



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114247476 B

(45) 授权公告日 2023.05.26

(21) 申请号 202011021068.X

C07C 11/02 (2006.01)

(22) 申请日 2020.09.25

C07C 11/08 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

C07C 11/10 (2006.01)

申请公布号 CN 114247476 A

C07C 11/107 (2006.01)

(43) 申请公布日 2022.03.29

(56) 对比文件

(73) 专利权人 北京化工大学

CN 102046640 A, 2011.05.04

地址 100029 北京市朝阳区北三环东路15号

CN 1052119 A, 1991.06.12

CN 108690150 A, 2018.10.23

(72) 发明人 吴一弦 王攀利 张树 马超群

GB 1278516 A, 1972.06.21

GB 1576642 A, 1980.10.15

(74) 专利代理机构 北京思创毕升专利事务所

JP S58201729 A, 1983.11.24

US 4855525 A, 1989.08.08

11218

专利代理师 孙向民 廉莉莉

审查员 周子悦

(51) Int. Cl.

B01J 31/14 (2006.01)

C07C 2/30 (2006.01)

权利要求书2页 说明书6页

(54) 发明名称

一种锆基催化体系及其用于催化乙烯齐聚制备线性 α -烯烃的方法

(57) 摘要

本发明属于催化聚合反应领域,公开了一种锆基催化体系及其用于催化乙烯齐聚制备线性 α -烯烃的方法。所述锆基催化体系包括:组份A:主催化剂,所述主催化剂的通式为 $(RCOO)_nZrOCl_{2-n}$;其中,R为烷基或环烷基,n=1或2;组份B:助催化剂,所述助催化剂为有机铝化合物;组份C:添加剂,所述添加剂的化学通式为 R^1R^2AlX 或 R^1_2AlX ;其中, R^1 为 $C_1 \sim C_{15}$ 的烷氧基或芳氧基; R^2 为 $C_1 \sim C_{10}$ 的烷基、 $C_3 \sim C_{10}$ 的环烷基、 $C_7 \sim C_{10}$ 的芳烷基、 $C_6 \sim C_{10}$ 的芳基;X为卤素。本发明的锆基催化体系在烷烃中具有良好的溶解性,而且该锆基催化体系用于催化乙烯齐聚制备线性 α -烯烃,能同时提高催化活性和线性 α -烯烃的选择性,且不含有分子量高的蜡状物。

1. 一种锆基催化体系,其特征在于,包括:

组份A:主催化剂,所述主催化剂的通式为 $(RCOO)_nZrOCl_{2-n}$;其中,R为烷基,n=1或2;

组份B:助催化剂,所述助催化剂为有机铝化合物;所述有机铝化合物选自烷基铝、卤化烷基铝和烷基铝氧烷中的至少一种;

组份C:添加剂,所述添加剂的化学通式为 $R^1R^2AlX^1$ 和/或 $R^1_2AlX^1$;其中, R^1 为 $C_1\sim C_{15}$ 的烷氧基或 $C_6\sim C_{15}$ 的芳氧基; R^2 为 $C_1\sim C_{10}$ 的烷基、 $C_3\sim C_{10}$ 的环烷基、 $C_7\sim C_{10}$ 的芳烷基、 $C_6\sim C_{10}$ 的芳基; X^1 为卤素。

2. 根据权利要求1所述的一种锆基催化体系,其特征在于, X^1 为Cl或Br。

3. 根据权利要求1所述的一种锆基催化体系,其特征在于,组份A中的R为 $C_2\sim C_{20}$ 的烷基。

4. 根据权利要求3所述的一种锆基催化体系,其特征在于,组份A中的R为 $C_3\sim C_{15}$ 的烷基。

5. 根据权利要求1所述的一种锆基催化体系,其特征在于,所述烷基铝和卤化烷基铝的通式为 $R_mAlX^2_{3-m}$,其中R选自 $C_1\sim C_{10}$ 的烷基、 $C_3\sim C_{10}$ 的环烷基、 $C_7\sim C_{10}$ 的芳烷基、 $C_6\sim C_{10}$ 的芳基中的至少一种,各个R相同或不同, X^2 为卤素,m为1、1.5、2或3。

6. 根据权利要求5所述的一种锆基催化体系,其特征在于, X^2 为Cl或Br。

7. 根据权利要求6所述的一种锆基催化体系,其特征在于,其中,所述烷基铝选自三甲基铝、三乙基铝、三正丙基铝、三异丙基铝、三正丁基铝、三异丁基铝、三正戊基铝、三正己基铝和三环己基铝中的至少一种。

8. 根据权利要求6所述的一种锆基催化体系,其特征在于,其中,所述卤化烷基铝选自一氯二甲基铝、一氯二乙基铝、一氯二正丁基铝、一氯二异丁基铝、二氯甲基铝、二氯乙基铝、二氯正丁基铝、二氯异丁基铝、倍半甲基氯化铝、倍半乙基氯化铝、倍半正丁基氯化铝和倍半异丁基氯化铝中的至少一种。

9. 根据权利要求1所述的一种锆基催化体系,其特征在于,其中,所述烷基铝氧烷选自甲基铝氧烷、乙基铝氧烷和异丁基铝氧烷中的至少一种。

10. 根据权利要求1-9中任意一项所述的一种锆基催化体系,其特征在于,组份B中Al与组份A中Zr的摩尔比为10:1-100:1。

11. 根据权利要求10所述的一种锆基催化体系,其特征在于,组份B中Al与组份A中Zr的摩尔比为12:1-80:1。

12. 根据权利要求11所述的一种锆基催化体系,其特征在于,组份B中Al与组份A中Zr的摩尔比为15:1-70:1。

13. 根据权利要求1-9中任意一项所述的一种锆基催化体系,其特征在于,组份C与组份A中Zr的摩尔比为0.01:1~25:1。

14. 根据权利要求13所述的一种锆基催化体系,其特征在于,组份C与组份A中Zr的摩尔比为0.02:1~20:1。

15. 根据权利要求14所述的一种锆基催化体系,其特征在于,组份C与组份A中Zr的摩尔比为0.05:1~18:1。

16. 根据权利要求1-9中任意一项所述的一种锆基催化体系,其特征在于,还包括组份D:含卤素添加剂,所述含卤素添加剂选自三氯甲烷、1,1,2,2-四氯乙烷、2-氯丙烷、2-氯丁烷、2-氯-2-甲基丙烷、2-氯戊烷、2-氯-2-甲基-丁烷、2-氯乙基苯、1,1-二氯乙烷、1,1-二氯丙烷、2,2-二氯丙烷、1,1-二氯丁烷、2,2-二氯丁烷、1,1-二氯-2-甲基丙烷、1,1-二氯-2,2-

二甲基丙烷、1,1-二氯-2-甲基丁烷、1,1,1-三氯乙烷、1,1,1-三氯丙烷、1,1,1-三氯丁烷、1,1,1-三氯-2-甲基丙烷、1,1,1-三氯戊烷、1,1,1-三氯-2,2-二甲基丙烷、1,1,1-三氯-2-甲基丁烷和1,1,1-三氯-3-甲基丁烷中的至少一种。

17. 一种如权利要求1-16中任意一项所述的铅基催化体系用于催化乙烯齐聚制备线性 α -烯烃的方法,其特征在于,聚合反应中,各组份的加入方式为以下方式中的任意一种:

(1) 将组份A加入到乙烯的溶液中,然后加入组份B,再加入组份C引发齐聚反应;

(2) 将组份C加入到乙烯的溶液中,然后加入组份A,再加入组份B引发齐聚反应;

(3) 将组份B加入到乙烯的溶液中,然后加入醇或酚原位生成组份C,再加入组份A引发齐聚反应,其中,组份B为卤化烷基铝。

18. 根据权利要求17所述的方法,其特征在于,所述的齐聚反应为绝热聚合或恒温聚合;齐聚反应的起始温度为 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $150\text{ }^{\circ}\text{C}$;齐聚反应的压力为 0.5 - 7 MPa ;齐聚反应的时间为 1 - 120 min 。

19. 根据权利要求18所述的方法,其特征在于,齐聚反应的起始温度为 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $140\text{ }^{\circ}\text{C}$;齐聚反应的压力为 1 - 6 MPa ;齐聚反应的时间为 2 - 90 min 。

20. 根据权利要求19所述的方法,其特征在于,齐聚反应的起始温度为 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $130\text{ }^{\circ}\text{C}$;齐聚反应的压力为 1.5 - 5 MPa ;齐聚反应的时间为 5 - 75 min 。

21. 一种如权利要求17-20中任意一项所述的方法制备得到的 α -烯烃产品,其特征在于,所述 α -烯烃产品中主要组份 $\text{C}_4\sim\text{C}_{12}$ 的线性率不低于 80% ,且不含蜡状物。

一种锆基催化体系及其用于催化乙烯齐聚制备线性 α -烯烃的方法

技术领域

[0001] 本发明属于催化聚合反应领域,更具体地,涉及一种锆基催化体系及其用于催化乙烯齐聚反应的方法,特别地涉及一种锆基催化体系及其催化乙烯齐聚反应制备线性 α -烯烃的方法,以及由该方法制备得到的 α -烯烃。

背景技术

[0002] 线性 α -烯烃是一类重要的有机化工原料,主要用作合成线性低密度聚乙烯的共聚单体,同时也是制备高级润滑油、表面活性剂、粘合剂和涂料等化工产品的重要原料,对国民经济及国防科技的发展起着至关重要的作用。其中,碳数不同,线性 α -烯烃的用途也不同; C_4 - C_8 线性 α -烯烃主要用作制备线性低密度聚乙烯、聚烯烃热塑弹性体和烯烃嵌段共聚物弹性体的共聚单体,消耗量占 α -烯烃总消耗的一半以上; C_6 - C_{10} 线性 α -烯烃是生产增塑剂中间体的主要原料; C_8 - C_{12} 的线性 α -烯烃可用于制备低粘度、耐低温、高热稳定性和高粘度指数的优级润滑油; C_{10} - C_{14} 的线性 α -烯烃经羰基化反应可用于生产洗涤剂用醇; C_{16} - C_{20} 的线性 α -烯烃在香料香精、日化用品、造纸等方面有重要应用价值;20个及20个以上C的线性 α -烯烃可直接用于制作润滑油和机井液等的添加剂。

[0003] 乙烯齐聚法是制备线性 α -烯烃最重要的方法,采用此方法制备的产品线性 α -烯烃选择性好、能耗低且容易分离。乙烯齐聚法制备线性 α -烯烃的关键是催化剂。催化剂直接影响催化活性、产物分布及线性 α -烯烃的选择性。目前用于工业化的乙烯齐聚催化剂主要包括铝系、铬系、锆系和镍系催化剂。采用以烷基铝为催化剂的超高温超高压的Ziegler工艺,所得乙烯齐聚产物呈Shulz-Flory分布,其中对 C_4 - C_8 低碳数线性 α -烯烃选择性好,但反应条件苛刻,参见(Skupinska J.Oligomerization of α -olefins to higher oligomers.Chemical Reviews,1991,91(4):613-648)。在US5563312A和US5856257A以及文献(Bollmann A,Blann K,Dixon J T,et al.Ethylene Tetramerization:A New Route to Produce 1-Octene in Exceptionally High Selectivities.Journal of the American Chemical Society,2004,126(45):14712-14713)中,采用铬系催化剂以及Phillips工艺可高效催化乙烯三聚或四聚,1-己烯或1-辛烯为主要产物。在US4020121A、US4472522A和US4503279A中,采用以膦氧配位的双齿镍配合物催化剂及SHOP工艺,催化活性高,乙烯齐聚后生成内烯烃主要产物,再采用Grubbs催化剂使之与乙烯发生复分解反应生成 α -烯烃,但需采用两种催化剂和不同的反应。因此,开发用于乙烯齐聚的高效催化剂直接制备线性 α -烯烃具有重要意义。

[0004] 锆基催化体系催化乙烯齐聚的催化活性较高,具有好的线性 α -烯烃的选择性,是目前工业上生产线性 α -烯烃采用的催化体系之一,主要包括四氯化锆/烷基铝体系、羧酸锆/烷基铝体系和烷氧基锆/烷基铝体系。四氯化锆/烷基铝催化剂主要用于生产低碳数 α -烯烃,通过采用烷基锌辅助烷基铝作为助催化剂,有利于增加高碳烯烃的选择性,但是四氯化锆在烃类有机溶剂中的溶解度差,通常需要用非环保的甲苯作为聚合溶剂,且在齐聚过

程中会产生一定量的聚乙烯蜡状物,易堵塞管道,参见US4886933A和US4361714A。在EP0241596A1中,在四氯化锆/DEAC催化体系中加入给电子体(如三苯基膦、二甲基硫化物、三辛基膦、硫脲、噻吩等),可明显提高催化活性或线性 α -烯烃的选择性,但产物中低碳烯烃含量(尤其 C_4)增加,难以达到同时提高催化活性或高碳 α -烯烃的线性选择性。在CN101745422A中,在氯化烷氧基锆/氯化烷基铝催化体系中加入2,2,6,6-四甲基哌啶-氮-氧化物添加剂,催化乙烯齐聚时,可使乙烯齐聚产物中 α -烯烃的选择性提高了14%,但催化活性降低了38%。同样在CN101745422A和CN101450952A中,在异辛酸氧锆/氯化烷基铝体系催化乙烯齐聚体系中加入添加剂三苯基磷,导致线性 α -烯烃选择性增加和催化活性降低,且产生蜡状聚合物,易堵塞管道。

[0005] 综上所述,对于锆基催化体系催化乙烯齐聚,现有技术中存在催化剂在烷烃中溶解性较差、难以同时提高催化活性和高碳 α -烯烃的线性选择性或产生蜡状聚合物等问题。

发明内容

[0006] 本发明的第一个目的是提供一种在烷烃中具有良好溶解性的锆基催化体系及其用于催化乙烯齐聚制备线性 α -烯烃的方法,抑制蜡状聚合物生成,同时提高催化活性和线性 α -烯烃的选择性。

[0007] 为了实现上述目的,本发明提供一种锆基催化体系,包括:

[0008] 组份A:主催化剂,所述主催化剂的通式为 $(RCOO)_nZrOCl_{2-n}$;其中,R为烷基或环烷基, $n=1$ 或 2 ;

[0009] 组份B:助催化剂,所述助催化剂为有机铝化合物;

[0010] 组份C:添加剂,所述添加剂的化学通式为 $R^1R^2AlX^1$ 和/或 $R^1_2AlX^1$;其中, R^1 为 $C_1\sim C_{15}$ 的烷氧基或 $C_6\sim C_{15}$ 的芳氧基; R^2 为 $C_1\sim C_{10}$ 的烷基、 $C_3\sim C_{10}$ 的环烷基、 $C_7\sim C_{10}$ 的芳烷基、 $C_6\sim C_{10}$ 的芳基; X^1 为卤素,优选地为Cl或Br。

[0011] 根据本发明的一种优选实施方式,组份A中的R为 $C_2\sim C_{20}$ 的烷基或 $C_3\sim C_{20}$ 环烷基,更优选为 $C_3\sim C_{15}$ 的烷基或环烷基。

[0012] 根据本发明的一种优选实施方式,组份B中的所述有机铝化合物选自烷基铝、卤化烷基铝和烷基铝氧烷中的至少一种。

[0013] 根据本发明的一种优选实施方式,所述烷基铝和卤化烷基铝的通式为 $R_mAlX^2_{3-m}$,其中R选自 $C_1\sim C_{10}$ 的烷基、 $C_3\sim C_{10}$ 的环烷基、 $C_7\sim C_{10}$ 的芳烷基、 $C_6\sim C_{10}$ 的芳基中的至少一种,各个R相同或不同, X^2 为卤素,优选地为Cl或Br, m 为1、1.5、2或3;其中,所述烷基铝优选地选自三甲基铝、三乙基铝、三正丙基铝、三异丙基铝、三正丁基铝、三异丁基铝、三正戊基铝、三正己基铝和三环己基铝中的至少一种,所述卤化烷基铝优选地选自一氯二甲基铝、一氯二乙基铝、一氯二正丁基铝、一氯二异丁基铝、二氯甲基铝、二氯乙基铝、二氯正丁基铝、二氯异丁基铝、倍半甲基氯化铝、倍半乙基氯化铝、倍半正丁基氯化铝和倍半异丁基氯化铝中的至少一种。

[0014] 根据本发明的一种优选实施方式,所述烷基铝氧烷优选地选自甲基铝氧烷、乙基铝氧烷和异丁基铝氧烷中的至少一种。

[0015] 根据本发明的一种优选实施方式,组份B中Al与组份A中Zr的摩尔比为10:1~100:1,优选地为12:1~80:1,更优选地为15:1~70:1。

[0016] 根据本发明的一种优选实施方式,组份C与组份A中的Zr的摩尔比为0.01:1~25:1,优选地为0.02:1~20:1,更优选地为0.05:1~18:1。

[0017] 根据本发明的一种优选实施方式,还包括组份D:含卤素添加剂,所述含卤素添加剂为含卤素的有机化合物,优选地选自含卤素的烷烃、环烷烃和酯中的至少一种,更优选地选自三氯甲烷、1,1,2,2-四氯乙烷、2-氯丙烷、2-氯丁烷、2-氯-2-甲基丙烷、2-氯戊烷、2-氯-2-甲基-丁烷、2-氯乙基苯、1,1-二氯乙烷、1,1-二氯丙烷、2,2-二氯丙烷、1,1-二氯丁烷、2,2-二氯丁烷、1,1-二氯-2-甲基丙烷、1,1-二氯-2,2-二甲基丙烷、1,1-二氯-2-甲基丁烷、1,1,1-三氯乙烷、1,1,1-三氯丙烷、1,1,1-三氯丁烷、1,1,1-三氯-2-甲基丙烷、1,1,1-三氯戊烷、1,1,1-三氯-2,2-二甲基丙烷、1,1,1-三氯-2-甲基丁烷和1,1,1-三氯-3-甲基丁烷中的至少一种。

[0018] 本发明的第二个目的是提供一种如上所述的锆基催化体系用于催化乙烯齐聚制备线性 α -烯烃的方法,聚合反应中,各组份的加入方式为以下方式中的任意一种:

[0019] (1)将组份A加入到乙烯的溶液中,然后加入组份B,再加入组份C引发齐聚反应;

[0020] (2)将组份C加入到乙烯的溶液中,然后加入组份A,再加入组份B引发齐聚反应;

[0021] (3)将组份B加入到乙烯的溶液中,然后加入醇或酚原位生成组份C,再加入组份A引发齐聚反应。

[0022] 根据本发明的一种优选实施方式,所述的齐聚反应可以为绝热聚合,也可以为恒温聚合;齐聚反应的起始温度为50℃-150℃,优选地为60℃-140℃,更优选地为70℃-130℃;所述聚合反应的压力越高,越有利于提高催化活性和线性 α -烯烃的选择性,但会导致聚乙烯的生产,因此,齐聚反应的压力控制在0.5-7MPa,优选地为1-6MPa,更优选地为1.5-5MPa;所述聚合反应的时间越短,催化剂效率越低,故延长聚合时间,产物的线性率会降低,因此齐聚反应的时间为1-120min,优选地为2-90min,更优选地为5-75min。

[0023] 本发明的第三个目的是提供一种如上所述的方法制备得到的 α -烯烃产品,所述 α -烯烃产品的选择性高,主要组份 $C_4 \sim C_{12}$ 的线性率不低于80%,且不含蜡状物。

[0024] 本发明中,所述 α -烯烃产品的线性率是指 α -烯烃产品中线性 α -烯烃的重量占 α -烯烃产品总重量的百分比。

[0025] 本发明的锆基催化体系在烷烃中具有良好的溶解性,而且该锆基催化体系用于催化乙烯齐聚制备线性 α -烯烃,能同时提高催化活性和线性 α -烯烃的选择性,且不含有分子量高的蜡状物。

[0026] 本发明的其它特征和优点将在随后具体实施方式部分予以详细说明。

具体实施方式

[0027] 下面将更详细地描述本发明的优选实施方式。虽然以下描述了本发明的优选实施方式,然而应该理解,可以以各种形式实现本发明而不应被这里阐述的实施方式所限制。

[0028] 实施例1:

[0029] 在无水无氧条件下,向反应釜中加入40mL环己烷,通入乙烯气体,升温至120℃,将100 μ mol的异辛酸氧锆(组份A)、一氯二乙基铝(组份B)和氯化(2,6-二甲基苯氧基)乙基铝(组份C)混合加入反应体系,其中B:C:A=20:1:1(摩尔比),乙烯起始压力为4.6MPa,反应60min。随后加入2mL乙醇终止反应,加入0.5mL对二甲苯作内标,得到齐聚产物,用无水硫酸

镁干燥后进行色谱分析。

[0030] 实施例2:

[0031] 反应温度为100℃,反应时间为75min,乙烯起始压力为3.0MPa,其它聚合条件与实施例1相同。

[0032] 实施例3:

[0033] 聚合条件与实施例1相同,改变加入的助催化剂(组份C)(氯化(2,6-二甲基苯氧基)乙基铝)的量,其中B:C:A=20:5:1(摩尔比)。

[0034] 实施例4:

[0035] 聚合条件与实施例1相同,不同的是加入的组份C为氯化(苯氧基)乙基铝,其中B:C:A=20:1:1(摩尔比)。

[0036] 实施例5:

[0037] 聚合条件与实施例4相同,不同的是反应时间为10min,反应压力为4.0MPa,其中B:C:A=56:14:1(摩尔比)。

[0038] 实施例6:

[0039] 聚合条件与实施例1相同,不同的是其中B:C:A=20:0.1:1(摩尔比),且在A、B、C的混合物中加入1,1,2,2-四氯乙烷(组份D),D:A=1(摩尔比)。

[0040] 对比例1:

[0041] 聚合条件与实施例1相同,不同之处在于不加组份C。

[0042] 对比例2:

[0043] 聚合条件与实施例2相同,不同之处在于不加组份C。

[0044] 对比例3:

[0045] 聚合条件与实施例5相同,不同之处在于不加组份C。

[0046] 将上述实施例1-6和对比例1-3的各组份及各组份的比例和齐聚反应工艺参数列在下表1中。

[0047] 表1

[0048]

	组份 A	组份 B	组份 C	组份 D	B:C:A(摩尔比)	D:A(摩尔比)	齐聚反应条件		
							反应温度 /°C	反应时间 /min	反应压力 /MPa
实施例 1	异辛酸氧锆	一氯二乙基铝	氯化(2,6-二甲基苯氧基)乙基铝	/	20:1:1	/	120	60	4.6
实施例 2	异辛酸氧锆	一氯二乙基铝	氯化(苯氧基)乙基铝	/	20:1:1	/	100	75	3.0
实施例 3	异辛酸氧锆	一氯二乙基铝	氯化(2,6-二甲基苯氧基)乙基铝	/	20:5:1	/	120	60	4.6
实施例 4	异辛酸氧锆	一氯二乙基铝	氯化(苯氧基)乙基铝	/	20:1:1	/	120	60	4.6
实施例 5	异辛酸氧锆	一氯二乙基铝	氯化(苯氧基)乙基铝	/	56:14:1	/	120	10	4.0
实施例 6	异辛酸氧锆	一氯二乙基铝	氯化(2,6-二甲基苯氧基)乙基铝	1,1,2,2-四氯乙烷	20:0.1:1	1	120	60	4.6
对比例 1	异辛酸氧锆	一氯二乙基铝	/	/	20:1:1	/	120	60	4.6
对比例 2	异辛酸氧锆	一氯二乙基铝	/	/	20:1:1	/	100	60	3.0
对比例 3	异辛酸氧锆	一氯二乙基铝	/	/	56:14:1	/	120	10	4.0

[0049] 性能测试:

[0050] 测试项目:

[0051] (1) 催化剂活性:以每摩尔主催化剂产生聚合物量计,单位为g/(mol Zr · h);

[0052] (2) 齐聚产物的组份含量:采用标准GC2014测定;取液相产物,加入0.5mL正庚烷做内标,进样量1.00μL,按内标法计算齐聚产物的量及选择性。

[0053] 测试结果列于下表2中。

[0054] 表2

[0055]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	对比例 1	对比例 2	对比例 3	
催化活性 (g/(mol Zr·h))	9.2×10 ⁴	8.3×10 ⁴	1.1×10 ⁵	1.0×10 ⁵	3.0×10 ⁵	1.0×10 ⁵	8.9×10 ⁴	7.5×10 ⁴	2.1×10 ⁵	
产物中烯烃的质量含量 (%)	C ₄	23.1	27.3	27.5	28.1	33.7	28.1	26.6	29.9	38.1
	C ₆	25.1	25.7	27.7	28.1	28.8	26.1	29.7	28.1	29.7
	C ₈	19.6	19.7	19.1	19.4	19.0	19.1	20.8	18.1	17.6
	C ₁₀	14	13.0	11.9	12.1	10.3	12.7	12.4	11.0	8.8
	C ₁₂	8.2	7.2	6.6	6.4	4.6	7.1	5.6	6.2	3.4
	C ₁₄	4.0	4.2	3.4	2.8	1.9	3.9	2.8	3.1	1.4
	C ₁₆ 及以上	6.0	-	3.8	3.1	1.7	1.7	2.1	3.6	1.0
产物中烯烃的线性率 (%)	C ₄	99.4	99.4	99.1	99.5	95.1	99.1	98.9	98.1	94.6
	C ₆	99.9	99.9	99.9	99.9	98.7	99.9	99.7	99.0	98.9
	C ₈	98.0	97.1	97.7	97.9	93.1	96.8	98.2	91.2	92.5
	C ₁₀	78.3	88.2	88.8	80.3	79.9	79.9	76.1	69.9	76.5
	C ₁₂	77.7	85.6	86.6	87.3	81.2	80.3	75.7	70.1	78.7
	C ₁₄	84.0	88.1	92.7	83.5	82.1	74.4	72.4	63.2	77.3

[0056] 从表2的数据可知:

[0057] (1) 实施例1与对比例1不加入C组份相比,催化活性从对比例1的 $8.9 \times 10^4 \text{g}/(\text{mol Zr} \cdot \text{h})$ 提高到实施例1的 $9.2 \times 10^4 \text{g}/(\text{mol Zr} \cdot \text{h})$, C_4 、 C_6 、 C_8 的线性率变化不大, C_{10} 的线性率从76.1%提高到78.3%, C_{12} 的线性率从75.7%提高到77.7%, C_{14} 的线性率从72.4%提高到84.0%。

[0058] (2) 实施例2与对比例2不加入C组份相比,催化活性从对比例2的 $7.5 \times 10^4 \text{g}/(\text{mol Zr} \cdot \text{h})$ 提高到实施例2的 $8.3 \times 10^4 \text{g}/(\text{mol Zr} \cdot \text{h})$, C_4 、 C_6 、 C_8 的线性率变化不大, C_{10} 的线性率从69.9%提高到82.2%, C_{12} 的线性率从70.1%提高到85.6%, C_{14} 的线性率从63.2%提高到88.1%。

[0059] (3) 实施例3与对比例1不加入C组份相比,催化活性从对比例1的 $8.9 \times 10^4 \text{g}/(\text{mol Zr} \cdot \text{h})$ 提高到实施例3的 $1.1 \times 10^5 \text{g}/(\text{mol Zr} \cdot \text{h})$, C_4 、 C_6 、 C_8 的线性率变化不大, C_{10} 的线性率从76.1%提高到88.8%, C_{12} 的线性率从75.7%提高到86.6%, C_{14} 的线性率从72.4%提高到92.7%。

[0060] (4) 实施例4与对比例1不加入C组份相比,催化活性从对比例1的 $8.9 \times 10^4 \text{g}/(\text{mol Zr} \cdot \text{h})$ 提高到实施例4的 $1.0 \times 10^5 \text{g}/(\text{mol Zr} \cdot \text{h})$, C_4 、 C_6 、 C_8 的线性率变化不大, C_{10} 的线性率从76.1%提高到80.3%, C_{12} 的线性率从75.7%提高到87.3%, C_{14} 的线性率从72.4%提高到83.5%。

[0061] (5) 实施例5与对比例3不加入C组份相比,催化活性从对比例3的 $2.1 \times 10^5 \text{g}/(\text{mol Zr} \cdot \text{h})$ 提高到实施例5的 $3.0 \times 10^5 \text{g}/(\text{mol Zr} \cdot \text{h})$, C_4 、 C_6 、 C_8 的线性率变化不大, C_{10} 的线性率从76.5%提高到79.9%, C_{12} 的线性率从78.7%提高到81.2%, C_{14} 的线性率从77.3%提高到82.1%。

[0062] (6) 实施例6与对比例1不加入C组份和D组份相比,催化活性从对比例1的 $8.9 \times 10^4 \text{g}/(\text{mol Zr} \cdot \text{h})$ 提高到实施例6的 $1.0 \times 10^5 \text{g}/(\text{mol Zr} \cdot \text{h})$, C_4 、 C_6 、 C_8 的线性率变化不大, C_{10} 的线性率从76.1%提高到79.9%, C_{12} 的线性率从75.7%提高到80.3%, C_{14} 的线性率从72.4%提高到74.4%。

[0063] 以上已经描述了本发明的各实施例,上述说明是示例性的,并非穷尽性的,并且也不限于所披露的各实施例。在不偏离所说明的各实施例的范围和精神的情况下,对于本技术领域的普通技术人员来说许多修改和变更都是显而易见的。