



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109160963 B

(45) 授权公告日 2021.05.04

(21) 申请号 201810989130.0

CN 102453154 A, 2012.05.16

(22) 申请日 2018.08.28

CN 102952221 A, 2013.03.06

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 101081877 A, 2007.12.05

申请公布号 CN 109160963 A

CN 104364274 A, 2015.02.18

(43) 申请公布日 2019.01.08

CN 1032016 A, 1989.03.29

(73) 专利权人 吉化集团吉林市天龙催化剂有限公司

CN 1085566 A, 1994.04.20

地址 132000 吉林省吉林市龙潭区徐州路5-3号

CN 1214344 A, 1999.04.21

EP 1564198 A1, 2005.08.17

(72) 发明人 于广臣 邓云平 陈晓辉 丁力  
于丹丹

CN 101081877 A, 2007.12.05

CN 103159874 A, 2013.06.19

CN 102029196 A, 2011.04.27

CN 103772540 A, 2014.05.07

CN 105566521 A, 2016.05.11

(74) 专利代理机构 吉林省长春市新时代专利商  
标代理有限公司 22204

US 4801572 A, 1989.01.31

代理人 唐盼

John R. Severn et al.. "Immobilization and Activation of a Single-Site Chromium Catalyst for Ethylene Polymerization using MgCl<sub>2</sub>/AlR<sub>n</sub>(OEt)<sub>3-n</sub> Supports". 《Macromolecular Rapid Communications》. 2005, 第26卷(第3期), 第150-154页.

(51) Int.Cl.

C08F 4/69 (2006.01)

C08F 210/16 (2006.01)

C08F 210/14 (2006.01)

审查员 许晓丹

(56) 对比文件

CN 1471431 A, 2004.01.28

权利要求书1页 说明书10页

(54) 发明名称

一种乙烯聚合用镁改性铬系催化剂及其制备方法

改性和活性组分的负载,再经过干燥、高温活化、还原、再活化以及再还原过程得到催化剂产品,该方法工艺流程简便,不会产生含铬废水,易于工业实施。

(57) 摘要

本发明涉及一种乙烯聚合用镁改性铬系催化剂及其制备方法,该催化剂包括铬化合物,铬在催化剂总质量中的含量是0.01~5.0wt%;镁改性硅胶载体,其在催化剂总质量中的含量为70.0~99.9wt%,载体中硅胶与镁化合物的质量比为100~20:1;烷基铝化合物,铝在催化剂总质量中的含量为0.05~25.0wt%,该催化剂用于聚乙烯工业化生产中,所生产的聚乙烯颗粒形态好、堆密度高、分子量分布宽;其制备方法为:四氢呋喃的镁盐溶液作为分散介质,硅胶作为载体,铬化合物作为活性组分,有机铝化合物作为助催化剂,通过喷雾干燥的方式实现载体硅胶的

CN 109160963 B

1. 一种乙烯聚合用镁改性铬系催化剂,其特征在于,包括主体活性催化剂、无机氧化物载体和助催化剂三部分;其中,所述主体活性催化剂为铬化合物,铬在催化剂总质量中的含量是0.01~5.0 wt%;所述无机氧化物载体为镁改性硅胶载体,其在催化剂总质量中的含量为70.0~99.9wt%,载体中硅胶与镁化合物的质量比为100~20:1;所述助催化剂是烷基铝化合物,铝在催化剂总质量中的含量为0.05~25.0wt%;

该催化剂制备时具体包括如下步骤:

步骤S1、改性载体制备:按照配比要求将镁化合物和铬化合物在室温下用四氢呋喃溶解后,加入硅胶载体进行打浆,1~10小时后进行喷雾干燥,得到颗粒状的复合载体;

步骤S2、活化:将改性载体在400~1000℃通干燥空气活化1~24小时后,冷却至300℃,通入干燥氮气备用;

步骤S3、还原:在300~400℃下向活化后的体系中通入一氧化碳进行还原1~10小时,通入氮气置换;

步骤S4、再活化:将还原后产物在400~1000℃通入空气后焙烧1~6小时,冷却至室温后通入干燥氮气备用;

步骤S5、再还原:向体系中加入助催化剂进行还原,干燥后得到最终催化剂产品。

2. 根据权利要求1所述的一种乙烯聚合用镁改性铬系催化剂,其特征在于,所述的铬化合物为有机铬化合物或/和无机铬化合物。

3. 根据权利要求1所述的一种乙烯聚合用镁改性铬系催化剂,其特征在于,所述的镁改性硅胶载体中硅胶的比表面积为100~500cm<sup>2</sup>/g、孔径为10~50nm、孔容为1.2~2.0cm<sup>3</sup>/g、颗粒尺寸为20~200nm。

4. 根据权利要求1所述的一种乙烯聚合用镁改性铬系催化剂,其特征在于,所述的镁化合物为卤化镁化合物,所述卤化镁化合物为二卤化镁化合物、卤化烷基镁化合物、卤化烷氧基镁化合物、卤化芳氧基镁中的一种或多种混合物。

5. 根据权利要求2所述的一种乙烯聚合用镁改性铬系催化剂,其特征在于,所述的铬化合物为双三苯基硅烷铬酸酯、二茂铬、氧化铬、乙酰丙酮铬、乙酸铬、碱式乙酸铬、硝酸铬、氯化铬中的一种或多种混合物。

6. 根据权利要求4所述的一种乙烯聚合用镁改性铬系催化剂,其特征在于,所述二卤化镁化合物包括:氯化镁、碘化镁、氟化镁和溴化镁;所述卤化烷基镁化合物包括:卤化甲基镁、卤化乙基镁、卤化丙基镁、卤化丁基镁、卤化异丁基镁、卤化己基镁和卤化戊基镁;所述卤化烷氧基镁化合物包括:卤化甲氧基镁、卤化乙氧基镁、卤化异丙氧基镁、卤化丁氧基镁和卤化辛氧基镁;所述卤化芳氧基镁包括:卤化苯氧基镁和卤化甲基苯氧基镁。

7. 根据权利要求1所述的一种乙烯聚合用镁改性铬系催化剂,其特征在于,所述烷基铝化合物为甲基铝氧烷、乙氧基二乙基铝、三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝、一氯二乙基铝中的一种或多种混合物,铝铬摩尔比为0.5~10。

## 一种乙烯聚合用镁改性铬系催化剂及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及负载型乙烯聚合用催化剂技术领域,具体涉及一种乙烯聚合用镁改性铬系催化剂及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 气相流化床聚乙烯工艺是一种先进的聚乙烯生产工艺,世界上有多套装置在使用气相工艺生产聚乙烯。典型的工艺有Univation公司的Uniopl工艺、BP Amoco公司的Innovene工艺、Basell公司的Spherilene工艺、Lupotech G工艺和三井化学公司的Evolue工艺等。其产品可以从线性低密度聚乙烯到高密度聚乙烯,所用的共聚单体有丙烯、1-丁烯、1-己烯和1-辛烯等,其中以1-己烯、1-辛烯为共聚单体可以显著提高产物聚乙烯的透明度、抗拉伸性能、抗冲击性能和柔韧性。

[0003] 目前工业上用于气相工艺生产聚乙烯的催化剂主要有三种:一是铬系催化剂,它的制备是在硅胶或硅铝胶载体上浸渍含铬化合物,包括氧化铬催化剂和有机铬催化剂;二是钛系Ziegler-Natta催化剂,用化学键结合在氯化镁载体上的卤化钛催化剂;三是茂金属及非茂和后过渡金属等单中心催化剂。其中,铬系催化剂因其制备工艺简单、生产成本低、催化活性高等优点,目前仍是气相聚乙烯工艺的主流催化剂。

[0004] 铬系催化剂主要分为无机铬系和有机铬系两大类。上世纪五十年代,J.P Hogan和R.L.Bank两人在专利US2825721中报道了硅胶负载的氧化铬催化剂,即为后来人们熟知的Phillips无机铬催化剂。Leonard M.Baker和Wayne L.Carrick在US3324101、US3324095和CA759121中公开了一种有机铬聚乙烯催化剂,即Union Carbide公司的S-2有机铬催化剂。尽管两种催化剂结构非常相似,但催化以及聚合行为存在很大差异。由于有机铬系催化剂的活性低,催化剂前驱体双三苯基硅烷铬酸酯的来源受限,制备成本高,目前逐渐被无机铬系所取代。

[0005] 与其他类型催化剂相比,无机铬系催化剂生产的聚乙烯产品分子量分布宽、分子量高,且聚合物中含有少量的长支链。但由于无机铬系催化剂的高毒性、引发诱导期长和分子量控制难度大等缺点,通常利用钛和铝对其进行改性。钛改性铬系催化剂中的钛可以缩短催化剂的引发诱导期,提高聚乙烯的熔体流动速率,同时阻止共聚单体在聚乙烯的低相对分子质量部分插入,有效降低了含支链低相对分子质量聚乙烯的含量。随着钛的加入,低相对分子质量部分的共聚支链减少,从而可改变聚乙烯的支链分布。铝改性铬系催化剂主要体现为采用氧化铝和磷酸铝作为载体,或使用烷基铝作为改性剂。改性后铬系催化剂的聚合活性和氢调敏感性明显提高,由其生成聚合物的相对分子质量分布变宽,耐环境应力开裂性能改善,加工性能优异。文章“乙烯聚合用钛改性铬系催化剂的进展”,《合成树脂及塑料》2015年第1期和“乙烯聚合铝改性铬系催化剂研究进展”,《工业催化》2016年第1期对此进行了详细的介绍。

[0006] CN 105566521A公布了一种铬系聚乙烯催化剂及制备方法,催化剂中铬负载含量为0.1~5wt%,硅胶载体为95~99.9wt%。制备步骤为:以水-有机溶剂复合体系作为分散

介质,硅胶作为载体,铬化合物作为活性组分,有机铝化合物作为助催化剂,通过浸渍的方式将活性组分负载到载体硅胶上,再经过干燥、高温活化和还原过程得到催化剂产品。

[0007] CN 106317267A公开了一种用于乙烯聚合的钛镁改性有机铬系催化剂的制备方法。制备步骤为:将钛镁化合物和铬化合物溶于有机溶剂,加入载体得到混合物;然后向混合物中加入烷基烷氧基铝,搅拌混合后除去溶剂即可制得催化剂成品。但该方法制备的催化剂为有机铬系催化剂,催化剂活性低,催化剂的活性组分硅烷铬酸酯全部依赖进口,催化剂的生产与推广受国外生产商限制。

[0008] 此外,上述专利先后使用铝、镁等化合物对铬系催化剂进行改性。铝、镁的引入对铬系催化剂产生了显著的影响。但目前铝、镁等的引入均是采用浸渍法进行改性,一般选用水作为溶剂。在催化剂的制备过程中会产生大量的含铬废水,给催化剂的生产厂家带来较大的环保压力。此外,催化剂的浸渍时间长,干燥过程易造成硅胶载体结片,催化剂颗粒形态不规整,给催化剂应用带来困难。

## 发明内容

[0009] 本发明的第一个目的在于提供一种乙烯聚合用镁改性铬系催化剂,以解决现有铬系催化剂聚合活性低,引发诱导期长,氢调敏感性和共聚性能不好的技术难题。

[0010] 为实现上述目的,本发明是采用如下技术方案实现的:

[0011] 一种乙烯聚合用镁改性铬系催化剂,包括主体活性催化剂、无机氧化物载体和助催化剂三部分;其中,所述主体活性催化剂为铬化合物,铬在催化剂总质量中的含量是0.01~5.0wt%;所述无机氧化物载体为镁改性硅胶载体,其在催化剂总质量中的含量为70.0~99.9wt%,载体中硅胶与镁化合物的质量比为100~20:1;所述助催化剂是烷基铝化合物,铝在催化剂总质量中的含量为0.05~25.0wt%。

[0012] 作为本发明的优选,所述的铬化合物为有机铬化合物或/和无机铬化合物,可以为双三苯基硅烷铬酸酯、二茂铬、氧化铬、乙酰丙酮铬、乙酸铬、碱式乙酸铬、硝酸铬、氯化铬中的一种或多种混合物。

[0013] 作为本发明的优选,所述的镁改性硅胶载体中硅胶的比表面积为100~500cm<sup>2</sup>/g、孔径为10~50nm、孔容为1.2~2.0cm<sup>3</sup>/g、颗粒尺寸为20~200nm。

[0014] 作为本发明的优选,所述的镁化合物为卤化镁化合物,所述卤化镁化合物为二卤化镁化合物、卤化烷基镁化合物、卤化烷氧基镁化合物、卤化芳氧基镁中的一种或多种混合物。

[0015] 作为本发明的优选,所述的烷基铝化合物的通式为AlR'<sub>n</sub>X<sub>3-n</sub>、RA1R'或R<sub>a</sub>AlOR<sub>b</sub>,其中R或R'为氢或1~20个碳原子的烷基,二者可以相同也可以不同,X为卤素,n为1<n≤3的数,a或b是1~2的整数,二者可以相同或不同。

[0016] 作为本发明的进一步优选,所述二卤化镁化合物包括:氯化镁、碘化镁、氟化镁和溴化镁;所述卤化烷基镁化合物包括:卤化甲基镁、卤化乙基镁、卤化丙基镁、卤化丁基镁、卤化异丁基镁、卤化己基镁和卤化戊基镁;所述卤化烷氧基镁化合物包括:卤化甲氧基镁、卤化乙氧基镁、卤化异丙氧基镁、卤化丁氧基镁和卤化辛氧基镁;所述卤化芳氧基镁包括:卤化苯氧基镁和卤化甲基苯氧基镁。

[0017] 作为本发明的进一步优选,所述烷基铝化合物为甲基铝氧烷、乙氧基二乙基铝、三

甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝、一氯二乙基铝中的一种或多种混合物,烷基铝化合物的加入量为铝铬摩尔比为0.5~10。

[0018] 本发明的第二个目的在于提供一种乙烯聚合用镁改性铬系催化剂的制备方法,以解决现有铬系催化剂制备过程中催化剂浸渍时间长,颗粒形态不规整,应用困难,以及制备时会产生大量含铬废水,环境污染严重的技术难题。

[0019] 为实现上述目的,本发明提供的乙烯聚合用镁改性铬系催化剂的制备方法,以四氢呋喃的镁盐溶液作为分散介质,硅胶作为载体,铬化合物作为活性组分,烷基铝化合物作为助催化剂,通过喷雾干燥的方式实现载体硅胶的改性和活性组分的负载,再经过干燥、高温活化、还原、再活化以及再还原过程得到催化剂产品。

[0020] 本发明所述的乙烯聚合用镁改性铬系催化剂的制备方法,具体包括如下步骤:

[0021] 步骤S1、改性载体制备:按照配比要求将镁化合物和铬化合物在室温下用四氢呋喃溶解后,加入硅胶载体进行打浆,1~10小时后进行喷雾干燥,得到颗粒状的复合载体;

[0022] 步骤S2、活化:将改性载体在400~1000℃通干燥空气活化1~24小时后,冷却至300℃,通入干燥氮气备用;

[0023] 步骤S3、还原:在300~400℃下向活化后的体系中通入一氧化碳进行还原1~10小时,通入氮气置换;

[0024] 步骤S4、再活化:将还原后产物在400~1000℃通入空气后焙烧1~6小时,冷却至室温后通入干燥氮气备用;

[0025] 步骤S5、再还原:向体系中加入助催化剂进行还原,干燥后得到最终催化剂产品。

[0026] 与现有技术相比,本发明具有以下优点和有益效果:

[0027] (1) 本发明提供的铬系催化剂聚合活性高,引发诱导期短,氢调敏感性和共聚性能好,成本低;将该催化剂用于聚乙烯工业化生产中,所生产的聚乙烯颗粒形态好、堆密度高、分子量分布宽,可以用来生产高性能聚乙烯管材、膜料等。

[0028] (2) 本发明提供的铬系催化剂的制备方法采用喷雾干燥的方式使得催化剂活性中心分布均匀,无需多次浸渍,工艺流程简便,易于工业实施,可降低催化剂生产过程中的能耗物耗;另外,本发明通过采用镁化合物改性硅胶载体,物料可以全部回收,避免了含铬废水的产生,减少了对环境的污染;同时镁的引入和“还原-再活化-再还原”过程可以有效地提高催化剂中铬活性组分的催化效率及活性,缩短催化剂的引发诱导期,改善催化剂的氢调敏感性和共聚性能。

[0029] (3) 本发明通过对催化剂的制备工艺条件进行调整,能够得到不同性能的聚乙烯产品;将该催化剂用于聚乙烯树脂的生产,可生产宽熔体流动速率和密度范围内的聚乙烯树脂。

### 具体实施方式

[0030] 为使本领域技术人员清楚本发明的技术方案和优点,下面通过实施例和对比例详细说明本发明的技术方案,但并用于限制本发明的保护范围。

[0031] 本发明提供的乙烯聚合用镁改性铬系催化剂,包括主体活性催化剂、无机氧化物载体和助催化剂三部分;其中,所述主体活性催化剂为铬化合物,铬在催化剂总质量中的含量是0.01~5.0wt%;所述无机氧化物载体为镁改性硅胶载体,其在催化剂总质量中的含量

为70.0~99.9wt%，载体中硅胶与镁化合物的质量比为100~20:1；所述助催化剂是烷基铝化合物，铝在催化剂总质量中的含量为0.05~25.0wt%；其中，所述的铬化合物为有机铬化合物或/和无机铬化合物，为双三苯基硅烷铬酸酯、二茂铬、氧化铬、乙酰丙酮铬、乙酸铬、碱式乙酸铬、硝酸铬、氯化铬中的一种或多种混合物；

[0032] 所述的镁改性硅胶载体中硅胶的比表面积为100~500cm<sup>2</sup>/g、孔径为10~50nm、孔容为1.2~2.0cm<sup>3</sup>/g、颗粒尺寸为20~200nm；

[0033] 所述的镁化合物为卤化镁化合物，所述卤化镁化合物为二卤化镁化合物、卤化烷基镁化合物、卤化烷氧基镁化合物、卤化芳氧基镁中的一种或多种混合物；所述二卤化镁化合物包括：氯化镁、碘化镁、氟化镁和溴化镁；所述卤化烷基镁化合物包括：卤化甲基镁、卤化乙基镁、卤化丙基镁、卤化丁基镁、卤化异丁基镁、卤化己基镁和卤化戊基镁；所述卤化烷氧基镁化合物包括：卤化甲氧基镁、卤化乙氧基镁、卤化异丙氧基镁、卤化丁氧基镁和卤化辛氧基镁；所述卤化芳氧基镁包括：卤化苯氧基镁和卤化甲基苯氧基镁。

[0034] 所述的烷基铝化合物的通式为AlR'<sub>n</sub>X<sub>3-n</sub>、RA1R' 或R<sub>a</sub>AlOR<sub>b</sub>，其中R或R' 为氢或1~20个碳原子的烷基，二者可以相同也可以不同，X为卤素，n为1<n≤3的数，a或b是1~2的整数，二者可以相同或不同，最好为甲基铝氧烷、乙氧基二乙基铝、三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝、一氯二乙基铝中的一种或多种混合物，烷基铝化合物的加入量为铝铬摩尔比为0.5~10。

[0035] 本发明还提供一种乙烯聚合用镁改性铬系催化剂的制备方法，以四氢呋喃的镁盐溶液作为分散介质，硅胶作为载体，铬化合物作为活性组分，烷基铝化合物作为助催化剂，通过喷雾干燥的方式实现载体硅胶的改性和活性组分的负载，再经过干燥、高温活化、还原、再活化以及再还原过程得到催化剂产品。

[0036] 为使本领域人员更加清楚本发明镁改性铬系催化剂的制备方法，下面结合实施例对本发明做进一步的说明：

[0037] 实施例1

[0038] 一种乙烯聚合用镁改性铬系催化剂的制备方法，具体制备步骤如下：

[0039] 步骤S1、改性载体制备：向经过N<sub>2</sub>充分置换的250mL三口瓶中加入5.0克氯化镁(MgCl<sub>2</sub>)、0.5g硝酸铬和150mL四氢呋喃，室温下搅拌反应2小时后，加入10.0g硅胶(WR Grace 955，比表面积为240~375cm<sup>2</sup>/g、孔径为20~35nm、孔容为1.2~1.8cm<sup>3</sup>/g、颗粒尺寸为20~50nm)，继续搅拌6小时，打浆完成备用；将搅拌后的混合物用喷雾干燥仪进行喷雾干燥，喷雾条件：进口温度150℃，出口温度98℃，得到颗粒状的复合载体；

[0040] 步骤S2、活化：将改性载体在600℃通干燥空气活化10小时后，冷却至300℃，通入干燥氮气备用；

[0041] 步骤S3、还原：在350℃向活化后的体系中通入一氧化碳进行还原4小时，通入氮气置换；

[0042] 步骤S4、再活化：将还原后产物在600℃通入空气后焙烧4小时，冷却至室温后通入干燥氮气备用；

[0043] 步骤S5、再还原：向体系中加入1.5ml (1mol/l，简写成1M) 的三乙基铝进行还原，干燥后得到最终催化剂产品。

[0044] 催化剂组分中铬、镁、铝的含量列于表1，催化剂的聚合评价结果列于表1。

- [0045] 实施例2
- [0046] 除硝酸铬的加入量从0.5g改为1.0g以外,催化剂组分的制备方法同实施例1。
- [0047] 实施例3
- [0048] 除硝酸铬的加入量从0.5g改为2.0g以外,催化剂组分的制备方法同实施例1。
- [0049] 实施例4
- [0050] 除 $MgCl_2$ 的加入量从5.0g改为2.5g以外,催化剂组分的制备方法同实施例1。
- [0051] 实施例5
- [0052] 除 $MgCl_2$ 的加入量从5.0g改为1.0g以外,催化剂组分的制备方法同实施例1。
- [0053] 实施例6
- [0054] 保持硝酸铬和氯化镁等物料的加入量不变,改变步骤S2和步骤S4的活化温度为700℃,其余催化剂组分的制备方法同实施例1。
- [0055] 实施例7
- [0056] 保持硝酸铬和氯化镁等物料的加入量不变,改变步骤S2和步骤S4的活化温度为800℃,其余催化剂组分的制备方法同实施例1。
- [0057] 实施例8
- [0058] 保持硝酸铬和氯化镁等物料的加入量不变,改变步骤S2和步骤S4的活化温度为900℃,其余催化剂组分的制备方法同实施例1。
- [0059] 实施例9
- [0060] 保持硝酸铬和氯化镁等物料的加入量不变,改变步骤S2和步骤S4的活化温度为1000℃,其余催化剂组分的制备方法同实施例1。
- [0061] 实施例10
- [0062] 除将硝酸铬换成双三苯基硅烷铬酸酯以外,催化剂组分的制备方法同实施例1。
- [0063] 实施例11
- [0064] 除将硝酸铬换成二茂铬以外,催化剂组分的制备方法同实施例1。
- [0065] 实施例12
- [0066] 除将硝酸铬换成乙酰丙酮铬以外,催化剂组分的制备方法同实施例1。
- [0067] 实施例13
- [0068] 除将硝酸铬换成乙酸铬以外,催化剂组分的制备方法同实施例1。
- [0069] 实施例14
- [0070] 除将硝酸铬换成氯化铬以外,催化剂组分的制备方法同实施例1。
- [0071] 实施例15
- [0072] 除将氯化镁换成甲基氯化镁以外,催化剂组分的制备方法同实施例1。
- [0073] 实施例16
- [0074] 除将氯化镁换成苯基氯化镁以外,催化剂组分的制备方法同实施例1。
- [0075] 实施例17
- [0076] 除将氯化镁换成4-甲氧基苯基溴化镁以外,催化剂组分的制备方法同实施例1。
- [0077] 实施例18
- [0078] 除将三乙基铝换成三异丁基铝以外,催化剂组分的制备方法同实施例1。
- [0079] 实施例19

- [0080] 除将三乙基铝换成乙氧基二乙基铝以外,催化剂组分的制备方法同实施例1。
- [0081] 实施例20
- [0082] 除将三乙基铝换成一氯二乙基铝以外,催化剂组分的制备方法同实施例1。
- [0083] 实施例21
- [0084] 除将三乙基铝量增加至3.0ml以外,催化剂组分的制备方法同实施例1。
- [0085] 实施例22
- [0086] 除将三乙基铝量增加至6.0ml以外,催化剂组分的制备方法同实施例1。
- [0087] 实施例23
- [0088] 除将三乙基铝量增加至10.0ml以外,催化剂组分的制备方法同实施例1。
- [0089] 对比例1
- [0090] 目前工业铬系催化剂的制备方法为:
- [0091] 步骤S1、载体制备:向经过N<sub>2</sub>充分置换的250mL三口瓶中加入0.5g硝酸铬和150mL水,室温下搅拌反应2小时后,加入10.0g硅胶(WR Grace 955,比表面积为240~375cm<sup>2</sup>/g、孔径为20~35nm、孔容为1.2~1.8cm<sup>3</sup>/g、颗粒尺寸为20~50nm),继续搅拌6小时,干燥得到颗粒状的载体;
- [0092] 步骤S2、活化:将载体在600℃通干燥空气活化10小时后,冷却至室温后通入干燥氮气备用,得到最终催化剂产品。
- [0093] 催化剂组分中铬、镁、铝的含量列于表1,催化剂的聚合评价结果列于表1。
- [0094] 对比例2
- [0095] 镁改性工业铬系催化剂的制备方法为:
- [0096] 步骤S1、载体制备:向经过N<sub>2</sub>充分置换的250mL三口瓶中加入5.0克氯化镁(MgCl<sub>2</sub>)和0.5g硝酸铬和150mL水,室温下搅拌反应2小时后,加入10.0g硅胶(WR Grace 955,比表面积为240~375cm<sup>2</sup>/g、孔径为20~35nm、孔容为1.2~1.8cm<sup>3</sup>/g、颗粒尺寸为20~50nm),继续搅拌6小时,干燥得到颗粒状的载体;
- [0097] 步骤S2、活化:将载体在600℃通干燥空气活化10小时后,冷却至室温后通入干燥氮气备用,得到最终催化剂产品。
- [0098] 催化剂组分中铬、镁、铝的含量列于表1,催化剂的聚合评价结果列于表1。
- [0099] 对比例3
- [0100] 铝还原改性工业铬系催化剂的制备方法为:
- [0101] 步骤S1、载体制备:向经过N<sub>2</sub>充分置换的250mL三口瓶中加入0.5g硝酸铬和150mL水,室温下搅拌反应2小时后,加入10.0g硅胶(WR Grace 955,比表面积为240~375cm<sup>2</sup>/g、孔径为20~35nm、孔容为1.2~1.8cm<sup>3</sup>/g、颗粒尺寸为20~50nm),继续搅拌6小时,干燥得到颗粒状的载体;
- [0102] 步骤S2、活化:将载体在600℃通干燥空气活化10小时后,冷却至室温后通入干燥氮气备用。
- [0103] 步骤S3、铝还原:向体系中加入1.5ml(1M)的三乙基铝进行还原,干燥后得到最终催化剂产品。
- [0104] 对比例4
- [0105] CO还原工业铬系催化剂的制备方法为:



[0106] 步骤S1、载体制备：向经过N<sub>2</sub>充分置换的250mL三口瓶中加入0.5g硝酸铬和150mL水，室温下搅拌反应2小时后，加入10.0g硅胶(WR Grace 955,比表面积为240~375cm<sup>2</sup>/g、孔径为20~35nm、孔容为1.2~1.8cm<sup>3</sup>/g、颗粒尺寸为20~50nm)，继续搅拌6小时，干燥得到颗粒状的载体；

[0107] 步骤S2、活化：将载体在600℃通干燥空气活化10小时后，冷却至室温后通入干燥氮气备用。

[0108] 步骤S3、还原：在350℃向体系中通入一氧化碳进行还原4小时，通入氮气置换，冷却得到最终催化剂产品。

[0109] 淤浆聚合评价

[0110] 将2L反应釜加热到80℃左右，抽真空1h，用干燥氮气置换，然后用氢气吹排；依次向聚合釜中加入1L己烷和10ml己烯-1，同时加入2ml (1M) 的三乙基铝和上述催化剂500mg，随后升温至75℃，加入氢气0.1MPa，加氢完毕后加入乙烯使釜内压力达到1.03MPa，升温至85℃后，反应2小时后，降温出料，上述实施例及对比例制备的催化剂组分中铬、镁、铝的含量以及催化剂的聚合评价结果见表1。

[0111] 有关各实施例制得的催化剂组成的测定方法如下：

[0112] 催化剂中Mg、Cr以及Al含量采用ICP方法测定；

[0113] 聚合活性按以下公式计算：

[0114]  $W_{poly} = Q / w_{cat} \cdot g_{Poly} \cdot g^{-1}Cat$ ，其中 $W_{poly}$ 为催化剂聚合活性，Q为在聚合反应2小时内聚合物的产率(g)， $w_{cat}$ 为催化剂用量。

[0115] 有关聚合物的测试条件如下：

[0116] 熔融指数MI--ASTM D1238-99。

[0117]

表 1 催化剂制备条件及淤浆聚合评价结果

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10
铬盐	硝酸铬	硝酸铬	硝酸铬	硝酸铬	硝酸铬	硝酸铬	硝酸铬	硝酸铬	硝酸铬	双三苯基硅烷铬酸酐
铬盐用量, g	0.5	1	2	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
镁盐	氯化镁	氯化镁	氯化镁	氯化镁	氯化镁	氯化镁	氯化镁	氯化镁	氯化镁	氯化镁
镁盐用量, g	5	5	5	2.5	1	5	5	5	5	5
活化温度, °C	600	600	600	600	600	700	800	900	1000	600
烷基铝	三乙基铝	三乙基铝	三乙基铝	三乙基铝	三乙基铝	三乙基铝	三乙基铝	三乙基铝	三乙基铝	三乙基铝
Cr, wt%	0.51	1.02	1.78	0.49	0.36	0.47	0.43	0.39	0.26	0.25
Mg, wt%	5.81	5.81	5.81	2.95	1.28	5.21	4.29	3.27	2.56	5.78
Al, wt%	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
活性, gPE/gcat	258	305	378	212	175	330	420	518	450	177
密度, cm <sup>3</sup> /g	0.9439	0.9434	0.9468	0.9479	0.9497	0.9443	0.9465	0.9472	0.9321	0.9443
堆密度 g/cm <sup>3</sup>	0.33	0.34	0.34	0.36	0.37	0.34	0.35	0.35	0.36	0.34
MI, 21.6kg, g/10min	5.34	5.82	6.55	4.78	4.49	6.18	6.79	7.83	9.02	5.28
分子量分布指数	14.4	13.8	16.9	17.3	19.2	13.2	12.8	11.4	9.97	13.9
引发诱导期, min	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
含铬废水	无	无	无	无	无	无	无	无	无	无

[0118]

	实施例 11	实施例 12	实施例 13	实施例 14	实施例 15	实施例 16	实施例 17	实施例 18	实施例 19	实施例 20
铬盐	二茂铬	乙酰丙酮铬	乙酸铬	氯化铬	硝酸铬	硝酸铬	硝酸铬	硝酸铬	硝酸铬	硝酸铬
铬盐用量, g	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
镍盐	氯化镍	氯化镍	氯化镍	氯化镍	甲基氯化镍	苯基氯化镍	4-甲氧基苯基氯化镍	氯化镍	氯化镍	氯化镍
镍盐用量, g	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
活化温度, °C	600	600	600	600	600	600	600	600	600	600
烷基铝	三乙基铝	三乙基铝	三乙基铝	三乙基铝	三乙基铝	三乙基铝	三乙基铝	三异丁基铝	乙氧基二乙基铝	一氯二乙基铝
Cr, wt%	0.71	0.38	0.57	0.49	0.33	0.51	0.51	0.51	0.51	0.51
Mg, wt%	5.75	5.79	5.83	5.81	8.16	4.45	2.84	5.81	5.81	5.81
Al, wt%	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.38	0.41	0.39
活性, gPE/gcat	221	268	275	216	365	242	197	244	258	258
密度, cm <sup>3</sup> /g	0.9445	0.9437	0.9439	0.9451	0.9414	0.9443	0.9492	0.9435	0.9439	0.9439
堆密度 g/cm <sup>3</sup>	0.33	0.35	0.35	0.34	0.34	0.34	0.36	0.33	0.33	0.33
MI, 21.6kg, g/10min	5.15	5.48	5.67	5.82	7.67	5.13	4.46	5.46	6.43	5.22
分子量分布指数	14.2	15.4	16.1	13.7	15.6	14.1	12.6	14.6	17.6	12.1
引发诱导期, min	5	5	5	5	0	5	8	5	5	5
含铬废水	无	无	无	无	无	无	无	无	无	无

[0119]

	实施例 21	实施例 22	实施例 23	对比例 1	对比例 2	对比例 3	对比例 4
铬盐	硝酸铬	硝酸铬	硝酸铬	硝酸铬	硝酸铬	硝酸铬	硝酸铬
铬盐用量, g	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
镁盐	氯化镁	氯化镁	氯化镁	/	氯化镁	/	/
镁盐用量, g	5	5	5	/	5	/	/
活化温度, °C	600	600	600	600	600	600	600
烷基铝	三乙基铝	三乙基铝	三乙基铝	三乙基铝	三乙基铝	三乙基铝	三乙基铝
Cr, wt%	0.57	0.57	0.57	0.51	0.51	0.51	0.51
Mg, wt%	5.81	5.81	5.81	/	5.81	/	/
Al, wt%	0.78	1.96	2.95	/	/	0.4	/
活性, gPE/gcat	213	192	154	171	212	178	186
密度, cm <sup>3</sup> /g	0.9468	0.9489	0.9513	0.9529	0.9493	0.9517	0.9527
堆密度 g/cm <sup>3</sup>	0.34	0.36	0.37	0.37	0.36	0.37	0.37
MI, 21.6kg, g/10mm	5.21	5.08	4.76	3.23	5.79	7.78	4.31
分子量分布指数	14.2	13.8	12.6	11.5	12.8	13.1	11.7
引发诱导期, min	3	0	0	40	30	20	15
含蜡废水	无	无	无	有	有	有	有