



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109337000 A

(43)申请公布日 2019.02.15

(21)申请号 201811066439.9

C08F 4/646(2006.01)

(22)申请日 2018.09.13

(71)申请人 朱博源

地址 518000 广东省深圳市南山区创业路
28号现代华庭5栋24F

(72)发明人 朱博源

(74)专利代理机构 上海申汇专利代理有限公司
31001

代理人 翁若莹 王文颖

(51) Int. Cl.

C08F 10/00(2006.01)

C08F 110/06(2006.01)

C08F 4/02(2006.01)

C08F 4/651(2006.01)

C08F 4/654(2006.01)

权利要求书2页 说明书6页

(54)发明名称

一种用于烯烃聚合的固体催化剂组分及其催化体系

(57)摘要

本发明公开了一种用于烯烃聚合的固体催化剂组分及其催化体系。将混有呈凝胶分散体形态的烷氧基镁化合物和溶液态的羧化烷氧基镁化合物的悬浮液喷雾干燥得到含烷氧基镁化合物和羧化的烷氧基镁化合物的固体球形颗粒；将固体球形颗粒与给电子体化合物及四价钛的卤化物在惰性液体介质的环境下接触反应；将固体产物与四价钛的卤化物继续在惰性液体介质的环境下接触反应；用惰性液体介质洗涤后，得到固体催化剂组分。所述催化体系包括固体催化剂、有机铝化合物及有机硅化合物。本发明制得的固体聚丙烯催化剂组分及以该催化剂组分聚合得到的聚丙烯粉料，具有良好的颗粒形态，良好的流动性，较高的堆积密度，较低的细粉含量。

1. 一种用于烯烃聚合的固体催化剂组分,其特征在于,由包括以下步骤的方法制得:

步骤a):将混有呈凝胶分散体形态的烷氧基镁化合物和溶液态的羧化烷氧基镁化合物的悬浮液喷雾干燥得到含烷氧基镁化合物和羧化的烷氧基镁化合物的固体球形颗粒;

步骤b):将步骤a)得到的固体球形颗粒与给电子体化合物及四价钛的卤化物在惰性液体介质的环境下接触反应;

步骤c):将步骤b)得到的固体产物与四价钛的卤化物继续在惰性液体介质的环境下接触反应;

步骤d):用惰性液体介质洗涤步骤c)得到的固体产物,得到固体催化剂组分;

所述步骤a)中的烷氧基镁化合物的化学结构式为 $Mg(OR^1)(OR^2)$;羧化烷氧基镁化合物的化学结构式为 $Mg(OR^3)(OR^4) \cdot XCO_2$,其中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 均为含有2-10个碳原子的烷基,X为1-2。

2. 如权利要求1所述的用于烯烃聚合的固体催化剂组分,其特征在于,所述 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 均为 $-C_2H_5$;所述步骤a)中烷氧基镁化合物的平均粒径为200-1200 μm ;所述步骤a)中悬浮液的溶液为与烷氧基镁化合物或羧化烷氧基镁化合物不发生化学反应的极性液体介质,具体为液体醚、液体酮或液体醇;悬浮液的固含量为5-80%。

3. 如权利要求1所述的用于烯烃聚合的固体催化剂组分,其特征在于,所述步骤a)中烷氧基镁化合物与羧化烷氧基镁化合物的摩尔比为1:(0.01-1)。

4. 如权利要求1所述的用于烯烃聚合的固体催化剂组分,其特征在于,所述步骤b)中的给电子体化合物为羧酸酯、醇酯、醚、酮、胺和硅烷中的任意一种或几种的混合物,其与固体球形颗粒中镁的摩尔比为(0.005-10):1;所述步骤b)、c)中四价钛的卤化物为四氯化钛;所述步骤b)中固体微球颗粒与四价钛的卤化物中Ti/Mg的摩尔比值高于1。

5. 如权利要求1所述的用于烯烃聚合的固体催化剂组分,其特征在于,所述步骤b)中的固体球形颗粒在使用前先于高于100 $^{\circ}C$ 的惰性气氛中处理。

6. 如权利要求1所述的用于烯烃聚合的固体催化剂组分,其特征在于,所述步骤b)、c)、d)中的惰性液体介质为脂族、环脂族烃或芳烃。

7. 如权利要求1所述的用于烯烃聚合的固体催化剂组分,其特征在于,所述步骤d)中的惰性液体介质为异戊烷、己烷、庚烷、辛烷、癸烷、苯、甲苯和二甲苯中的任意一种或几种的混合物;洗涤的方法为倾析或过滤;相对于含有1摩尔镁的化合物使用1-1000摩尔的溶剂,洗涤时间为1-24小时。

8. 一种用于烯烃聚合的催化体系,其特征在于,包括主催化剂、助催化剂及立构定向剂;

所述主催化剂为权利要求1-7任意一项所述的用于烯烃聚合的固体催化剂组分;

所述助催化剂为有机铝化合物,其结构通式为 AlR_nX_{3-n} ,其中,R为氢及碳原子数为1-20的烷基,X为卤素,n为满足于 $0 < n \leq 3$ 条件的整数;

所述立构定向剂为有机硅化合物,其结构通式为 $R^3R^4Si(OR')_2$,其中, R^3 、 R^4 为相同或不同的含有1-20个碳原子的烷基、环烷基或芳基, R' 为含有1-4个碳原子的烷基。

9. 如权利要求8所述的用于烯烃聚合的催化体系,其特征在于,所述助催化剂为三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝、三辛基铝、一氯二乙基铝、一氯二异丁基铝、一氯二乙基铝、一氯二异丁基铝、二氯一乙基铝或二氯乙基铝;所述立构定向剂为三甲基甲氧基硅烷、三甲基乙

氧基硅烷、三甲基苯氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、环己基甲基二乙氧基硅烷、甲基环己基二甲氧基硅烷、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、苯基三甲氧基硅烷或乙烯基三甲氧基硅烷。

10. 如权利要求8或9所述的用于烯烃聚合的催化体系,其特征在于,所述主催化剂中的钛与助催化剂中的铝的摩尔比为1:(5-5000);所述助催化剂中的铝与立构定向剂中的硅的摩尔比为(2-100):1。

一种用于烯烃聚合的固体催化剂组分及其催化体系

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于烯烃聚合的固体催化剂组分及其催化体系,具体涉及一种由球形二烷氧基镁载体制备的烯烃聚合用固体催化剂组分及以此固体催化剂组分为主催化剂的烯烃聚合催化体系,属于聚烯烃催化剂技术领域。

背景技术

[0002] 用于烯烃聚合特别是丙烯聚合的催化剂仍以齐格勒-纳塔 (Ziegler-Natta) 催化剂为主。例如CN85100997A、CN1453298A等专利,聚丙烯催化剂一般由包含钛、镁、氯离子和电子给予体化合物构成的固体催化剂组分,作为助催化剂组分的有机铝化合物和调控聚丙烯立构规整性的外给电子体组成。目前,催化剂的研究主要集中在以下几方面:提高催化剂的聚合活性,提高聚烯烃的立构规整性,改善催化剂的氢调敏感性,改善烯烃聚合物粉料颗粒形态及提升聚合物粉料的堆积密度等。

[0003] 以二烷氧基镁为载体的齐格勒-纳塔催化剂用于丙烯聚合时,具有立构规整性高特别是可以制备用于制备高橡胶含量的共聚聚丙烯等特点,在聚丙烯催化剂中所占的份额越来越大。目前,市场上主流的气相聚丙烯工艺如美国DOW公司的Unipol、英国Ineos公司的Innovene工艺和日本JPP公司的Horizone工艺聚丙烯工艺等气相PP工艺均主要采用以二烷氧基镁为载体的聚合催化剂进行生产,用于开发高性能聚丙烯特别是共聚聚丙烯产品。

[0004] 现有技术中球形/类球形二烷氧基镁颗粒的制作方法主要有以下几种:一是先经过醇和金属镁反应制作二烷氧基镁,然后用机械粉碎来调整粒子大小的方法;二是在金属镁和乙醇的反应中,将镁/乙醇的最终添加比例控制在9/1~1/15的范围,乙醇和镁在乙醇回流时,采用间断、或者连续地发生反应的制造方法(特开平3-74341);三是将羧化后的羧化镁的酒精溶液进行喷雾干燥,继续进行脱羧化,以此来获得圆形微细粒子的制造方法(特开平6-87773)。

[0005] 在第一和第二种方法中,粒子的形状容易被粉碎破坏了,如果想要得到表面形态与粒子大小分布都完备的粒子,比较困难,有时不得不以产出率低下为代价。方法三中,由于喷雾干燥过程中液滴处于玻璃态温度之上干燥,颗粒表面不很光滑,表面均匀分布着较大的凹坑,类似“收缩的豌豆”。

[0006] 用二烷氧基镁来制备固体聚烯烃催化剂组分的研究也有很多。专利EP0459009公开了一种用于烯烃聚合的催化剂组分,其制备方法是:通过悬浮二乙氧基镁于烷基苯中形成悬浮液,并在80~125℃之间将此悬浮液与四氯化钛和邻苯二甲酰的二氯化物接触,用烷基苯洗涤,最后得到了含钛催化剂组分,由这种催化剂组分得到的催化剂虽然聚合时活性高、活性持久,但是丙烯聚合物的堆积密度较低。

[0007] 专利EP0811639主要是公开了一种用于烯烃聚合的固体催化剂组分,它是由一种卤化钛、一种芳基二羧酸二酯和一种二烷氧基镁相互反应制成的。通过控制二烷氧基镁的堆积密度,平均粒子尺寸等指标,并且控制从卤化钛开始与二烷氧基镁接触的温度升至发生反应的温度的速率(升温速率控制在0.5~20/min之间),从而得到一种固体催化剂组分,

由此可以得到一种高等规、高堆积密度的聚烯烃,但是其细粉含量偏高。

[0008] 鉴于催化剂颗粒形态控制的重要性,有必要开发一种烷氧基镁基的聚丙烯催化剂,在催化剂活性等性能符合生产需求的前提下,催化剂及树脂粉料的颗粒形态得到改善,树脂粉料的细粉含量得到降低,堆积密度得到提升,装置的生产负荷潜力得以进一步提升。

发明内容

[0009] 本发明所要解决的技术问题是:现有烷氧基镁基聚丙烯催化剂颗粒形态差,树脂粉料堆积密度偏低的缺陷。

[0010] 为了解决上述技术问题,本发明提供了一种用于烯烃聚合的固体催化剂组分,其特征在于,由包括以下步骤的方法制得:

[0011] 步骤a):将混有呈凝胶分散体形态的烷氧基镁化合物和溶液态的羧化烷氧基镁化合物的悬浮液喷雾干燥得到含烷氧基镁化合物和羧化的烷氧基镁化合物的固体球形颗粒;

[0012] 步骤b):将步骤a)得到的固体球形颗粒与给电子体化合物及四价钛的卤化物在惰性液体介质的环境下接触反应;

[0013] 步骤c):将步骤b)得到的固体产物与四价钛的卤化物继续在惰性液体介质的环境下接触反应;

[0014] 步骤d):用惰性液体介质洗涤步骤c)得到的固体产物,得到固体催化剂组分;

[0015] 所述步骤a)中的烷氧基镁化合物的化学结构式为 $Mg(OR^1)(OR^2)$;羧化烷氧基镁化合物的化学结构式为 $Mg(OR^3)(OR^4) \cdot XCO_2$,其中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 均为含有2-10个碳原子的烷基, X 为1-2。

[0016] 优选地,所述 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 均为 $-C_2H_5$;所述步骤a)中烷氧基镁化合物的平均粒径为200-1200 μm ,优选为500-700 μm ;所述步骤a)中悬浮液的溶液为与烷氧基镁化合物或羧化烷氧基镁化合物不发生化学反应的极性液体介质,具体为液体醚、液体酮或液体醇,优选为液体醇,特别优选为乙醇;为了保障喷雾干燥过程中悬浮液雾化形成的小雾滴成型干燥过程顺畅,悬浮液的固含量(即悬浮液中烷氧基镁化合物及羧化的烷氧基镁化合物的重量含量)为5-80%,优选为10-30%。

[0017] 优选地,所述步骤a)中烷氧基镁化合物与羧化烷氧基镁化合物的摩尔比为1:(0.01-1),优选为1:(0.05-0.3)。

[0018] 步骤a)混有呈凝胶分散体形态的烷氧基镁化合物和溶液态的羧化的烷氧基镁化合物的悬浮液的制备过程没有特别的限制,可以按照烷基镁化合物与羧化的烷基镁化合物的比例将已经分散成凝胶分散体形态的烷基镁化合物悬浮液与羧化的烷基镁化合物溶液进行物理混合形成的悬浮液;也可以向已经分散成凝胶分散体形态的烷基镁化合物悬浮液中加入所需量的 CO_2 ,使部分烷氧基镁化合物羧化并溶解形成混有呈凝胶分散体形态的烷氧基镁化合物和溶液态的羧化烷氧基镁化合物的悬浮液。悬浮液中烷氧基镁化合物凝胶分散体的制备方法没有特别的限制,可以采用现有技术中任何分散技术。作为举例,可以现将市售的大颗粒烷氧基镁先在惰性气氛下进行研磨粉碎,粒径达到5-50微米,然后将其悬浮分散在分散介质中,接着将所述的烷氧基镁悬浮液在高速分散机(例如Ultra-Turrax或Dispax, IKA-Maschinenbau Janke&Kunkel GmbH)的高剪切应力作用下,分散成凝胶状分散体。所谓的烷氧基镁凝胶状分散体,是平均粒径小于1微米的烷氧基镁分散在液体介质中的

分散体,这种分散体相对稳定,沉降很慢,并且能产生丁达尔现象。烷氧基镁凝胶分散体制备也可以通过以镁粉和醇反应自主制备烷氧基镁颗粒,无须干燥直接分散在醇中,再经高速分散机(例如Ultra-Turrax或Dispax,IKA-Maschinenbau Janke&Kunkel GmbH)的高剪切应力作用下,分散成凝胶状分散体。这样可以不经过大颗粒烷氧基镁的研磨粉碎步骤,且可以通过优化镁粉与醇的反应条件制备粒径较小的烷氧基镁(如20微米以下),从而缩短流程,节省能量和成本。

[0019] 步骤a)所涉及的喷雾干燥过程及喷雾干燥过程中所使用的设备及条件没有特别的限定,现有技术中能用于有机相物料喷雾成型及干燥的设备和方法均可以引入本发明用于制备烷氧基镁微球颗粒。作为举例,喷雾干燥设备可以采用压力式喷雾干燥器,也可以采用旋转式喷雾干燥器或二流体式喷雾干燥器;物料干燥过程可以经喷雾干燥器一次完成,也可以在喷雾干燥器后串联一个或多个其他形式的干燥设备(如流化床干燥)继续干燥,使其干燥完全。

[0020] 优选地,所述步骤b)中的给电子体化合物为现有的各种用于制备聚丙烯催化剂固体组分的内给电子体,例如可以为羧酸酯、醇酯、醚、酮、胺和硅烷中的任意一种或几种的混合物,优选为邻苯二甲酸酯类化合物、二醇酯类化合物、1,3-二醚类化合物和琥珀酸酯类化合物中的一种或几种的混合物,其与固体球形颗粒中镁的摩尔比为(0.005-10):1,优选为(0.01-1):1;所述步骤b)、c)中四价钛的卤化物为四氯化钛;所述步骤b)中固体微球颗粒与四价钛的卤化物中Ti/Mg的摩尔比值高于1,优选为1.5-4,更优选为1.75-2.75的范围内进行。

[0021] 优选地,所述步骤b)中的固体球形颗粒在使用前先于高于100°C的惰性气氛中处理,以使固体微球颗粒中的羧化的烷氧基镁化合物分解释放出CO₂气体。

[0022] 步骤b)所述的固体微球颗粒与电子给予体化合物及四价钛的卤化物的接触方式和步骤c)中由步骤b)得到固体产物与四价钛的卤化物的接触方式没有特别的要求,可以按照本领域公知技术进行,作为举例:可以在≤10°C下将固体微球颗粒与四价钛的卤化物在惰性液体介质的存在下开始接触,然后缓慢升温,并在升温过程中加入给电子体化合物,升温至90-130°C,并在90-130°C维持反应0.5-5小时,过滤洗涤1-5次;然后再加入四价钛的卤化物,并在惰性液体介质存在下在100-130°C接触0.5-5小时,过滤洗涤得到固体催化剂。

[0023] 优选地,所述步骤b)、c)、d)中的惰性液体介质为脂族、环脂族烃(诸如丁烷、戊烷、己烷、庚烷、环己烷、异辛烷)或芳烃(诸如苯、甲苯和二甲苯),还可使用已经去除氧气、硫化物和水分的石油溶剂油和氢化柴油级分。

[0024] 优选地,所述步骤d)中的惰性液体介质为异戊烷、己烷、庚烷、辛烷、癸烷、苯、甲苯和二甲苯中的任意一种或几种的混合物;洗涤的方法为倾析或过滤;惰性溶剂的使用量、洗涤时间、洗涤次数没有特别限定,相对于含有1摩尔镁的化合物使用1-1000摩尔,优选为10-500摩尔的溶剂,洗涤时间为1-24小时,优选为6-10小时。另外,从洗涤的均一性和洗涤效率的方面出发,优选在洗涤操作中进行搅拌。

[0025] 本发明还提供了一种用于烯烃聚合的催化体系,其特征在于,包括主催化剂、助催化剂及立构定向剂;

[0026] 所述主催化剂为上述用于烯烃聚合的固体催化剂组分;

[0027] 所述助催化剂为有机铝化合物,其结构通式为AlR_nX_{3-n},其中,R为氢及碳原子数为

1-20的烷基, X为卤素, n为满足于 $0 < n \leq 3$ 条件的整数;

[0028] 所述立构定向剂为有机硅化合物, 其结构通式为 $R^3R^4Si(OR')_2$, 其中, R_3 、 R_4 为相同或不同的含有1-20个碳原子的烷基、环烷基或芳基, R' 为含有1-4个碳原子的烷基。

[0029] 优选地, 所述助催化剂为三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝、三辛基铝、一氯二乙基铝、一氯二异丁基铝、一氯二乙基铝、一氯二异丁基铝、二氯一乙基铝或二氯乙基铝, 优选三乙基铝、三异丁基铝; 所述立构定向剂为三甲基甲氧基硅烷、三甲基乙氧基硅烷、三甲基苯氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、环己基甲基二乙氧基硅烷、甲基环己基二甲氧基硅烷、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、苯基三甲氧基硅烷或乙烯基三甲氧基硅烷, 优选环己基甲基二甲氧基硅烷或二异丙基二甲氧基硅烷。

[0030] 优选地, 所述主催化剂中的钛与助催化剂中的铝的摩尔比为1:(5-5000), 优选为1:(20-500); 所述助催化剂中的铝与立构定向剂中的硅的摩尔比为(2-100):1, 优选为(5-50):1。

[0031] 本发明采用形态优异的烷氧基镁为载体, 制备出的聚丙烯催化剂活性高, 堆积比重较高, 颗粒形态好, 且分布均匀, 适合用于气相聚丙烯工艺, 特别适合共聚产品的生产。

具体实施方式

[0032] 为使本发明更明显易懂, 兹以优选实施例, 作详细说明如下。

[0033] 实施例1-3与对比例1制得的聚烯烃的评价方法如下:

[0034] (1) 球形度 $S = (L1/L2)$

[0035] 式中, $L1$ 表示用扫描电镜进行摄影, 进行图像处理得到的颗粒物的最长直径, $L2$ 表示等于上述颗粒物的投影面积的圆的直径;

[0036] (2) 沸腾正庚烷抽提法测定聚合物的等规指数(II);

[0037] (3) 按测试标准GB/T3682-2000测定聚合物的熔融指数(MI);

[0038] (4) Malvern Mastersizer TM 2000正己烷分散剂激光衍射法测量二烷氧基镁和催化剂的粒径尺寸、粒度分布;

[0039] (5) 用单位容积中松散固体重量的方法来测定堆积密度。

[0040] 实施例1

[0041] a) 制备乙氧基镁微球颗粒

[0042] 将57g (0.5mol) $Mg(OC_2H_5)_2$ 固体粉末和200mL乙醇放入500mL的研磨罐, 用德国莱驰公司的PM-400球磨仪研磨5小时, 得到平均粒径为 $5.5\mu m$ 的 $Mg(OC_2H_5)_2$ 的悬浮液。

[0043] 取上述研磨得到的 $Mg(OC_2H_5)_2$ 的悬浮液100mL转移至经 N_2 置换的四口反应瓶中, 加入50mL乙醇, 并用高速分散器(Krupp Supraton TM型S200)在 $60^\circ C$ 下处理20小时, 从而形成凝胶状分散体。

[0044] 向上述得到的凝胶分散体中加入0.22g干冰(0.005mol), 搅拌反应1小时, 得到含有羧化的乙氧基镁溶液的乙氧基镁凝胶状分散悬浮液。

[0045] 将上述得到的凝胶状分散体悬浮液经喷雾干燥(Buchi B290)喷雾干燥得到固体微球颗粒, 喷雾条件为入口温度 $180^\circ C$, 出口温度 $142^\circ C$, 进料泵开度35%, 雾化气流量为670L/h。

[0046] 将上述得到的固体微球颗粒装入氮气气氛下的石英管中,在氮气流中升温至130℃,并维持加热12小时,以使CO₂被有效除去。得到的固体微球颗粒D50为30.7μm。

[0047] b) 制备固体催化剂组分

[0048] 在经过高纯氮气重复置换的500mL的反应釜中,加入甲苯70mL和四氯化钛30mL,降温至-5℃,取上述乙氧基镁固体微球颗粒10g和甲苯50mL配制成悬浮液,然后将配制好的悬浮液加入釜中,缓慢升温至110℃,在升温过程中加入邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP) 2.5mL,在110℃恒温2小时,然后将液体压滤干净。然后加入甲苯120mL和四氯化钛30mL的混合液升温至110℃搅拌处理1小时,如此处理3次,滤去液体,所得的固体用己烷150mL洗涤4次,滤去液体并干燥,即得固体催化剂组分。

[0049] c) 丙烯聚合

[0050] 在一个5L带有搅拌器的不锈钢高压釜中,用氮气置换后,在室温下氮气气流中引入三乙基铝的己烷溶液(三乙基铝的浓度为0.5mmol/mL) 5mL、环己基甲基二甲氧基硅烷(CHMMS)的己烷溶液(CHMMS的浓度为0.10mmol/mL) 1mL、无水己烷10mL和固体催化剂组分10mg。关闭高压釜,引入氢4.5L(标准状态下)和液体丙烯2.0L;在搅拌下10分钟内将温度升至70℃。在70℃下聚合反应1小时后,停搅拌,除去未聚合的丙烯单体,收集聚合物。

[0051] 实施例2

[0052] a) 制备乙氧基镁微球颗粒

[0053] 同实施例1。

[0054] b) 制备固体催化剂组分

[0055] 在经过高纯氮气重复置换的500mL的反应釜中,加入甲苯70mL和四氯化钛30mL,降温至-5℃,取上述烷氧基镁10g和甲苯50mL配制成悬浮液,然后将配制好的悬浮液加入釜中,缓慢升温至110℃,在升温过程中加入4-乙基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯2.5mL,在110℃恒温2小时,然后将液体压滤干净。然后加入甲苯120mL和四氯化钛30mL的混合液升温至110℃搅拌处理1小时,如此处理3次,滤去液体,所得的固体用己烷150mL洗涤4次,滤去液体并干燥,即得固体催化剂组分。

[0056] c) 丙烯聚合

[0057] 同实施例1。

[0058] 实施例3

[0059] a) 制备乙氧基镁微球颗粒

[0060] 同实施例1。

[0061] b) 制备固体催化剂组分

[0062] 在经过高纯氮气重复置换的500mL的反应釜中,加入甲苯70mL和四氯化钛30mL,降温至-5℃,取上述烷氧基镁10g和甲苯50mL配制成悬浮液,然后将配制好的悬浮液加入釜中,缓慢升温至110℃,在升温过程中加入邻苯二甲酸二异丁酯1.5mL和2-异丙基-2-异戊基-1,3-二甲氧基丙烷1.5mL,在110℃恒温2小时,然后将液体压滤干净。然后加入甲苯120mL和四氯化钛30mL的混合液升温至110℃搅拌处理1小时,如此处理3次,滤去液体,所得的固体用己烷150mL洗涤4次,滤去液体并干燥,即得固体催化剂组分。

[0063] c) 丙烯聚合

[0064] 同实施例1。

[0065] 对比例1

[0066] a) 制备乙氧基镁微球颗粒

[0067] 用氮气充分的置换带有搅拌器及回流冷凝器的1000mL反应器后,向反应器中加入无水乙醇(水含量小于200ppm) 80mL,加入碘0.6g,开搅拌后升温至回流温度,然后装入金属镁粉4g,以后每10分钟1次分三次装入乙醇40mL,镁粉4g,反应进行约1.5小时后再加入无水乙醇100mL,继续反应,直至反应完全即不再有氢气排出为止。然后进行洗涤、分离及干燥。得到的二烷氧基镁。

[0068] b) 制备固体催化剂组分

[0069] 除了用上述二烷氧基镁外,其它同实施例1。

[0070] c) 丙烯聚合

[0071] 同实施例1。

[0072] 表1

		实施例			对比例 1	
		1	2	3		
[0073]	催化剂性能	催化剂颗粒球形度 S	1	1	1	1.2
		催化剂颗粒 D ₅₀ (μm)	31.2	30.9	30.7	30.2
[0074]	丙烯聚合评价	聚合活性 ($\times 10^4\text{g PE/g cat}$)	4.19	6.73	7.21	4.28
		聚合粉料熔融指数 MI (g/10min)	20.5	26.7	30.5	20.5
		等规度 II (%)	97.7	97.6	98.1	97.5
		聚合粉料堆积密度 (g/mL)	0.42	0.42	0.43	0.4
		聚合粉料流动角 ($^\circ$)	14.3	15.1	14.2	21.2
		聚合物细粉含量 (≤ 80 目)	0.3	0.2	0.4	1

[0075] 由表1可知,由本发明得到固体聚丙烯催化剂组分具有良好的颗粒形态,用于丙烯聚合时树脂粉料具有良好的颗粒形态,较高的堆积密度,较低的细粉含量。