

一种烯烃聚合用催化剂载体及其制备方法和应用

技术领域

本发明涉及烯烃聚合催化剂领域，具体涉及一种烯烃聚合用催化剂载体及其制备方法和应用。

背景技术

齐格勒-纳塔 (Ziegler-Natta) 聚烯烃催化剂虽然起源于五十年代，但迄今为止仍然是烯烃聚合的主要催化剂，经过不断的创新和发展，它由最初的以 $\text{TiCl}_3/\text{AlEt}_2\text{Cl}$ 为主，发展到如今主要由 IVB ~ VB 族金属化合物 (比如：钛化合物或钒化合物等)、卤化镁及至少一种给电子体组成的高效催化体系，在工业应用领域和研究开发领域均占有重要的地位。不论是用于乙烯聚合还是丙烯聚合，人们都在不断地改进该催化剂的催化生产率和性能，以便在降低消耗的同时能生产出具有较高性能的聚合物树脂。

人们围绕催化剂组分进行了众多的研究，发现催化剂载体对催化剂的性能有很大的影响。载体不仅是分散催化剂活性中心的分散剂，用于最大程度提高催化剂的活性，还是聚合物增长的模板。许多生产实践和研究证明，载体的粒子形态、尺寸、粒子分布、强度等特征决定着聚合物生产工艺的稳定性和连续性，尤其是对气相法和浆液法工艺更是如此。

目前在烯烃聚合催化剂的制备中，分散催化剂活性中心的方法一般有如下几种：(1) 载体法，即将催化剂组分通过物理或化学方法负载于已成型的载体上，这些成型的载体通常为氯化镁、硅胶、氧化铝、硅藻土等惰性无机材料以及交联聚苯乙烯等有机物；(2) 用催化剂组分与氯化镁共沉淀的方法将活性中心分散于

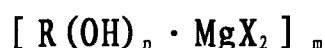
氯化镁载体上, 如美国专利 US7424635 制备的烯烃聚合催化剂即采用该方法;(3)如 US7276566、US7160833、US6982237、US6806221 等许多美国专利用平均粒子尺寸极小的惰性无机材料(如硅胶)作为分散剂, 与催化剂活性组分一起用喷雾干燥法将活性中心分散。上述方法均采用单一物质作为催化剂的载体或分散剂, 而且以上方法制备的 Z-N 催化剂用于乙烯聚合, 得到的聚乙烯的分子量分布较窄, 熔流比一般在 30 以下。

无机/有机复合载体负载聚烯烃催化剂是开发新型载体的一个重要方向。利用有机载体上官能团的多样性, 可以调控负载催化剂的活性、选择性和聚合产物的性能。现有的无机/有机复合载体研究主要集中在通过调节载体的性能来提高催化剂的活性以及改善聚合物的性能与形态。Sukhdeep Kaur 等将 $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ 和苯甲酰氯反应得到 $\text{MgCl}_2 \cdot x\text{EB}$ 固体, 倒入甲基丙烯酸和 1-辛烯共聚物的氯苯均相溶液内, 得到 $\text{MgCl}_2 \cdot x\text{EB}/\text{Poly}(\text{methyl acrylate-co-1-octene})$ 混合液体, 与 TiCl_4 反应, 后干燥得到复合载体负载 TiCl_4 催化剂, 其聚乙烯产品具有较宽的分子量分布。

发明内容

本发明提供了一种无机/有机复合载体, 负载 Ziegler-Natter 催化剂后可用于催化烯烃聚合反应, 得到熔流比高、分子量分布宽的聚合产物。

一种无机/有机复合载体, 其包括惰性无机材料、多元醇和卤化镁的络合物和含极性官能团的有机聚合物, 其中多元醇和卤化镁的络合物沉积在惰性无机材料上以及含极性官能团的有机聚合物负载于所述的络合物上。所述的络合物具有如下通式:



其中 R 为 C_1-C_{20} 的烷基、环烷基、芳基； $0 \leq n \leq 4$ ；X 表示卤素；m 表示络合度， $0 \leq m \leq 1000$ 。

所述的惰性无机材料优选为氯化镁、硅胶、氧化铝、硅藻土中的一种或多种，最优选为硅胶。

硅胶分为有孔硅胶和无孔硅胶两大类，当选用无孔硅胶时，最好选用气相二氧化硅；气相二氧化硅的平均粒径优选为不大于 $1.0 \mu m$ ，特别优选为不大于 $0.5 \mu m$ ，最优选为 $0.2 \mu m$ 。

当选用有孔硅胶时，有孔硅胶的孔体积（氮气吸附方法测定）优选为大于 1.6 cc/g ，特别优选大于 1.8 cc/g ，最优选大于 2.0 cc/g ；BET 比表面积优选大于 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ ，更优选为至少 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ ，最优选为至少 $350 \text{ m}^2/\text{g}$ 。粒子平均直径优选小于 $20 \mu m$ ，更优选小于 $10 \mu m$ ，最优选小于 $5 \mu m$ 。

所述的有机聚合物中的极性官能团可以是 $-OH$ 、 $-COOH$ 、 $-NH_2$ 、 $-CO-$ 、 $-CN$ 、 $-X$ 、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-COO-$ 、 $-CO-NH-$ 、 $-CO-NH-CO-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-CO-O-$ 中的一种或多种。这些极性官能团与钛的化合物或者钒的化合物发生络合反应，能较好地吸附并且分散催化剂的活性成分。

所述的有机聚合物优选为再生纤维素、硝酸纤维素、醋酸纤维素、乙基纤维素、双酚型聚砜、聚芳醚砜、酚酞型聚醚砜、聚醚酮、脂肪族聚酰胺、聚砜酰胺、脂肪族二酸聚酰亚胺、全芳香聚酰亚胺、聚苯乙烯、苯乙烯共聚物、含氟聚酰亚胺、聚酯、聚乙烯共聚物、聚丙烯共聚物、聚 4-甲基-1-戊烯共聚物、聚丙烯腈、聚乙烯醇、聚氯乙烯、聚偏氯乙烯、聚二甲基硅氧烷、聚三甲基硅丙炔，聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯中的一种或多种。以上这些有机聚合物易于溶解于极性溶剂中形成聚合物均相溶液并且含有本发明需要的极性官能团。

所述的有机聚合物最优选为含有 $-COOH$ 、 $-COOR$ 或 $-CONH_2$ 的苯乙烯共聚物，苯乙烯共聚物的粘均分子量在100万以下，优选50万以下，更优选5万以下；每克含有极性官能团的有机聚合物中官能团的含量不小于1.0 mmol，优选不小于2 mmol，更优选不小于3 mmol。所述的极性官能团对催化剂的活性具有积极作用，能在一定程度上提高催化剂的活性。

所述的多元醇优选为脂肪醇，更优选为二元饱和脂肪醇，最优选为乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇和1,6-己二醇中的一种或多种；卤化镁优选为氯化镁。

本发明还提供了一种上述无机/有机复合载体的制备方法，包括以下步骤：

(1) 将一种以上的惰性无机材料稀释在极性溶剂中，并加入多元醇；

(2) 将镁的卤化镁 MgX_2 ，式中 X 表示卤素，独立地溶解于一种极性溶剂中；

(3) 将步骤(2)制成的卤化镁溶液加入到步骤(1)制成的溶液中形成浆液，其中：卤化镁与二元或多元醇形成络合物；

(4) 将含有极性官能团的有机聚合物溶于极性溶剂中制成有机聚合物溶液；

(5) 将步骤(4)的有机聚合物溶液加入到步骤(3)的溶液中，搅拌均匀制成浆液；

(6) 将非极性溶剂引入步骤(5)制成的浆液中解析、或用喷雾干燥方法将步骤(5)制成的浆液制成催化剂载体，用非极性溶剂洗涤催化剂载体。

上述反应的机理如下：步骤(1)中多元醇和惰性无机材料在极性溶剂中搅拌反应，多元醇会吸附在惰性无机材料上，步骤(3)

加入卤化镁溶液后,由于多元醇与卤化镁会发生强烈的络合反应,形成的络合物快速从溶液中析出并沉积在惰性无机材料上,步骤(6)引入非极性溶剂,有机聚合物会通过相转化法,从溶液中析出并沉积在络合物的表面,或者采用喷雾干燥法,得到包括惰性无机材料、多元醇和卤化镁的络合物和含极性官能团的有机聚合物的无机/有机复合载体。

一般情况下,步骤(1)中的多元醇和惰性无机材料在 50 °C 左右的极性溶剂中搅拌运行 1h,加入卤化镁溶液后,至少反应 30 min,然后混合物降至室温或者低于室温,比如 0 °C,后与有机聚合物溶液混合并引入非极性溶剂,直至所需体积的非极性溶剂添加完毕。

当无机惰性材料选用硅胶时,需对购买的硅胶进行活化,具体活化方法如下:

将二氧化硅加入活化炉中,在氮气流下,在 200~1000 °C,优选 300~800 °C,更优选 500~750 °C,特别优选 600~700 °C 下热处理 2~10 小时,优选 3~7 小时,更优选 4~5 小时,以将二氧化硅颗粒表面上的羟基含量降至 0.5~0.7 mmol/g,然后降温到环境温度,成为脱水硅胶。

为了提高催化剂的活性,可以采用烷基镁对硅胶的表面进行改性,除去硅胶表面残留的羟基。具体操作方法如下:

在一个带有搅拌的容器中加入所述脱水硅胶和适量非极性溶剂,非极性溶剂包括乙烷、丙烷、丁烷、异丁烷、戊烷、异戊烷、己烷、环己烷、庚烷等,优选的是戊烷、异戊烷、己烷、环己烷。然后按每克硅胶加入 0.5~0.7 mmol 的烷基镁,烷基镁包括二乙基镁、二丙基镁、二丁基镁、二己基镁、二戊基镁、一氯乙基镁、一氯丙基镁、一氯丁基镁、一氯己基镁、一氯戊基镁等;在 30~

70 °C, 优选 35 ~ 55 °C 下搅拌运行 1 ~ 6 小时, 优选 2 ~ 3 小时; 然后除去溶剂干燥到自由流动为止, 成为活化的硅胶。

所述的卤化镁与多元醇的摩尔比优选为 0.02 ~ 50, 所述的卤化镁与惰性无机材料的重量比优选为 0.01 ~ 1, 有机聚合物与惰性无机材料的重量比优选为 0.01 ~ 3。

所述的极性溶剂优选为四氢呋喃; 所述的非极性溶剂为饱和烷烃, 优选为 1-12 个碳原子的饱和烷烃, 最优选为含 5 ~ 7 个碳原子的饱和烷烃。

所述步骤(4)中搅拌速度优选为 500rpm 以下, 更优选为 100 ~ 300rpm。所述的非极性溶剂优选为以气相方式通入浆液中。

得到无机/有机复合载体的方法可以采用引入反溶剂的相转化法或者采用喷雾干燥法。

采用相转化法时, 所述的非极性溶剂与极性溶剂的体积比优选为 0.05 ~ 20, 更优选 0.1 ~ 10, 最优选 0.3 ~ 5。所述的非极性溶剂以蒸汽形式缓慢引入步骤(5)制备的浆液中, 引入时间在 1-20 h 范围内, 优选 2-5 h。反溶剂添加结束后, 停止搅拌混合物并静置分层, 过滤或者倾析上层清液, 分离得到沉淀。后采用非极性溶剂多次洗涤沉淀物, 洗涤次数优选为 2 ~ 6 次, 更优选为 3 ~ 4 次, 洗涤温度优选为 50 ~ 90 °C, 更优选为 60 ~ 70 °C。该过程主要除去多余极性溶剂和多元醇。洗涤后采用氮气吹扫干燥, 直至自由流动状态为止。

采用喷雾干燥法时, 干燥的温度优选为 50 ~ 90 °C。分离得到沉淀优选采用非极性溶剂进行洗涤, 如烷烃类; 洗涤次数优选为 2 ~ 6 次, 更优选为 3 ~ 4 次, 洗涤温度优选为 50 ~ 90 °C, 更优选为 60 ~ 70 °C。该过程主要除去多余极性溶剂和多元醇。洗涤后采用氮气吹扫干燥, 直至自由流动状态为止。

本发明还提供一种应用上述无机/有机复合载体制备聚烯烃催化剂的方法，包括以下步骤：

将催化剂载体分散于非极性溶剂中，加入含IVB～VB族金属的化合物和给电子体，搅拌反应后分离沉淀，洗涤、干燥后制得催化剂。

为了提高催化剂活性，所述的催化剂载体经去羟基化处理，去羟基试剂有烷基铝、四氯化钛、四氯化硅等。

所述的含IVB～VB族金属的化合物优选为含钛化合物或含钒化合物。更优选为四氯化钛、四丁氧基钛、四甲氧基钛、四乙氧基钛、四异丙氧基钛、二氯二乙氧基钛、三氯乙氧基钛、二氯二丁氧基钛、三氯喹啉氧钛和四氯化钒中的至少一种。

所述的给电子体优选为苯甲酸乙酯、二烷基邻苯二酸酯、苯基三乙氧基硅烷、二醚和琥珀酸酯中的至少一种。

为了避免含IVB～VB族金属的化合物与含有极性官能团的有机聚合物发生剧烈反应，在反应开始时温度控制在0～10℃，反应时间大于2h，优选为2-8h；然后再逐步升温到60～80℃下继续进行反应，持续时间大于2h，优选为2-8h。

所述的给电子体与催化剂载体中镁元素摩尔比优选为0.1～2.0。

在本发明的催化剂用于乙烯或乙烯与 α -烯烃的共聚的聚合中，可以采用本领域通常采用的那些聚合工艺条件。在气相聚合中，反应压力在0.5-5MPa，优选1-3MPa；反应温度在30-150℃，优选60-120℃，更优选90-110℃。淤浆聚合方法一般在0.1到大约5.0MPa或更高，优选约0.5MPa到约2.0MPa的压力和0℃-约120℃，优选约30-约110℃，更优选约60-约100℃的温度下操作。

一种典型的气相流化床反应器系统由循环气压缩机、冷却器、聚合反应器组成，固体粒子在聚合反应器中由通过的循环气体保持其在流化状态。将本发明制备的固体 Z-N 催化剂与矿物油混合制成浆液然后用输送泵间歇地或连续地方式加入到反应器中，或以氮气为载体直接将制备的固体 Z-N 催化剂间歇地或连续地方式加入到反应器中；反应物乙烯或和任选的 α -烯烃及助催化剂、分子量调节剂（优选氢气）连续不断地加入到循环气体中，然后在反应器中在催化剂存在下发生聚合反应，形成聚乙烯。未反应的气体从反应器顶部出来，经压缩和冷却后再循环回反应器或排向火炬。

本发明的制备的所述固体 Z-N 催化剂在用于乙烯聚合时，可以使用烷基金属化合物作为助催化剂和/或清除剂。所述烷基金属化合物的实例包括：烷基铝化合物、烷基锂化合物、烷基锌化合物、烷基硼化合物，优选的是烷基铝化合物，更优选的是三乙基铝、三异丁基铝或三正己基铝。所述烷基金属化合物与钛化合物的摩尔比可以在 5:1-300:1 的范围内，优选在 20:1-250:1 的范围内，更优选在 40:1-200:1 的范围内。

本发明的固体 Z-N 催化剂可用于乙烯的均聚或乙烯与 α -烯烃的共聚。合适的 α -烯烃共聚单体的实例包括 C_1 - C_{20} 的 α -烯烃，例如但不限于：丙烯、丁烯-1、戊烯-1、己烯-1、辛烯-1 或更高级的 α -烯烃，优选的为丁烯-1、己烯-1 和辛烯-1。 α -烯烃与乙烯的摩尔比可以为 0.01-0.5，优选为 0.1-0.2。

在本发明的乙烯聚合中，可以使用氢气作为分子量调节剂。氢气与乙烯的摩尔比可以为 0.01-1.0，优选为 0.1-0.5。

通过本发明的乙烯聚合方法，可以生产出密度在 0.915-0.960 g/cm³ 的范围内，优选在 0.915-0.930 g/cm³ 的范围

内，高负荷流动指数 (FI) 在约 1-约 200 g/10min.，优选在约 2-约 100 g/10min. 范围内的聚合物。本发明聚合方法可以生产宽分子量分布的聚乙烯，所述聚乙烯可以具有约 30---200 的熔流比 MFR (FI/MI)。

在本发明的催化剂用于丙烯或丙烯与 α -烯烃的共聚的聚合中，可以采用本领域通常采用的那些聚合工艺条件。一个典型的环管本体聚合工艺由一个催化剂先预聚小环管反应器和一个大的聚合环管反应器组成；丙烯、氢气、所述助催化剂、外给电子体连续不断的加入环管反应器内，聚合物和液体丙烯在环管内连续不断的循环，聚合反应热由加套冷却水移出；反应器的操作压力在 1.0---5.0 Mpa，优选 3.0---4.0 Mpa，操作温度在 50---90 °C，优选 65---75 °C；调解分子量的氢气浓度在 100---8000 ppm，优选 500---5000 ppm，助催化剂与给电子体之比在 1---100，优选 2---40；外给电子体包括：苯甲酸乙酯、二烷基邻苯二酸酯、苯基三乙氧基硅烷、二醚等。

通过本发明的催化剂进行丙烯聚合时，可以生产出密度在 0.915-0.960 g/cm³ 的范围内，优选在 0.915---0.930 g/cm³ 的范围内，高负荷流动指数 (FI) 在约 1-约 200 g/10min.，优选在约 2-约 100 g/10min. 范围内的聚合物。本发明聚合方法可以生产宽分子量分布的聚丙烯，所述聚丙烯可以具有约 Mw/Mn 为 5---15 的分子量分布。

下例方法用于测试所述实施例中生产的聚合物树脂的性能：

ASTM D1928 用于测试聚合物树脂的密度 (DE)；

ASTM D1238 用于测试聚合物树脂的熔融指数 (MI, 在 2.16kg 负荷下，190 °C) 和流动指数 (FI, 在 21.6kg 负荷下，190 °C)；

ASTM D638 用于测试聚合物树脂的抗拉强度。

凝胶色谱 (GPC) 测试聚合物分子量分布。

本发明与现有技术相比具有的有益效果:

- 1) 本发明提供的催化剂用于乙烯或者丙烯聚合时, 得到的聚合产物的熔流比得到了明显提高, 聚合产物的加工性能得到改善;
- 2) 本发明提供的催化剂用于乙烯聚合时, 可以通过改变氢气含量来调整聚合产物的熔流比 (MFR);
- 3) 本发明提供的催化剂用于乙烯或者丙烯聚合时, 具有高活性的特点。

具体实施方式

实施例 1

(1) 将 30g 苯乙烯-丙烯酸共聚物 (吉林朋力公司生产) 在 70~80 °C 用氮气干燥至混合物水份 < 0.1ppm, 再将温度降至 20 °C, 加入 100ml 四氢呋喃 (THF) 并搅拌使苯乙烯-丙烯酸共聚物完全溶解, 备用。

(2) 取 50 g 平均粒径为 0.2 μm 气相无孔硅胶 TS-610 (卡博特公司 Cabosil™ 生产), 在氮气流吹扫下进行热活化, 200 °C 加热 4 h, 后 600 °C 下加热 4 h, 冷却至室温后转移到催化剂配制瓶内, 配制瓶置于 50 °C 水浴内, 加入 200 ml THF 以及 10 ml 1,4-丁二醇, 搅拌运行 1 h;

(3) 在氮气保护下将 20 g 氯化镁和 600 ml 四氢呋喃在 55~70 °C 下搅拌运行 2~4 h 直到氯化镁完全溶解, 制得氯化镁溶液;

(4) 缓慢将步骤 (3) 中的氯化镁溶液全部加入步骤 (2) 中保持在快速搅拌状态下的 TS-610/丁二醇/THF 溶液中, 在 45~50 °C 搅拌运行 2 小时形成浆液状载体, 然后降温到 0 °C;

(5) 步骤 (1) 中的聚合物溶液加入到步骤 (4) 中的浆液内,

搅拌 15 min;

(6) 4000 ml 己烷于 66 °C 蒸发, 以蒸汽形式完全通入保持高速搅拌状态的步骤(5)制备的浆液状载体中。己烷添加完毕后, 停止搅拌, 沉淀固体物、抽出悬浮液体, 用己烷洗涤沉淀固体物 3 次, 即制得催化剂载体。

(7) 取上述催化剂载体 8.00 g, 加入到 60 ml 己烷中, 搅拌运行, 并降温至 5 °C, 缓慢加入 1.5 ml 四氯化钛反应 2 h, 升温至 30 °C 反应 1 h, 再升温至 62 °C 反应 1 h, 停止搅拌, 沉淀固体物、抽出悬浮液体, 用己烷洗涤固体物 3 次; 再依次加入 30 ml 己烷、2 ml 四氯化钛和 1 ml 苯甲酸乙酯搅拌运行 3 h, 停止搅拌, 沉淀固体物、抽出悬浮液体, 用己烷洗涤固体物 3 次, 然后用氮气将固体物吹扫干燥成自由流动的负载型 Z-N 催化剂(齐格勒-纳塔聚烯烃催化)。

实施例 2

除硅胶 TS-610、氯化镁与苯乙烯-丙烯酸共聚物的重量比为 30: 20: 50, 四氯化钛总的用量为 5 ml 外, 其余操作均同实施例 1, 制备催化剂载体和负载型 Z-N 催化剂。

实施例 3

选用苯乙烯-丙烯酰胺共聚物为有机物制备催化剂载体, 其中硅胶 TS-610、氯化镁与苯乙烯-丙烯酰胺共聚物的重量比为 50: 20: 30, 四氯化钛总的用量为 8 ml 外, 其余操作均同实施例 1, 制备催化剂载体和负载型 Z-N 催化剂。

实施例 4

选用苯乙烯-丙烯酰胺共聚物为有机物制备催化剂载体, 硅胶 TS-610、氯化镁与苯乙烯-丙烯酰胺共聚物的重量比为 30: 20: 50, 四氯化钛总的用量为 10 ml 外, 其余操作均同实施例 1, 制备催化

剂载体和负载型 Z-N 催化剂。

实施例 5

(1) 将 350 g 平均粒径为 5 μm 的有孔硅胶 HHV-4 (天津化工研究院) 置于直径为 50 mm 的活化炉中, 在流速为 0.10 m/s 的氮气流中, 将活化炉温度升至 120 $^{\circ}\text{C}$, 恒温 2 h 后, 按 50 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 的速度升温至 600 $^{\circ}\text{C}$, 恒温 4 h, 然后降至室温得到活化硅胶, 活化硅胶的表面羟基含量为 0.5 ~ 0.7 mmol/g, 氮气保护下储存备用;

(2) 将步骤 (1) 的活化硅胶与四氢呋喃在室温下搅拌运行, 按每克硅胶需加入 0.2 ml 的丙二醇计算, 再加入 70 ml 丙二醇于室温下搅拌运行 1 h 后升温至 40 $^{\circ}\text{C}$, 制得硅胶 HHV-4/丙二醇/THF 混合物;

(3) 将 140 g 氯化镁和 3 L 四氢呋喃于 55 ~ 60 $^{\circ}\text{C}$ 搅拌运行, 使氯化镁完全溶解, 并把步骤 (2) 中的混合物加入到此氯化镁四氢呋喃溶液中, 搅拌 2 h 并冷却到室温;

(4) 取 210 g 苯乙烯-丙烯酸共聚物和 2.1 L 四氢呋喃置于另一个配制瓶内, 室温搅拌直到苯乙烯-丙烯酸共聚物完全溶解在四氢呋喃内;

(5) 将步骤 (4) 中苯乙烯-丙烯酸共聚物溶液加入步骤 (3) 得到的混合物中, 在室温下搅拌 15 min, 形成混合物浆液;

(6) 将 10 L 异戊烷于 30 ~ 35 $^{\circ}\text{C}$ 蒸发, 以气相形式全部通入保持高速搅拌状态下的步骤 (5) 制备的浆液状载体中, 停止搅拌, 沉淀固体物、抽出悬浮液体, 用异戊烷洗涤固体物 3 次, 即制得催化剂载体。

取上述催化剂载体 7.00 g, 加入适量异戊烷搅拌运行并降温至 5 $^{\circ}\text{C}$, 缓慢加入 0.12 mol 四氯化硅反应 2 h, 温度升至 30 $^{\circ}\text{C}$

反应 2 h, 停止搅拌, 沉淀固体物、抽出悬浮液体, 用异戊烷洗涤固体物 3 次; 再加入适量异戊烷, 接着加入 0.046 mol 四氯化钛和 0.04 mol 苯基三乙氧基硅烷搅拌运行 3 h, 停止搅拌, 沉淀固体物、抽出悬浮液体, 用异戊烷洗涤固体物 3 次, 然后用氮气将固体物吹扫干燥成自由流动负载型 Z-N 催化剂。

实施例 6

除硅胶 HHV-4、氯化镁与苯乙烯-丙烯酸共聚物的重量比为 30:20:50, 四氯化钛总的用量为 0.08 mol 外, 给电子体改为 0.06 mol 二烷基邻苯二酸酯, 其余操作均同实施例 5, 制备催化剂载体和负载型 Z-N 催化剂。

实施例 7

(1) 将 200 g 平均粒径为 10 μm 的有孔硅胶 HHV-3 (天津化工研究院) 置于直径为 50 mm 的活化炉中, 在流速为 0.10 m/s 的氮气流中, 将活化炉温度升至 120 $^{\circ}\text{C}$, 恒温 2 h 后, 按 50 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 的速度升温至 600 $^{\circ}\text{C}$, 恒温 4 h, 然后降温至室温得到活化硅胶, 活化硅胶的表面羟基含量为 0.5~0.7 mmol/g, 氮气保护下储存备用;

(2) 将步骤 (1) 的活化硅胶与异戊烷在室温下搅拌运行, 按每克硅胶需加入 0.25 ml 的 1、4-丁二醇计算, 再加入 50 ml 1、4-丁二醇于 20 $^{\circ}\text{C}$ 搅拌运行 1 h 后升温至 40 $^{\circ}\text{C}$, 制得硅胶 HHV-3/丁二醇溶液;

(3) 将 80 g 氯化镁、120 g 苯乙烯-丙烯酰胺共聚物和 1.8 L 四氢呋喃于 55~60 $^{\circ}\text{C}$ 搅拌运行使氯化镁、苯乙烯-丙烯酸共聚物完全溶解, 制得氯化镁/苯乙烯-丙烯酸共聚物溶液;

(4) 将步骤 (3) 中氯化镁/苯乙烯-丙烯酰胺共聚物溶液加入步骤 (2) 中保持在搅拌状态、温度为 40 $^{\circ}\text{C}$ 的硅胶 HHV-3/丁二醇

溶液中，搅拌运行 2 小时，降温至 5 °C，形成浆液状载体；

(5) 将 5 L 异戊烷于 28~30 °C 蒸发，以气相异戊烷的方式全部通入保持高速搅拌状态下的步骤 (3) 制备的浆液状载体中，停止搅拌，沉淀固体物、抽出悬浮液体，用异戊烷洗涤固体物 3 次，即制得催化剂载体。

取上述催化剂载体 10.00 g，加入 60 ml 庚烷搅拌运行，并降温至 0 °C，缓慢加入 0.5 ml 四氯化钛反应 2 h，升温至 30 °C 反应 1 h，再升温至 62 °C 反应 1 h，停止搅拌，沉淀固体物、抽出悬浮液体，用庚烷洗涤固体物 5 次；再依次加入 50 ml 庚烷、1.5 ml 四氯化钛和 0.8 ml 苯甲酸乙酯搅拌运行 3 h，停止搅拌，沉淀固体物、抽出悬浮液体，用庚烷洗涤固体物 5 次，然后用氮气将固体物吹扫干燥成自由流动的负载型 Z-N 催化剂。

实施例 8

除硅胶 HHV-3、氯化镁与苯乙烯-丙烯酰胺共聚物的重量比为 30:20:50，四氯化钛总的用量为 5 ml 外，其余操作均同实施例 7，制备催化剂载体和负载型 Z-N 催化剂。

对比例 1

(1) 将 100 g 平均粒径为 20 μm 的有孔硅胶 2485 (Grace 公司) 置于直径为 50 mm 的活化炉中，在流速为 0.10 m/s 的氮气流中，将活化炉温度升至 120 °C，恒温 2 h 后，按 50 °C/h 的速度升温至 600 °C，恒温 4 h，然后降温至室温得到活化硅胶，活化硅胶的表面羟基含量为 0.5~0.7 mmol/g，氮气保护下储存备用。

(2) 将步骤 (1) 的活化硅胶与异戊烷在室温下搅拌运行，按每千克硅胶需加入 0.058 kg 的 TEA 计算，加入 80 ml 的 1 mol/L 的 TEA 并在室温下搅拌运行 1 h 后用氮气吹扫除去异戊烷，得到

经过化学活化的硅胶。

(3) 将 10 g 氯化镁溶于 300 ml 四氢呋喃中, 并加入 4.0 ml 四氯化钛, 在 60 °C 下搅拌直至得到透明的黄色溶液。

(4) 将 (3) 得到的溶液与 (2) 得到的硅胶混合, 并在 60 °C 下搅拌运行 2h, 后用氮气吹扫除去四氢呋喃, 得到流动化的催化剂。

对比例 2

(1) 将 150 g 平均粒径为 40 μm 的有孔硅胶 955 (Grace 公司) 置于直径为 50 mm 的活化炉中, 在流速为 0.10 m/s 的氮气流中, 将活化炉温度升至 120 °C, 恒温 2 h 后, 按 50 °C /h 的速度升温至 600 °C, 恒温 4 h, 然后降温至室温得到活化硅胶, 活化硅胶的表面羟基含量为 0.5 ~ 0.7 mmol/g, 氮气保护下储存备用。

(2) 将步骤 (1) 的活化硅胶与异戊烷在室温下搅拌运行, 按每千克硅胶需加入 0.058 kg 的 TEA 计算, 加入 120 ml 的 1 mol/L 的 TEA 并在室温下搅拌运行 1 h 后用氮气吹扫除去异戊烷, 得到经过化学活化的硅胶。

(3) 将 15 g 氯化镁溶于 300 ml 四氢呋喃中, 并加入 6.0 ml 四氯化钛, 在 60 °C 下搅拌直至得到透明的黄色溶液。

(4) 将 (3) 得到的溶液与 (2) 得到的硅胶混合, 并在 60 °C 下搅拌运行 2 h, 后用氮气吹扫除去四氢呋喃, 得到流动化的催化剂。

将实施例 1 ~ 4 制备的组分含量不同的 Z-N 催化剂, 分别编号为催化剂 A、B、C、D, 与比较例 1 制备的传统催化剂 E 进行比较分析, 各催化剂的检测结果如表 1:

表 1

组成 样号	Ts/Mg/Ps wt/wt	Ti mmol/g	Mg mmol/g	Mg/Ti mol/mol	ED/Mg mol/mol	D ₉₀	D ₅₀	D ₁₀	Span
A	50/20/30	0.36	2.3	7:1	0.06	50.1	24.93	8.70	1.66
B	30/20/50	0.32	2.3	7:1	0.61	50.2	27.80	8.30	1.51
C	50/20/30	0.33	2.3	7:1	0.05	49.7	24.65	9.01	1.65
D	30/20/50	0.33	2.3	7:1	0.08	51.0	25.38	6.02	1.77
E	---	0.24	0.7	3:1	---	49.3	26.52	10.56	1.50

备注：A、B 催化剂中 Ps 为苯乙烯-丙烯酸共聚物；C、D 催化剂中 Ps 为苯乙烯-丙烯酰胺共聚物；Ts 代指 TS-610 气相无孔硅胶；Mg 代指氯化镁。D₉₀、D₅₀、D₁₀ 粒径分别是粒径分布曲线中累积分布为 90%、50%、10% 的最大颗粒的等效直径（平均粒径）。Span 表示粒径的分散指数，是体积平均粒径与数量平均粒径的比值。

将实施例 5~8 制备的组分含量不同的 Z-N 催化剂，分别编号为催化剂 F、G、H、I，与比较例 2 制备的传统催化剂 J^{*} 进行比较分析，各催化剂的检测结果如表 2。

表 2

组成 样号	Si/Mg/Ps wt%/wt%	Ti mmol/g	Mg mmol/g	Mg/Ti mol/mol	ED/Mg mol/mol	D ₉₀	D ₅₀	D ₁₀	Span
F	50/20/30	0.30	2.1	7:1	0.06	78.5	36.82	11.20	1.37
G	30/20/50	0.29	2.1	7:1	0.61	80.2	37.18	12.30	1.25
H	50/20/30	0.31	2.1	7:1	0.05	107.7	50.65	26.01	1.31
I	30/20/50	0.30	2.1	7:1	0.08	110.2	52.38	24.02	1.34
J [*]	---	0.24	0.7	3:1	---	85.3	46.52	20.32	1.50

备注：F、G 催化剂中 Ps 为苯乙烯-丙烯酸共聚物；H、I 催化剂中 Ps 为苯乙烯-丙烯酰胺共聚物；Si 代指 HHV-3/4 硅胶；Mg

代指氯化镁；ED 为给电子体。 D_{90} 、 D_{50} 、 D_{10} 粒径分别是粒径分布曲线中累积分布为 90%、50%、10% 的最大颗粒的等效直径（平均粒径）。Span 表示粒径的分散指数，是体积平均粒径与数量平均粒径的比值。

应用例 1~4

用氮气对 $\Phi 80 \times 900$ mm 的小试流化床聚合反应器流动置换 1 h，再用工业反应器的循环反应气体（摩尔组成为：乙烯 37.6%、1-丁烯 15.5%、氢气 4.7%、氮气 35.5% 和异戊烷 6.7%；三乙基铝的浓度为 320 ppm；保持流动置换约 3 h，小试反应器反应温度为 81°C ，反应压力为 2.09 Mpa，保持反应气体流动，分别取上述实施例 1~4 制备的固体 Z-N 催化剂 A、B、C、D 各 0.10 g，用高压氮气（压强为 3.0 Mpa）吹扫加入反应器中，调节温度于 $80 \sim 82^\circ\text{C}$ 聚合反应 2 h，停止循环反应气体、切入氮气吹扫出小反应器中的碳氢化合物，取出聚合物计算生产率、表征分析。采用实施例 1~4 制备的固体 Z-N 催化剂 A、B、C、D 及对比例 1 制备的催化剂 E^{*}，制备得到的聚合物物性数据如表 3：

表 3

组成 样号	Ts/Mg/Ps wt/wt	H ₂ /C ₂ mol/mol	C ₄ /C ₂ v/v	Cat. g	产率 kg/kg	MI dg/min	FI dg/min	MFR	DE g/cc
A	50/20/30	0.125	0.412	0.100	9000	0.330	12.18	36.5	0.918
B	30/20/50	0.128	0.417	0.100	12200	0.162	5.99	37.0	0.916
C	50/20/30	0.123	0.410	0.097	9100	0.356	13.17	37.3	0.918
D	30/20/50	0.124	0.416	0.101	10500	0.128	4.65	36.3	0.917
E [*]	-----	0.126	0.416	0.100	5000	0.713	20.31	28.6	0.918

备注：A、B 催化剂中 Ps 为苯乙烯-丙烯酸共聚物；C、D 催化剂中 Ps 为苯乙烯-丙烯酰胺共聚物；Ts 代指 TS-610 气相无孔硅胶；Mg 代指氯化镁；H₂/C₂ 为氢气与乙烯的摩尔比；C₄/C₂ 分别代表为 1-丁烯与乙烯的摩尔比；Cat. 指催化剂；MFR 为融流比即

FI/MI。

从表 3 可看出, 在相同的聚合条件下本发明催化剂生产的聚合物的 MI 比传统催化剂 E' 生产的聚合物的 MI 低一些, MFR 均比传统催化剂 E' 生产的聚合物的 MFR 高, 说明本发明催化剂生产的聚合物的加工性能得到了改进并且也提高了聚合物的机械性能。

应用例 5~8

用氮气对 $\Phi 80 \times 900$ mm 的小试流化床聚合反应器流动置换 1 小时, 再用工业反应器的循环反应气 (摩尔组成为: 乙烯 38.1%、1-丁烯 16.5%、氢气 7.8%、氮气 31.4% 和惰性烷烃异戊烷 2%, 三乙基铝的浓度为 320 ppm; 保持流动置换约 3 小时, 小试反应器反应温度为: 81°C , 反应压力为: 2.09 Mpa, 保持反应气体流动, 分别取上述实施例 1~4 制备的固体催化剂 A、B、C、D 各 0.10 g, 用高压氮气 (压强为 3.0 Mpa) 吹扫加入反应器中, 调节温度于 $80\sim 82^\circ\text{C}$ 聚合反应 2 h, 停止循环气、切入氮气吹扫出小反应器中的碳氢化合物, 取出聚合物计算生产率、表征分析。采用实施例 1~4 制备的固体 Z-N 催化剂 A、B、C、D 及对比例 1 制备的传统催化剂 E', 制备得到的聚合物物性数据如表 4:

表 4

组成 样号	Ts/Mg/Ps wt/wt	H ₂ /C ₂ v/v	C ₄ /C ₂ v/v	Cat. g	产率 kg/kg	MI dg/min	FI dg/min	MFR	DE g/cc
A	50/20/30	0.205	0.433	0.107	8200	0.510	22.44	44.0	0.919
B	30/20/50	0.210	0.440	0.102	9000	0.309	13.29	43.0	0.916
C	50/20/30	0.204	0.431	0.100	7800	0.611	25.36	41.5	0.918
D	30/20/50	0.207	0.436	0.103	7600	0.332	14.29	43.3	0.917
E'	-----	0.200	0.440	0.101	4500	1.573	45.78	27.7	0.919

备注: A、B 催化剂中 Ps 为苯乙烯-丙烯酸共聚物; C、D 催化剂中 Ps 为苯乙烯-丙烯酰胺共聚物; Ts 代指 TS-610 气相无孔硅胶; Mg 代指氯化镁; H₂/C₂ 为氢气与乙烯的摩尔比; C₄/C₂ 分别代

表为 1-丁烯与乙烯的摩尔比；Cat. 指催化剂；MFR 为融流比即 FI/MI。

从表 3 可以看出,当气相硅胶 TS610 与有机聚合物 Ps 的重量比为 0.6~1.7、氢气与乙烯的摩尔比为 0.123~0.128 时, 乙烯共聚物的 MFR 为 36.3~37.3;从表 4 可以看出,当气相硅胶 TS610 与有机聚合物 PS 的重量比为 0.6~1.7、氢气与乙烯的摩尔比为 0.204~0.210 时, 乙烯共聚物的 MFR 为 41.5~44.0;而对比例的 MFR 随氢气含量的增加略有减少。这说明本发明提供的催化剂用于乙烯聚合反应时, 其聚合铲平的 MFR 能随着氢气浓度的增加而增加, 也就是说本催化剂用于乙烯聚合时, 能通过提高氢气的浓度来提高聚乙烯的 MFR, 提高聚乙烯的加工性能。

应用例 9~12

用氮气对 $\Phi 80 \times 900$ mm 的小试流化床聚合反应器流动置换 1 h, 再用工业反应器的循环反应气体 (摩尔组成: 乙烯 38.0%、1-丁烯 16.5%、氢气 5.0%、氮气 34.5%和异戊烷 6.0%, 三乙基铝浓度为 320 ppm; 小试反应器反应温度为: 81 °C, 反应压力为: 2.09 Mpa, 保持反应气体流动, 分别取上述实施例 5~8 制备的固体催化剂 F、G、H、I 各 0.10 g, 用高压氮气 (压强为 3.0 Mpa) 吹扫加入反应器中, 调节温度于 80~82 °C 聚合反应 2 h, 停止循环气、切入氮气吹扫出小反应器中的碳氢化合物, 取出聚合物计算生产率、表征分析。采用实施例 5~8 制备的固体 Z-N 催化剂 F、G、H、I 及对比例 2 制备的传统催化剂 J', 制备得到的聚合物物性数据如表 5:

表 5

组成 样号	Si/Mg/Ps wt/wt	H ₂ /C ₂ v/v	C ₄ /C ₂ v/v	Cat. g	产率 Kg/kg	MI dg/min	FI dg/min	MFR	DE g/cc
F	50/20/30	0.132	0.434	0.120	8000	1.030	41.71	40.5	0.918
G	30/20/50	0.138	0.427	0.110	10200	1.220	50.02	41.0	0.916
H	50/20/30	0.133	0.430	0.117	8300	1.135	47.78	42.1	0.918
I	30/20/50	0.134	0.436	0.121	9500	1.026	41.66	40.6	0.917
J*	-----	0.136	0.436	0.120	4800	0.683	20.49	30.0	0.918

备注：F、G 催化剂中 Ps 为苯乙烯-丙烯酸共聚物；H、I 催化剂中 Ps 为苯乙烯-丙烯酰胺共聚物；Si 代指 HHV-3/4 硅胶；Mg 代指氯化镁；H₂/C₂ 为氢气与乙烯的摩尔比；C₄/C₂ 分别代表为 1-丁烯与乙烯的摩尔比；Cat. 指催化剂；MFR 为融流比即 FI/MI。

从表 5 可看出，在相同的聚合条件下本发明催化剂生产的聚合物的 MI 比传统催化剂 J* 生产的聚合物的 MI 低一些，MFR 均比传统催化剂 E* 生产的聚合物的 MFR 高，说明本发明催化剂生产的聚合物的加工性能得到了改进并且也提高了聚合物的机械性能。

应用例 13~16

用氮气对 $\Phi 80 \times 900$ mm 的小试流化床聚合反应器流动置换 1 h，再用工业反应器的循环反应气（摩尔组成：乙烯 37.5%、1-丁烯 16.5%、氢气 7.6%、氮气 32.4% 和异戊烷 6.0%，三乙基铝的浓度为 320ppm 保持流动置换约 3 h，小试反应器反应温度为：81℃，反应压力为：2.09 Mpa，保持反应气体流动，分别取上述实施例 5~8 制备的固体催化剂 F、G、H、I 各 0.10 g，用高压氮气（压强为 3.0 Mpa）吹扫加入反应器中，调节温度于 80~82℃ 聚合反应 2 h，停止循环气、切入氮气吹扫出小反应器中的碳氢化合物，取出聚合物计算生产率、表征分析。采用实施例 5~8 制备的固体 Z-N 催化剂 F、G、H、I 及对比例 2 制备的传统催化剂 J*，制备得到的聚合物物性数据如表 6：

表 6

组成 样号	Si/Mg/Ps wt/wt	H ₂ /C ₂ v/v	C ₄ /C ₂ v/v	Cat. g	产率 kg/kg	MI dg/min	FI dg/min	MFR	DE g/cc
F	50/20/30	0.203	0.440	0.107	6300	2.110	97.06	46.0	0.918
G	30/20/50	0.202	0.438	0.102	6000	2.209	103.82	47.0	0.916
H	50/20/30	0.204	0.439	0.100	5800	2.311	112.08	48.5	0.917
I	30/20/50	0.205	0.436	0.103	5400	2.132	102.98	48.3	0.917
J	-----	0.200	0.440	0.101	4500	1.573	45.78	29.1	0.918

备注：F、G 催化剂中 Ps 为苯乙烯-丙烯酸共聚物；H、I 催化剂中 Ps 为苯乙烯-丙烯酰胺共聚物；Si 代指 HHV-3/4 硅胶；Mg 代指氯化镁；H₂/C₂ 为氢气与乙烯的摩尔比；C₄/C₂ 分别代表为 1-丁烯与乙烯的摩尔比；Cat. 指催化剂；MFR 为融流比即 FI/MI。

对比表 5 与表 6 的数据，可以发现，进行乙烯聚合反应时，提高氢气含量，本发明催化剂制备的聚乙烯的 MFR 明显得到提高，而对比比例的催化剂制备的聚乙烯的 MFR 基本不变，说明本发明的催化剂可以通过改变氢气含量来改变聚合产物的 MFR。这与应用例 1~8 的现象是一致的。说明本催化剂的性能不会随内层无机物材料的改变而发生变化。

应用例 17~20

取实施例 1~4 制备的固体 Z-N 催化剂 A、B、C、D 以及对比例 1 制备的传统 Z-N 催化剂 E 各 0.1 g，分别加入 10 ml 己烷、7.5 ml 助催化剂三乙基铝（重量百分比浓度为 10%）、1.0 ml 的给电子体异丁基三乙基氧硅烷（重量百分比浓度为 6%）混合均匀，即制得能用于丙烯聚合的负载型 Z-N 催化剂，分别为 a、b、c、d、e，备用。

调节夹套水将一个 3 L 不锈钢反应器的内部温度升至 70 °C，用氮气置换除去反应器内的水分和氧气，再用丙烯将反应器冲压到 0.4~0.5 Mpa，置换 2 次。

向一个氢气计量瓶 A 充氢气使压力至 0.2 Mpa。

将计量瓶 A 中的氢气加入反应器，接着计量加入 2.3 L 的液态丙烯和上述制备的负载型 Z-N 催化剂，将反应器内部温度升至 70 °C，当聚合反应开始时调节反应器夹套水，控制聚合温度在 70 ± 0.5 °C，压力 3.2 Mpa，聚合反应 1 h，减压将未反应的丙烯排到火炬，并用氮气置换反应器 2~3 次，除去碳氢化合物，得到丙烯聚合物。采用制备的负载型 Z-N 催化剂 a、b、c、d 及对比例 e^{*}，制备得到的丙烯聚合物物性数据如表 7：

表 7

组成 样号	Ts/Mg/P s wt/wt	TS/PSA wt/wt	H ₂ /C ₃ ppm	Al/ED v/v	Cat. g	产率 kg/kg	MI _{21.6} dg/min	等规度 %	Mw/Mn
a	50/20/3 0	1.4:1	500	10:1	0.001	3800	3.3	95.2	5.3
b	30/20/5 0	0.6:1	560	10:1	0.001	4500	3.2	95.0	6.0
c	50/20/3 0	1.4:1	530	10:1	0.001	4900	3.5	95.4	5.5
d	30/20/5 0	0.6:1	600	10:1	0.001	5200	3.6	95.7	7.0
e [*]	-----	-----	500	10:1	0.001	3100	3.3	95.8	5.0

备注：a、b 催化剂中 PSA 为苯乙烯-丙烯酸共聚物；c、d 催化剂中 PSA 为苯乙烯-丙烯酰胺共聚物；Ts 代指 TS-610 气相无孔硅胶；H₂/C₃ 为氢气与丙烯的摩尔比，Al/ED 三乙基铝与给电子体的摩尔比；Cat. 指催化剂，Mw/Mn 为分子量分布。

从表 7 可以看出，本发明的 Z-N 催化剂用于丙烯聚合时，丙烯聚合物的分子量分布 Mw/Mn 为 5.3~7.0，说明在本发明的 Z-N 催化剂中引入含有极性官能团的聚苯乙烯共聚物做后，用一种过渡金属的氯化物 TiCl₄ 分别和极性官能团、氯化镁络合喷雾干燥制成的 Z-N 催化剂在烷基铝存在的条件下使烯烃聚合的聚合物分子量分布与传统 Z-N 催化剂制备的聚丙烯相比变得较宽一些。

虽然参考示例性实施方案描述了本发明，但本领域技术人员将理解，在不偏离本发明的精神和范围的情况下，可以做出各种改变和修改。因此，本发明不限于作为实施本发明的最佳方式公开的特定实施方案，而是包括落入所附权利要求书范围内的所有实施方案。

权 利 要 求 书

- 1、 一种无机/有机复合载体，其包括惰性无机材料、多元醇和卤化镁的络合物和含极性官能团的有机聚合物，其中多元醇和卤化镁的络合物沉积在惰性无机材料上以及含极性官能团的有机聚合物负载于所述的络合物上。
- 2、 根据前述权利要求所述的无机/有机复合载体，其特征在于：所述的惰性无机材料为卤化镁、硅胶、氧化铝、硅藻土中的一种或多种。
- 3、 根据前述权利要求所述的无机/有机复合载体，其特征在于：所述的有机聚合物为苯乙烯共聚物。
- 4、 根据前述权利要求所述的无机/有机复合载体，其特征在于：所述的有机聚合物的官能团是指-COOH、-COOR 或-CONH₂，其中 R 为烷基。
- 5、 根据前述权利要求所述的无机/有机复合载体，其特征在于：所述的多元醇为二元或者二元以上的脂肪醇。
- 6、 根据前述权利要求所述的无机/有机复合载体，其特征在于：所述的络合物具有 $[R(OH)_n \cdot MgX_2]_m$ ，其中 $0 \leq n \leq 4$ ， $m \leq 1000$ ，R 为 C₁-C₂₀ 的烷基、环烷基、芳基。
- 7、 根据前述权利要求所述的无机/有机复合载体，其特征在于：所述的卤化镁与多元醇的摩尔比为 0.02 ~ 50，卤化镁与惰性无机材料的重量比为 0.01 ~ 1，有机聚合物与惰性无机材料的重量比为 0.01 ~ 3。
- 8、 根据前述权利要求所述的无机/有机复合载体，其制备方法为：
(1) 将一种以上的惰性无机材料稀释在极性溶剂中，并加入

多元醇；

(2) 将镁的卤化镁 MgX_2 ，式中 X 表示卤素，独立地溶解于一种极性溶剂中；

(3) 将步骤 (2) 制成的卤化镁溶液加入到步骤 (1) 制成的溶液中形成浆液，其中：卤化镁与多元醇形成络合物；

(4) 将含有极性官能团的有机聚合物溶于极性溶剂中制成有机聚合物溶液；

(5) 将步骤 (4) 的有机聚合物溶液加入到步骤 (3) 的溶液中，搅拌均匀制成浆液；

(6) 将非极性溶剂引入步骤 (5) 制成的浆液中解析或用喷雾干燥方法将步骤 (5) 的浆液制成无机/有机复合载体，用非极性溶剂洗涤载体并干燥。

9. 根据前述权利要求所述的无机/有机复合载体的制备方法，包括：

(1) 将一种以上的惰性无机材料稀释在极性溶剂中，并加入多元醇；

(2) 将镁的卤化镁 MgX_2 ，式中 X 表示卤素，独立地溶解于一种极性溶剂中；

(3) 将步骤 (2) 制成的卤化镁溶液加入到步骤 (1) 制成的溶液中形成浆液，其中：卤化镁与多元醇形成络合物；

(4) 将含有极性官能团的有机聚合物溶于极性溶剂中制成有机聚合物溶液；

(5) 将步骤 (4) 的有机聚合物溶液加入到步骤 (3) 的溶液中，搅拌均匀制成浆液；

(6) 将非极性溶剂引入步骤 (5) 制成的浆液中解析或用喷雾干燥方法将步骤 (5) 的浆液制成无机/有机复合载体，用非极

性溶剂洗涤载体并干燥。

10、 根据前述权利要求所述的制备方法，其特征在于：所述的极性溶剂为四氢呋喃，所述的非极性溶剂为含 5~7 个碳原子的饱和烷烃。

11、 根据前述权利要求所述的无机/有机复合载体的应用，其特征在于：所述无机/有机复合载体作为聚烯烃催化剂的载体应用在烯烃聚合领域。

12、 根据前述权利要求所述的无机/有机复合载体的应用，其特征在于：将无机/有机复合载体分散于非极性溶剂中，加入含钛化合物或含钒化合物和给电子体，搅拌反应后分离沉淀，洗涤、干燥后制得催化剂。

13、 根据前述权利要求所述的应用，其特征在于：所述的给电子体为苯甲酸乙酯、二烷基邻苯二酸酯、苯基三乙氧基硅烷、二醚和琥珀酸酯中的至少一种。

14、 根据前述权利要求所述的无机/有机复合载体的应用，该负载聚烯烃催化剂在气相反应器或浆液反应器中在烷基铝存在的条件下使烯烃均聚合或与 α -烯烃共聚，氢气是分子量调节剂。

15、 根据前述权利要求的应用，其中所述的 α -烯烃共聚单体是 C_1 - C_{20} 的 α -烯烃，例如丙烯、丁烯-1、戊烯-1、己烯-1、辛烯-1 或癸烯-1，烷基铝是三乙基铝。

16、 根据前述权利要求所述的无机/有机复合载体的应用，其中所述聚烯烃负载催化剂的乙烯均聚或共聚产物的熔融流动比 MFR 在 30 以上，丙烯均聚或共聚产物的分子量分布在 5 以上。