

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08F 10/02

C08F 4/645



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01141771.4

[43] 公开日 2003年3月26日

[11] 公开号 CN 1405191A

[22] 申请日 2001.9.19 [21] 申请号 01141771.4

[71] 申请人 中国石油化工股份有限公司

地址 100029 北京市朝阳区惠新东街甲6号

共同申请人 中国石油化工股份有限公司北京化工研究院

[72] 发明人 罗河宽 吕新平 安京燕 唐瑞国

[74] 专利代理机构 北京思创毕升专利事务所

代理人 范桂荣

权利要求书3页 说明书12页

[54] 发明名称 用于乙烯聚合或共聚合的催化剂组份及其催化剂和用途

[57] 摘要

本发明提出了一种乙烯聚合或共聚合的催化剂组分，其中有效组份三氯化钛是就地采用有机镁化合物还原四氯化钛得到的，不仅不含不希望的副产物，同时所得副产物的一种为 $MgCl_2$ ，是催化剂的有效组份之一，可就地使用；而另一种卤代烷反而对催化剂组份具有一定的促进作用，也可就地使用，而且催化剂组份的制备简单、操作容易，因此本发明催化剂组份与有机铝助催化剂的反应产物非常适用于乙烯与高级 α -烯烃的共聚合反应，有利于减少己烷可提取物和挥发性油的产生。

ISSN 1008-4274

1、一种适用于乙烯聚合或共聚合的催化剂组份，它包括一种负载于载体物质上的含钛活性组份和至少一种卤代物改进剂的反应产物；

所述含钛活性组份是在不含带有活性氢基团的给电子体溶剂中，通过 MgR_2 或 $MgRX$ 与四氯化钛接触反应，使四氯化钛还原为三氯化钛后，再与 MgX_2 反应后得到的，

所述卤代物改进剂为具有以下通式 $F-R^1[R^2_bX_{(3-b)}]$ 的一类化合物，其中：

F 为一种可与有机铝化合物、钛化合物或羟基发生化学反应的含氧官能团， R^1 是一个二价的 $C_1\sim C_6$ 的脂肪基或芳香基，其与官能团 F 中的氧原子相连； R^2 为氢、 $C_1\sim C_6$ 烷基、环烷基或芳香基或卤素取代的 $C_1\sim C_6$ 烷基、环烷基芳香基，b 是 0、1 或 2，X 是 F、Cl 或 Br。

2、根据权利要求 1 所述的催化剂组份，其特征在于，各组份之间的比例以每摩尔钛计：镁 0.5~50，给电子体为 0.5~50，卤代物改进剂为 0.5~50。

3、根据权利要求 1 所述的催化剂组份，其特征在于，所述的卤代物改进剂中的 F 为醛基、酰基、羟基中的一种。

4、根据权利要求 1 所述的催化剂组份，其特征在于，所述的卤代物改进剂选自下列卤代醇中的一种或几种：2, 2, 2-三氯乙醇、2, 2-二氯乙醇、2-氯乙醇、1, 1-二甲基-2, 2, 2-三氯乙醇、4-氯丁醇、对氯苯酚、间氯苯酚、邻氯苯酚和 2-氯环己醇。

5、根据权利要求 1 所述的催化剂组份，其特征在于，所述的 MgR_2 或 $MgRX$ 中，R 是 $C_2\sim C_{10}$ 的烷基，环烷基或芳基，X 为氯、溴或碘。

6、根据权利要求 1 所述的催化剂组份，其特征在于，所述的 MgR_2 为二丁基镁、二辛基镁。

7、根据权利要求 1 所述的催化剂组份，其特征在于，所述的 MgX_2 为二氯化镁、二溴化镁或二碘化镁。

8、根据权利要求1所述的催化剂组份，其特征在于，所述的给电子体化合物选用 $C_1 \sim C_4$ 饱和脂肪酸的烷基酯、 $C_7 \sim C_8$ 芳香羧酸的烷基酯、 $C_2 \sim C_6$ 脂肪醚、 $C_3 \sim C_4$ 环醚、 $C_3 \sim C_6$ 饱和脂肪酮中的一种或它们的混合物。

9、根据权利要求1所述的催化剂组份，其特征在于，所述的载体物质为平均粒径 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ ，比表面积 $50 \sim 1000 \text{m}^2/\text{g}$ ，孔隙体积为 $1.0 \sim 6.0 \text{ml/g}$ ，孔平均直径为 $5 \sim 45 \text{nm}$ 的硅胶。

10、权利要求1—9之一所述催化剂组份的制备方法，包括以下步骤：

(1) 以常规的方法对载体进行活化，

(2) 将上述经过活化的载体加入低级烷烃溶剂中，再加入烷基铝化合物反应一段时间后，除去溶剂，得到固体粉末；

(3) 在给电子体中，将 MgR_2 或 MgRX 与四氯化钛接触反应，使四氯化钛还原为三氯化钛后，再与 MgX_2 反应后，制成母液，最终的钛/镁比为 $0.5 \sim 50$ ；

(4) 将步骤(2)活化的载体加入到步骤(3)得到的母液中，反应一定的时间后，脱除过量的给电子体，控制剩余给电子体含量在 $10 \sim 21 \text{wt}\%$ ；

(5) 将步骤(4)得到的固体物质悬浮于低级烷烃溶剂中，用一种或多种烷基铝化合物进行还原处理，再进行干燥后即制得催化剂组分；

卤代物改进剂可分别或同时在步骤(2)或步骤(3)或步骤(5)中引入；

其中步骤(2)和步骤(5)中所述低级烷烃溶剂为 $C_3 \sim C_9$ 烷烃；

其中步骤(2)和步骤(5)中所用的烷基铝化合物为通式 $\text{AlR}'_m\text{X}_{3-m}$ 的化合物，式中 R' 为相同或不不同的 C_{1-8} 烷基， X 为卤素， m 为 $1 \sim 3$ 的整数。

11、一种适用于乙烯聚合或共聚合的催化剂，包括以下两组份的反应产物：

(1) 权利要求 1—9 之一所述催化剂组分；

(2) 有机铝组份；

组份 (1) 和组份 (2) 之间的铝/钛比为 5—200。

12、根据权利要求 11 所述的催化剂，其特征在于，所述的组份 (2) 有机铝选用 AlEt_3 、 $\text{Al}(\text{iso-Bu})_3$ 、 $\text{Al}(\text{n-C}_6\text{H}_{13})_3$ 、 $\text{Al}(\text{n-C}_8\text{H}_{17})_3$ 、 AlEt_2Cl 中的一种或它们的混合物。

13、一种权利要求 11 或 12 所述催化剂在乙烯气相或淤浆聚合或共聚合中的应用。

用于乙烯聚合或共聚合的催化剂组份及其催化剂和用途

技术领域

本发明涉及一种适用于乙烯聚合或共聚合的催化剂组份及其制备方法和包含该催化剂组份的催化剂，以及此催化剂在烯烃聚合或共聚合中的应用，特别是在乙烯气相聚合中的应用，生产乙烯的均聚物和共聚物。

背景技术

众所周知，采用气相流化床法生产乙烯均聚物和共聚物是最重要的聚乙烯生产技术之一，而选择合适的催化剂是该生产技术的核心。美国专利 US4293673, US4302565, US4302566, US4303771 中揭示了一种以三氯化钛/二氯化镁/四氢呋喃为有效组成承载于硅胶载体之上的催化剂；中国专利 CN1268520A 中揭示了一种以三氯化钛/二氯化镁/四氢呋喃/环状氯代烃为有效组成承载于硅胶载体之上的催化剂；中国专利 CN1291617A 中揭示了以三氯化钛/二氯化镁/四氢呋喃/卤代醇为有效组成的承载于硅胶载体之上的催化剂。这些催化剂均适合于气相流化床装置生产聚乙烯树脂，尤其适合于生产线性低密度聚乙烯树脂。

在上述催化剂体系中所采用的三氯化钛，通常是用金属铝还原四氯化钛而生产的，这种三氯化钛实际上是三氯化钛和三氯化铝的混合晶体 ($\text{TiCl}_3 \cdot 1/3\text{AlCl}_3$)。虽然采用该三氯化钛制备的催化剂具有较高的聚合活性，但仍存在着两个比较明显的缺陷。其一是由于三氯化铝混合于催化剂有效组成中，而载体硅胶比表面积的限制性使得其负载量受到限制，三氯化铝的存在不利于催化剂有效组成负载量的提高，从而使提高催化剂活性受到限制；其二是由于催化剂体系中混合晶体 ($\text{TiCl}_3 \cdot 1/3\text{AlCl}_3$) 的存在，导致了当其用于

乙烯与高级 α -烯烃如己烯、辛烯共聚时，促进了具有不理想的高含量己烷可提取物和粘性树脂的产生（在中国专利 CN1085915A 中有所阐述），从而影响气相流化床生产的稳定性和生产负荷的提高。

为了克服上述缺点，中国专利 CN1085915A 中公开了一种在四氢呋喃中采用镁粉就地还原四氯化钛制备三氯化钛的方法及其由此形成的催化剂，其中还原反应是在催化剂的制备过程中进行的，所产生的副产物 $MgCl_2$ 也是催化剂的有效组份之一，可就地使用，并通过补充一定量的 $MgCl_2$ 使最终的 Mg/Ti 摩尔比调整到所需要的值。由于所生成的三氯化钛中不含不希望的副产物——三氯化铝，因此所得催化剂克服上述催化剂存在的缺点。但利用镁粉就地还原四氯化钛的反应是一种固液反应，反应的均匀性较差，难于控制，而且不易操作，同时在反应结束后，未反应的镁粉必须通过过滤装置除去，否则将影响最终催化剂的性能，由于镁是较活泼的金属，如果过滤掉的镁粉不重复使用，还须对其进行灭活处理，因此会给工业化生产带来许多不便，不利于连续化的工业生产。

发明内容

因此，本发明人通过反复试验提供了一种改进的催化剂组份，其中的有效组份三氯化钛是就地采用有机镁化合物还原四氯化钛得到的，不仅不含不希望的副产物，同时所得副产物的一种为 $MgCl_2$ ，是催化剂的有效组份之一，可就地使用；而另一种卤代烷反而对催化剂组份具有一定的促进作用，也可就地使用，而且催化剂组份的制备简单、操作容易。因此本发明催化剂组份与有机铝助催化剂的反应产物非常适用于乙烯与高级 α -烯烃的共聚合反应，有利于减少己烷可提取物和挥发性油的产生。

本发明提供了一种适用于乙烯聚合或共聚合的催化剂组份，它包括一种负载于载体物质上的含钛活性组份和至少一种卤代物改进剂的反应产物；

所述含钛活性组份是在不含有活性氢基团的给电子体溶剂中，通过 MgR_2 或 $MgRX$ 与四氯化钛接触反应，使四氯化钛还原为三氯化钛后，再与 MgX_2 反应后得到的；

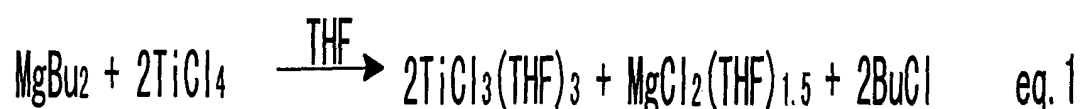
所述卤代物改进剂为具有以下通式 $F-R^1[R^2_bX_{(3-b)}]$ 的一类化合物，其中：

F 为一种可与有机铝化合物、钛化合物或羟基发生化学反应的含氧官能团， R^1 是一个二价的 $C_1\sim C_6$ 的脂肪基或芳香基，其与官能团 F 中的氧原子相连； R^2 为氢、 $C_1\sim C_6$ 烷基、环烷基或芳香基或卤素取代的 $C_1\sim C_6$ 烷基、环烷基芳香基，b 是 0、1 或 2，X 是 F、Cl 或 Br；

在本发明所述的含钛的催化剂组分中，各组分之间的比例以每摩尔钛化合物计为：镁化合物为 0.5~50 摩尔，优选 1.5~5 摩尔，给电子体为 0.5~50 摩尔，优选 1~10 摩尔，卤代物改进剂为 0.5~50 摩尔，优选 1~10 摩尔。

上述所用的不含有活性氢基团的给电子体 (ED) 优选自如下化合物：脂族或芳香羧酸的烷基酯、脂族醚、环醚以及脂族酮。在这些给电子体中，优选 $C_1\sim C_4$ 饱和脂族羧酸的烷基酯、 $C_7\sim C_8$ 芳香羧酸的烷基酯、 $C_2\sim C_6$ 脂族醚、 $C_3\sim C_4$ 环醚、 $C_3\sim C_6$ 饱和脂族酮。这些给电子体最优选的是甲酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙醚、己醚、四氢呋喃 (THF)、丙酮以及甲基异丁基酮。给电子体可以单独使用或几种配合使用。

需要指出的是本发明采用有机镁化合物还原四氯化钛时，会产生副产物氯代烷，例如以四氢呋喃作为给电子体溶剂，定量的二丁基镁与四氯化钛发生如下的化学还原反应：



在中国专利 CN1085915A 中曾经指出该方法所形成的氯代烷是不希望的副产物，在使用前必须将其从三氯化钛产物中分离出去。而在本发明的催化剂组份中，发明人通过反复试验令人惊奇地发现，上述反应产生的副产物——氯丁烷不仅对催化剂无任何不良影响，反而对催化剂的活性具有一定的促进作用。由于氯丁烷的沸点 107.8°C ，远高于四氢呋喃四氢呋喃 (66°C) 和异戊烷 (27.9°C) 的沸点，副产物不必除去，留在催化剂中，将有利于催化剂活性的发挥。

值得指出的是在本发明催化剂组份中采用有机镁化合物还原四氯化钛可显示出以下几方面的优点：其一，就地制备了三氯化钛组份，而且该三氯化钛中不含有不希望的三氯化铝，有利于提高硅胶载体上催化剂有效组成的负载量，从而相应地提高催化剂的活性；其二，催化剂中不含混合晶体 ($\text{TiCl}_3 \cdot 1/3\text{AlCl}_3$)，制备的催化剂用于乙烯与更高级的 α -烯烃如己烯、辛烯共聚时，有利于减少己烷可提取物和挥发性油的产生；其三，有机镁与四氯化钛的反应快速且定量，保证了制备催化剂的质量，工艺简单、操作容易，而且其副产物氯代烷不必除去，其存在将有利于催化剂活性的发挥，同时另一副产物 MgCl_2 也可就地使用。

其中有机镁化合物可采用烷基镁如 MgR_2 或氯代烷基镁如 MgRX ，其中 R 基团是 $\text{C}_2\sim\text{C}_{10}$ 的烷基，环烷基或芳基，具体如二乙基镁、二丙基镁、二丁基镁、二戊基镁、二己基镁、二辛基镁、丁基氯化镁、己基氯化镁、辛基氯化镁。优选为二丁基镁或二辛基镁。

其中所用的通式 MgX_2 镁化合物中，X 从 Cl、Br、I 或其混合物中选取。具体可选用二氯化镁、二溴化镁、二碘化镁，优选为二氯化镁。

上述卤代物改进剂为具有通式 $\text{F-R}^1[\text{R}^2\text{X}_{(3-b)}]$ 的一类化合物，其中：

F 为一种可与有机铝化合物、钛化合物或硅胶上的羟基发生化学反应的

官能团，如醛基、酰基、羟基、氨基或酯基等； R^1 是一个二价的 $C_1\sim C_6$ 脂族基团或芳香基团，其与官能团 F 中的氧原子相连； R^2 为氢、未取代的或卤素取代的 $C_1\sim C_6$ 烷基、 $C_3\sim C_6$ 环烷基或 $C_6\sim C_{10}$ 芳香基团，b 是 0、1 或 2，X 是 F、Cl 或 Br。

当 F 为羟基时，改进剂是一类卤代醇，具体化合物为 2, 2, 2-三氯乙醇 (Cl_3CCH_2OH)、2, 2-二氯乙醇 (Cl_2CHCH_2OH)、2-氯乙醇 ($ClCH_2CH_2OH$)、1, 1-二甲基-2, 2, 2-三氯乙醇 ($Cl_3CC(CH_3)_2OH$)、4-氯丁醇 ($ClCH_2CH_2CH_2CH_2OH$)；对氯苯酚、间氯苯酚、邻氯苯酚和 2-氯环己醇等。优选 2, 2, 2-三氯乙醇 (Cl_3CCH_2OH)、2, 2-二氯乙醇 (Cl_2CHCH_2OH)、2-氯乙醇 ($ClCH_2CH_2OH$) 或 1, 1-二甲基-2, 2, 2-三氯乙醇 ($Cl_3CC(CH_3)_2OH$)。

当 F 为酰基时，改进剂是一类卤代酰卤，具体化合物为三氯乙酰氯、二氯乙酰氯、氯乙酰氯、邻氯苯甲酰氯和 2-氯环己基碳酰氯等。优选三氯乙酰氯、二氯乙酰氯或氯乙酰氯。

本发明催化剂组份的制备方法，一般是通过浸渍的方法将活性组分负载在硅胶载体上的，将四氯化钛与化学计量的有机镁在给电子体溶剂中进行反应，生产的三氯化钛和二氯化镁，与该给电子体形成可溶性配合物，然后，向该溶液中加入一定量的二氯化镁，将 Mg/Ti 摩尔比提高到所需要的值，得到所希望的催化剂成分。然后将溶液浸渍在合适的多孔载体物质中，通过蒸发溶剂或喷雾干燥等手段将催化剂有效组成负载到载体上，得到理想的固体催化剂组份，与助催化剂烷基铝一起构成烯烃聚合催化剂。

上述的多孔载体物质可采用球形或类球形的硅胶，该硅胶的平均粒径 $10\sim 100\mu m$ ，优选为： $20\sim 80\mu m$ ，最佳为： $30\sim 60\mu m$ ；比表面积 $50\sim 1000m^2/g$ ，优选为： $100\sim 800m^2/g$ ，最佳为： $200\sim 800m^2/g$ ；孔隙体积为 $1.0\sim 6.0ml/g$ ，优选为： $2.0\sim 5.0ml/g$ ；孔平均直径为 $5\sim 45nm$ ，优选

为：10~35 nm。以脱水的硅胶为最好，一般可通过控制硅胶的热活化条件以调整其表面羟基的含量，

上述热活化硅胶过程中，还可以加入有机铝化合物如 AlEt_3 ，MAO 或有机镁化合物如丁基镁等活化剂。

较佳的实施方案可包括如下反应步骤：

(1) 以常规的方法对硅胶载体进行活化，较为优选的条件可采用在 600 °C 下脱水 4 小时；

(2) 将上述热活化硅胶加入低级烷烃溶剂中，再加入烷基铝化合物反应一段时间后蒸去溶剂，进行干燥，得到固体粉末；

(3) 将四氯化钛化合物和有机镁化合物溶解在给电子体中，反应一段时间后加入一定量 MgX_2 ，溶解制备成母液，其中 MgX_2 化合物加入到给电子体化合物中时间和顺序没有严格的限制，只要保证最终 Mg/Ti 摩尔比达到所需值即可；

(4) 将步骤(2)活化的载体加入到上述母液中，反应一定的时间后，对其进行干燥，脱除过量的溶剂即给电子体，一般控制剩余含量在 10~21wt %；

(5) 将步骤(4)得到的固体物质悬浮于低级烷烃溶剂中，用一种或多种烷基铝化合物进行还原处理，再进行干燥后即制得最终催化剂组分。

其中步骤(2)和步骤(5)中所述低级烷烃溶剂为 $\text{C}_3\sim\text{C}_9$ 烷烃，优选 C_5 和 C_6 烷烃，例如异戊烷、戊烷、己烷等；

其中步骤(2)和步骤(5)中所用的烷基铝化合物，优选为通式 $\text{AlR}'_m\text{X}_{3-m}$ 的化合物，式中 R' 为相同或不不同的 C_{1-8} 烷基，X 为卤素，m 为 1~3 的整数。优选的烷基铝化合物为 AlEt_3 、 $\text{Al}(\text{n-C}_6\text{H}_{13})_3$ 、 AlEt_2Cl 等。

需要特别指出的是本发明的卤代物改进剂可以以任何有效的方式引入催化剂组分中。例如选择以下方法中的任一种均可得到很好的促进效果：i) 在上述硅胶处理步骤(2)中引入，ii) 在上述催化剂络合物负载于硅胶上的步骤(3)中引入，iii) 在上述催化剂还原步骤(5)中引入等。

本发明还涉及一种用于乙烯聚合或共聚合的催化剂，它是上述催化剂组分与烷基铝化合物的反应产物，其中所用的烷基铝化合物的通式为 AlR''_3 ，式中 R'' 为相同或不不同的 C_{1-8} 烷基，其中一个或两个烷基可以被氯取代，可以选用一种或两种以上的烷基铝混合使用，优选 $AlEt_3$ 、 $Al(iso-Bu)_3$ 、 $Al(n-C_6H_{13})_3$ 、 $Al(n-C_8H_{17})_3$ 、 $AlEt_2Cl$ 等。

本发明的催化剂适用于各种乙烯的均聚合或乙烯与其他 α -烯烃的共聚合，其中 α -烯烃采用丙烯、丁烯、戊烯、己烯、辛烯、4-甲基戊烯-1 中的一种。其聚合工艺可采用气相法、淤浆法和溶液法，更适合于气相流化床聚合，特别是气相流化床的冷凝技术。

具体实施方式

下面通过实施例来对本发明涉及的催化剂作更进一步的说明，显然本发明所涉及的催化剂并不仅仅局限于以下实施例。

所涉及物性参数的测试方法为：

比表面积、孔隙体积、孔平均直径：压汞法(Mercury intrusion)

熔融指数 MI-GB3682-83(2.16kg)

熔流指数 FI-GB3682-83(21.6kg)， $MFR=FI/MI$

表观密度 BD-ASTM-D-1895

实施例 1

催化剂组分的制备

(1) 称取约 12g 球形硅胶 (SMR#49-4039, 美国 Grace 公司生产, 平均粒径为 $55\mu\text{m}$, 比表面积为 $717\text{m}^2/\text{g}$, 孔隙体积为 $4.6\text{ml}/\text{g}$ 、孔平均直径为 25.7nm) 在 600°C 活化 4 小时。

(2) 在氮气保护下, 于带搅拌器的反应瓶中, 以异戊烷为溶剂 (100ml); 加入第 (1) 步中热活化硅胶 10g 和 6.1ml AlEt_3 的己烷溶液 ($1\text{mmol}/\text{ml}$), 在 $20\sim 30^\circ\text{C}$ 反应半小时, 而后缓慢滴加 $1.1\text{ml Cl}_3\text{CCH}_2\text{OH}$, 加完后反应半小时, 用高纯氮气吹扫干燥成流动性粉末。

(3) 于另一带搅拌器的反应瓶中, 加入 1.42g MgCl_2 和 0.64ml TiCl_4 及 140ml 四氢呋喃, 升温回流搅拌 1 小时, 然后滴加 2.8ml MgBu_2 溶液 ($1\text{mmol}/\text{ml}$ 庚烷溶液), 再回流 4 小时, 即制得催化剂母液。

(4) 将第 (2) 步中处理好的硅胶与第 (3) 步制备的母液混合, 回流搅拌 1 小时, 而后用高纯氮气吹扫干燥, 得到流动性淡黄色固体粉末, 其中四氢呋喃的含量为 $14.0\text{wt}\%$ 。

(5) 以异戊烷为溶剂在室温下, 采用 AlEt_2Cl 和 $\text{Al}(\text{n-C}_6\text{H}_{13})_3$ 对步骤 (4) 所得的反应产物进行预还原, 控制 $\text{AlEt}_2\text{Cl}/\text{THF}$ 摩尔比为 0.45, $\text{Al}(\text{n-C}_6\text{H}_{13})_3/\text{THF}$ 为 0.20, 己烷 100ml, 首先滴加 $7.0\text{ml AlEt}_2\text{Cl}$ 的己烷溶液 (2.21mmol), 滴加完后反应半小时。再滴加 $4.5\text{ml Al}(\text{n-C}_6\text{H}_{13})_3$ 的己烷溶液 (1.5mmol), 再反应半小时后用高纯氮气吹扫干燥, 得微黄色固体粉末状催化剂组分。其催化剂组分中: $\text{Ti}\% = 1.28\text{wt}\%$ 。

催化剂评价:

乙烯的淤浆均聚合: 2L 不锈钢反应釜中进行淤浆评价, 催化剂的用量为 50mg, $\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_4 = 0.28/0.75\text{MPa}$, 1ml 的 AlEt_3 己烷溶液 ($1\text{mmol}/\text{ml}$), 1L 己烷, 85°C 反应 2 小时。聚合评价的结果见表一。

实施例 2

催化剂组分的制备

除下面不同之处外，其它同实施例 1。

不同之处：

(1) 在步骤 (5) 中， $\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_{12})_3$ 加入反应 30 分钟后滴入 1.1ml $\text{Cl}_3\text{CCH}_2\text{OH}$ ，再反应 30 分钟进行干燥；

(2) 母料中 THF% 为 17.4wt%；

(3) 催化剂中 Ti% 为 1.37wt%。

催化剂淤浆聚合评价同实施例 1，聚合结果见表 1。

实施例 3

催化剂组分的制备

除下面的不同之处外，其它与实施例 1 相同。

(1) 用 6.1ml MgBu_2 溶液 (1mmol/ml 庚烷溶液) 代替 6.1ml AlEt_3 溶液 (1mmol/ml 己烷溶液) 处理热活化 SiO_2 。

(2) 母料中 THF% 为 18.9wt%；

(3) 1.1ml $\text{Cl}_3\text{CCH}_2\text{OH}$ 在催化剂预活化步骤中 $\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_{12})_3$ 加入反应 30 分钟后滴入，再反应 30 分钟进行干燥；

(4) 催化剂中 Ti% 为 1.40%。

催化剂淤浆聚合评价同实施例 1，聚合结果见表 1。

实施例 4

催化剂组分的制备

(1) 称取约 12g 球形硅胶 (SYLOPOL948, 美国 Grace 公司生产, 平均粒径为 $50\mu\text{m}$, 比表面积为 $295\text{m}^2/\text{g}$, 孔隙体积为 $1.7\text{ml}/\text{g}$, 孔平均直径为 23.3nm) 在 600°C 活化 4 小时。

(2) 在氮气保护下，于带搅拌器的反应瓶中，以异戊烷为溶剂(100ml)，加入第(1)步中热活化硅胶 10g 和 6.1ml AlEt₃ 的己烷溶液(1mmol/ml)，在 20~30℃ 反应半小时，而后用高纯氮气吹扫干燥成流动性粉末。

(3) 于另一带搅拌器的反应瓶中，加入 0.93g MgCl₂ 和 0.4ml TiCl₄ 及 100ml 四氢呋喃，升温回流搅拌 1 小时，然后滴加 1.8ml MgBu₂ 溶液(1mmol/ml 庚烷溶液)，再回流 4 小时，即制得催化剂母液。

(4) 将第(2)步中处理好的硅胶与第(3)步制备的母液混合，回流搅拌 1 小时，而后用高纯氮气吹扫干燥，得到流动性淡黄色固体粉末，其中四氢呋喃的含量为 13.3wt%。

(5) 以异戊烷为溶剂在室温下，采用 AlEt₂Cl 和 Al(n-C₆H₁₃)₃ 对步骤(4)所得的反应产物进行预还原，控制 AlEt₂Cl/THF 摩尔比为 0.45，Al(n-C₆H₁₃)₃/THF 为 0.20，己烷 100ml，首先滴加 5.3ml AlEt₂Cl 的己烷溶液(2.21mmol)，滴加完后反应半小时。再滴加 3.5ml Al(n-C₆H₁₃)₃ 的己烷溶液(1.5mmol)，反应半小时后，滴加 0.71ml Cl₃CCH₂OH，再反应半小时后用高纯氮气吹扫干燥，得微黄色固体粉末状催化剂组分。其催化剂组分中：Ti% = 1.22wt%。

催化剂评价：

乙烯的淤浆均聚合：2L 不锈钢反应釜中进行淤浆评价，催化剂的用量为 50mg，H₂/C₂H₄=0.28/0.75MPa，1ml 的 AlEt₃ 己烷溶液(1mmol/ml)，1L 己烷，85℃ 反应 2 小时。聚合结果见表 1。

对比例 1

催化剂组分的制备

除下面的不同之处外，其它与实施例 1 相同。

不同之处：

(1) 用市售的 1.16g AA 级 TiCl₃ 和 1.74g MgCl₂ 制备催化剂母液，而不是

用 2.8mmolMgBu₂ 还原 0.64mlTiCl₄ 制备 TiCl₃, 再补加 1.42g MgCl₂ 的方法制备催化剂母液;

(2) 母料中 THF% 为 17.7wt%;

(3) 催化剂中 Ti% 为 1.14wt%;

催化剂淤浆聚合评价同实施例 1, 聚合结果见表 1。

对比例 2

催化剂组分的制备

除下面的不同之处外, 其它与实施例 4 相同。

不同之处:

(1) 用市售的 0.73gAA 级 TiCl₃ 和 1.1gMgCl₂ 制备催化剂母液, 而不是用 1.8mmolMgBu₂ 还原 0.4mlTiCl₄ 制备 TiCl₃, 再补加 0.93g MgCl₂ 的方法制备催化剂母液;

(2) 母料中 THF% 为 14.2wt%;

(3) 催化剂中 Ti% 为 0.9wt%;

催化剂淤浆聚合评价同实施例 1, 聚合结果见表 1。

表 1. 聚合评价结果

实施例	Ti%	活性 (gPE/gCat)
实施例 1	1.28	5770
实施例 2	1.37	5349
实施例 3	1.40	4609
实施例 4	1.22	3049
对比例 1	1.14	4955
对比例 2	0.90	1800

实施例 5

催化剂制备及淤浆评价均同实施例 2。在聚合评价中外加氯丁烷，考察氯丁烷及其用量对催化剂聚合及聚乙烯树脂的影响。结果见表 2。

表 2. 外加氯丁烷对催化剂活性及聚乙烯树脂性能的影响

氯代正丁烷/ 钛(mol/mol)	活性 (gPE/gCat)	BD (g/cm ³)	MI (g/10min)	FI (g/10min)	MFR
0	5349	0.34	0.39	11.3	29.1
10	5979	0.35	0.50	14.1	28.3
50	5563	0.34	0.31	9.53	30.7
100	4988	0.32	0.30	8.27	27.6

注：总压：1.03MPa；聚合温度：85℃；反应时间：2h；己烷：1.0L；烷基铝：0.1mmol；氯代正丁烷配成 1mmol/ml 的己烷溶液。

由实施例 1~2 与对比例 1 对比，实施例 4 与对比例 2 对比可见，本发明涉及的催化剂具有明显提高的钛含量和活性；由实施例 5 可见，外加少量氯丁烷，有利于催化剂活性的提高，即使大量引入氯丁烷也没有观察到对催化剂及聚合物的明显不利影响，证明了利用 $MgBu_2$ 还原 $TiCl_4$ 制备 $TiCl_3$ 中少量的副产物氯丁烷不必除去，其存在有利于催化剂活性的发挥。