤化镁与含钛卤化物的摩尔比为1:0.001~2。

[0068] 根据本发明所述的制备方法的优选实施方式,步骤A中,所述卤化镁与含钛卤化物的摩尔比为1:0.002~1。

[0069] 根据本发明所述的制备方法的一些实施方式,步骤A中,所述卤化镁与醇类化合物的摩尔比为1:2.0~4.0。

[0070] 根据本发明所述的制备方法的优选实施方式,步骤A中,所述卤化镁与醇类化合物的摩尔比为1:2.5~3.5。

[0071] 根据本发明所述的制备方法的一些实施方式,步骤B中,还可以向所述醇合物中加入多种所述助析出剂。在本发明的不同实施方式中,当向所述醇合物中加入多种助析出剂时,并不限制该多种助析出剂的加入方式,可向反应体系中一次性加入也可分次加入。

[0072] 根据本发明所述的制备方法的一些实施方式,步骤B中,所述卤化镁与二醇酯类化合物摩尔比为1:0.005~0.1。

[0073] 根据本发明所述的制备方法的优选实施方式,步骤B中,所述卤化镁与二醇酯类化

合物摩尔比为1:0.01~0.05。

[0074] 根据本发明所述的制备方法的一些实施方式,步骤B中,所述卤化镁与第一酯类化合物的摩尔比为1:0.01~0.5。

[0075] 根据本发明所述的制备方法的优选实施方式,步骤B中,所述卤化镁与第一酯类化合物的摩尔比为1:0.02~0.2。

[0076] 根据本发明所述的制备方法的一些实施方式,步骤C中钛化合物的温度为-40~0℃。在本发明的不同实施方式中,钛化合物和惰性稀释剂的混合物的温度为-40~0℃。

[0077] 根据本发明所述的制备方法的一些实施方式,惰性稀释剂选自甲苯、己烷、和庚烷中的至少一种。

[0078] 根据本发明所述的制备方法的具体实施方式,惰性稀释剂为甲苯。

[0079] 根据本发明所述的制备方法的一些实施方式,所述步骤B的溶液和钛化合物混合反应3~6.5h后,再升温至50~150℃,加入第二酯类化合物进行反应的时间为0.5~6h。在本发明的不同实施方式中,并不限定该过程的反应时间和反应温度,根据不同的物料质量对反应时间和反应温度进行调节,以能达到析出的目的为准。

[0080] 根据本发明所述的制备方法的优选实施方式,所述步骤B的溶液加入钛化合物中反应时间为3~5h。

[0081] 根据本发明所述的制备方法的一些实施方式,步骤C中卤化镁与钛化合物的摩尔比为1:5~35。

[0082] 根据本发明所述的制备方法的优选实施方式,步骤C中卤化镁与钛化合物的摩尔比为1:8~25。

[0083] 根据本发明所述的制备方法的一些实施方式,步骤C中所述卤化镁与第二酯类化合物的摩尔比为1:0~3。

[0084] 根据本发明所述的制备方法的优选实施方式,步骤C中所述卤化镁与第二酯类化合物的摩尔比优选为1:0.02~0.3。

[0085] 根据本发明所述的制备方法的一些实施方式,步骤D中反应条件包括:温度为50~150℃,时间为1~6h。

[0086] 根据本发明所述的制备方法的一些实施方式,步骤D中卤化镁与钛化合物的摩尔比为1:3~40。

[0087] 根据本发明所述的制备方法的优选实施方式,步骤D中卤化镁与钛化合物的摩尔比为1:5~35。

[0088] 本发明提供的含钛催化剂的制备方法,流程简单且易操作,能够降低生产成本,应用前景广阔。

[0089] 本发明提供的含钛催化剂的制备方法中所用到的卤化镁、醇类化合物、含钛卤化物、二醇酯类化合物、第一酯类化合物、钛化合物和第二酯类化合物能够选择本发明提供的含钛催化剂中所用的相应物质。

[0090] 本发明第三方面提供了一种用于烯烃聚合反应的催化剂,制备原料包括上述的含钛催化剂或由上述的制备方法得到的含钛催化剂、烷基铝化合物和外给电子体,其中所述烯烃聚合反应为 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 聚合反应,R为氢或 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基或芳基。

[0091] 根据本发明所述的用于烯烃聚合反应的催化剂的一些实施方式,所述烷基铝化合

物选自通式为 AlR_nX_{3-n} 化合物中的至少一种,其中,R为氢和/或 $C_1\sim C_{20}$ 烷基,X为卤素,n为1~3之间的整数。

[0092] 根据本发明所述的用于烯烃聚合反应的催化剂的优选实施方式,所述烷基铝化合物选自三乙基铝、三丙基铝、三正丁基铝、三异丁基铝、三正辛基铝、三异丁基铝、一氢二乙基铝、一氢二异丁基铝、一氯二乙基铝、一氯二异丁基铝、倍半乙基氯化铝和二氯乙基铝中的至少一种。

[0093] 根据本发明所述的用于烯烃聚合反应的催化剂的优选实施方式,所述烷基铝化合物为三乙基铝和/或三异丁基铝。

[0094] 根据本发明所述的用于烯烃聚合反应的催化剂的一些实施方式,所述外给电子体选自通式为 $R_nSi(OR')_{4-n}$ 的有机硅化合物中的至少一种,其中,n为0~3之间的整数, R' 选自烷基、环烷基、芳基和卤代烷基中的至少一种,R选自卤素、氢原子、烷基、环烷基、芳基和卤代烷基中的至少一种。

[0095] 根据本发明所述的用于烯烃聚合反应的催化剂的优选实施方式,所述外给电子体选自三甲基甲氧基硅烷、三甲基乙氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷、二苯基二乙氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、环己基甲基二甲氧基硅烷、甲基叔丁基二甲氧基硅烷、二异丙基二甲氧基硅烷、二异丁基二甲氧基硅烷和二环戊基二甲氧基硅烷中的至少一种。

[0096] 根据本发明所述的用于烯烃聚合反应的催化剂的优选实施方式,所述外给电子体选自环己基甲基二甲氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷、二异丙基二甲氧基硅烷、二异丁基二甲氧基硅烷和二环戊基二甲氧基硅烷中的至少一种。

[0097] 根据本发明所述的用于烯烃聚合反应的催化剂的一些实施方式,所述含钛催化剂、烷基铝化合物、外给电子体的摩尔比为1:5~500:0~500。

[0098] 根据本发明所述的用于烯烃聚合反应的催化剂的优选实施方式,所述含钛催化剂、烷基铝化合物、外给电子体的摩尔比为1:25~100:25~100。

[0099] 本发明中,通过外给电子体与含钛催化剂、烷基铝化合物复配后制备的催化剂,有利于制备立体结构规整性比较高的烯烃聚合物。

[0100] 本发明中不限制烯烃聚合反应工艺,例如可以采用按照常规的聚合方法如淤浆法或气相流化床法。

[0101] 本发明制备的含钛催化剂和用于烯烃聚合反应的催化剂尤其适用于丙烯的均聚合反应或是丙烯与其它烯烃的共聚合反应。优选的烯烃聚合温度为0~110℃,更优选为60~90℃。

[0102] 本发明第四方面提供了一种上述的含钛催化剂、含钛催化剂的制备方法、用于烯烃聚合反应的催化剂在烯烃聚合反应中的应用。更优选为在丙烯聚合反应中的应用。但并不限于此。

[0103] 本发明的有益效果:

[0104] 本发明提供的含钛催化剂,以二醇酯类化合物和第一酯类化合物的复配物作为助析出剂,来代替传统的邻苯二甲酸酐助析出剂,能够使得所制备的含钛催化剂保持完美的颗粒形态,最终提高催化剂的收率,且在烯烃聚合过程中能够表现出更高的聚合活性和优良的力学性能。

[0105] 本发明制备的含钛催化剂聚合活性高,粒径增大且分布集中,细粉含量明显减少,堆积密度较高。本发明的含钛催化剂尤其适用于在大型丙烯聚合装置上的常规应用和高性能牌号产品的开发,应用前景广阔。

具体实施方式

[0106] 为使本发明更加容易理解,下面将结合实施例来详细说明本发明,这些实施例仅起说明性作用,并不局限于本发明的应用范围。

[0107] 本发明的测试方法以及测试中所用设备如下:

[0108] (1) 催化剂的收率(AC): 催化剂收率% = 所得催化剂质量/所用氯化镁质量 × 100%。

[0109] (2) 催化剂中的钛含量: 利用721分光光度计测试。

[0110] (3) 催化剂粒度分布: 根据马尔文2000正己烷分散剂激光衍射法测量。其中, d(0.1)、d(0.5)、d(0.9)分别表示粒度累积分布(0到100%)中10%、50%、90%所对应的直径, $Span = [d(0.9) - d(0.1)] / d(0.5)$ 。

[0111] (4) 熔融指数(MI)的测定: 根据GB/T3682-2000中规定的方法采用XRZ-00熔融指数仪测定。

[0112] (5) 等规度(II)采用庚烷抽提法测定: 2克干燥的催化剂样品,放在抽提器中用沸腾庚烷抽提6小时后,将剩余物干燥至恒重所得的催化剂重量(g)与2(g)的比值即为等规度。

[0113] (6) 堆积密度(BD)采用单位容积中松散固体重量的方法来测定。

[0114] 实施例中用到的试剂均可通过市售获得。

[0115] 【实施例1】

[0116] (1) 制备含钛催化剂:

[0117] 在经过高纯氮重复置换的反应釜中,依次加入5.0g无水氯化镁、35mL甲苯、25mL的2-乙基己醇,0.5mL四氯化钛,在搅拌转速为450RPM、温度为110°C的条件下反应5.0小时,得到稳定均匀的醇合物溶液。向醇合物溶液中加入3,5庚二醇二苯甲酸酯0.4mL,邻苯二甲酸二丁酯0.7mL,搅拌一段时间,冷却至室温。

[0118] 将上述步骤制备的均匀溶液加入到经氮气充分置换、装有-25°C的90mL四氯化钛及10mL甲苯的反应器中,通过搅拌使它们在低温下充分接触,经6小时后,升温至100°C,加入邻苯二甲酸二丁酯1.5mL,反应1小时,反应结束后,过滤出液体,再加入90mL甲苯及60mL四氯化钛,在110°C下,继续反应1小时,反应结束后,过滤出液体,将这个操作再重复一次,然后用150mL己烷洗涤5次,并干燥,制得固态的含钛催化剂。

[0119] (2) 烯烃聚合反应:

[0120] 在一个5升高压釜中,经气相丙烯充分置换后,在室温下加入5mL的0.5mmol/mL三乙基铝的己烷溶液、1mL的0.1mmol/mL环己基甲基二甲氧基硅烷(CHMMS)的己烷溶液、10mL无水己烷和10mg固态含钛催化剂组分。关闭高压釜,引入1.0NL(标升)的氢气和2.0L的液体丙烯,在搅拌下10分钟内将温度升至70°C。在70°C下聚合反应2小时,反应结束后停止搅拌,除去未聚合的丙烯单体,收集所得催化剂产物,进行测试,结果见表1。

[0121] 【实施例2】

[0122] 与实施例1的制备过程相同,不同之处在于:将步骤(1)的0.5mL四氯化钛替换为四氯化钛0.1mL。得到聚合物并进行测试,结果见表1。

[0123] 【实施例3】

[0124] 与实施例1的制备过程相同,不同之处在于:将步骤(1)的0.5mL四氯化钛替换为四氯化钛1mL。得到聚合物并进行测试,结果见表1。

[0125] 【实施例4】

[0126] 与实施例1的制备过程相同,不同之处在于:将步骤(1)的邻苯二甲酸二丁酯0.7mL替换为邻苯二甲酸二异丁酯0.7mL;将步骤(1)的邻苯二甲酸二丁酯1.5mL替换为邻苯二甲酸二异丁酯1.5mL。得到聚合物并进行测试,结果见表1。

[0127] 【实施例5】

[0128] 与实施例1的制备过程相同,不同之处在于:将步骤(1)的3,5庚二醇二苯甲酸酯0.4mL,替换为4-乙基-3,5庚二醇二苯甲酸酯0.4mL。得到聚合物并进行测试,结果见表1。

[0129] 【实施例6】

[0130] 与实施例1的制备过程相同,不同之处在于:将步骤(1)的0.5mL四氯化钛替换为四氯化钛5mL。得到聚合物并进行测试,结果见表1。

[0131] 【比较例1】

[0132] 在经过高纯氮重复置换的反应釜中,依次加入5.0g无水氯化镁、35mL甲苯、25mL的2-乙基己醇,在搅拌转速450RPM、温度为130℃的条件下,反应2.0小时,然后加入1.2g邻苯二甲酸酐,继续反应一小时,冷却至室温,得到稳定均匀的醇合物溶液。

[0133] 将上述制备的醇合物均匀溶液加到经氮气充分置换、装有-20℃的140mL四氯化钛的反应器中,通过搅拌使它们在低温下充分接触,经4小时后,升温至110℃,加入邻苯二甲酸二异丁酯3.4mL,反应2小时,反应结束后,过滤出液体,再加入180mL四氯化钛,在110℃下,继续反应2小时,反应结束后,过滤出液体,用120mL己烷洗涤5次,干燥,制得固态含钛催化剂。

[0134] 烯烃聚合反应同实施例1,得到聚合物并进行测试,结果见表1。

[0135] 【比较例2】

[0136] 与比较例1的制备过程相同,不同之处在于:在制备醇合物溶液时还加入0.5mL四氯化钛,具体为:

[0137] 在经过高纯氮重复置换的反应釜中,依次加入5.0g无水氯化镁、35mL甲苯、25mL的2-乙基己醇、0.5mL四氯化钛,在搅拌转速450RPM、温度为130℃的条件下,反应2.0小时,然后加入1.2g邻苯二甲酸酐,继续反应一小时,冷却至室温,得到稳定均匀的醇合物溶液。

[0138] 烯烃聚合反应同实施例1,得到聚合物并进行测试,结果见表1。

[0139] 【比较例3】

[0140] 与实施例1的制备过程相同,不同之处在于:将步骤(1)的0.5mL四氯化钛替换为12mL四氯化钛。得到聚合物并进行测试,结果见表1。

[0141] 【比较例4】

[0142] 与实施例1的制备过程相同,不同之处在于:不加入3,5庚二醇二苯甲酸酯,导致无催化剂析出。得到聚合物并进行测试,结果见表1。

[0143] 上述各实施例和比较例得到的固态含钛催化剂的性能如表1所示。

[0144]

表 1

项目	钛含量/ 重量%	二醇酯含量/ 重量%	d(0.5)/ μm	Span	AC/(KgP P/gCat)	聚合物性能			
						BD/(g/cm ³)	MI/(g/10 min)	III/%	<0.18mm 细粉 含量/重量%
实施例 1	2.52	2.8	24.6	0.68	86.6	0.46	4.3	98.7	0.3
实施例 2	2.39	3.1	22.3	0.89	85.3	0.45	3.8	98.3	0.4
实施例 3	2.60	2.7	26.2	0.69	78.1	0.46	5.0	98.5	0.4
实施例 4	2.61	2.9	24.3	0.72	85.2	0.45	5.5	98.2	0.3
实施例 5	2.56	3.2	23.9	0.75	78.8	0.46	5.1	98.1	0.3
实施例 6	3.5	2.2	36.7	0.98	70.7	0.46	5.8	98.0	0.6
比较例 1	2.86	-	12.6	1.35	36.9	0.40	5.16	96.9	1.2
比较例 2	3.52	-	25.4	1.26	32.7	0.41	6.48	97.2	1.5
比较例 3	5.57	1.9	49.4	2.66	53.5	0.43	3.55	98.3	2.2
比较例 4	-	-	-	-	-	-	-	-	-

[0145] 从表1所示的实施例与比较例的数据对比可以看出,采用本发明实施例的方法制备的催化剂提高了聚合活性,同时催化剂的粒径增大,分布更加集中,聚合物保持了较高的

堆积密度,特别指出的是所得催化剂的细粉含量明显减少。本发明制备的催化剂有利于在大型丙烯聚合装置上常规应用和用于高性能牌号产品的开发,应用前景广阔。

[0146] 以上所述的仅是本发明的优选实例。应当指出对于本领域的普通技术人员来说,在本发明所提供的技术启示下,作为本领域的公知常识,还可以做出其它等同变型和改进,也应视为本发明的保护范围。