



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108017741 B

(45)授权公告日 2020.04.07

(21)申请号 201610944818.8

(22)申请日 2016.11.02

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108017741 A

(43)申请公布日 2018.05.11

(73)专利权人 中国石油化工股份有限公司
地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22号

专利权人 中国石油化工股份有限公司北京
化工研究院

(72)发明人 亢宇 张明森 吕新平 周俊岭
徐世媛 张志会

(74)专利代理机构 北京润平知识产权代理有限
公司 11283

代理人 王崇 李婉婉

(51)Int.Cl.

C08F 110/02(2006.01)

C08F 4/645(2006.01)

C08F 4/02(2006.01)

(56)对比文件

US 7691773 B2,2010.04.06,

CN 105175586 A,2015.12.23,

CN 105330768 A,2016.02.17,

审查员 陈曦

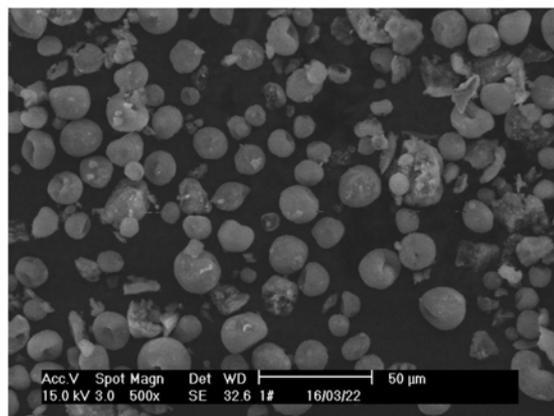
权利要求书2页 说明书13页 附图2页

(54)发明名称

一种乙烯聚合的方法和聚乙烯

(57)摘要

本发明涉及聚合反应领域,公开了一种乙烯聚合的方法,在聚合反应条件下,在催化剂存在下,使乙烯进行聚合反应,其中,所述催化剂含有球状介孔复合材料和负载在所述球状介孔复合材料上的镁盐和/或钛盐,其中,所述球状介孔复合材料含有具有一维空心球状孔道结构的介孔分子筛材料。该方法使用了一种介孔结构稳定的负载型催化剂,能够获得堆密度和熔融指数较低且不易破碎的聚乙烯产品。



1. 一种乙烯聚合的方法,该方法包括:在聚合反应条件下,在催化剂存在下,使乙烯进行聚合反应,其特征在于,所述催化剂含有球状介孔复合材料和负载在所述球状介孔复合材料上的镁盐和/或钛盐,其中,所述球状介孔复合材料含有具有一维空心球状孔道结构的介孔分子筛材料,所述球状介孔复合材料的平均粒径为21-29微米,比表面积为100-650平方米/克,孔体积为0.5-1.8毫升/克,孔径呈三峰分布,且三峰分别对应第一最可几孔径、第二最可几孔径和第三最可几孔径,且所述第一最可几孔径为1-10纳米,所述第二最可几孔径为20-50纳米,所述第三最可几孔径为55-65纳米;

其中,所述球状介孔复合材料是由包括以下步骤的方法制备得到的:

(1) 提供具有一维空心球状孔道结构的介孔分子筛材料或者制备具有一维空心球状孔道结构的介孔分子筛材料的滤饼,作为组分a;

(2) 提供硅胶或者制备硅胶的滤饼,作为组分b;

(3) 将所述组分a和所述组分b进行混合和第一球磨,将得到的第一球磨浆料与水混合制浆,然后进行第二球磨并得到第二球磨浆料,将第二球磨浆料进行喷雾干燥后采用旋风分离技术进行筛选。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中,以所述催化剂的总重量为基准,所述球状介孔复合材料的含量为90-99重量%,所述镁盐和钛盐分别以镁元素和钛元素计的含量之和为1-10重量%。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述催化剂的制备方法包括,在惰性气体存在下,将球状介孔复合材料与含有镁盐和/或钛盐的母液接触。

4. 根据权利要求3所述的方法,其中,所述接触的条件包括:温度为25-100℃,时间为0.1-5h。

5. 根据权利要求1-4中任意一项所述的方法,其中,在步骤(3)中,相对于100重量份的所述组分a的用量,所述组分b的用量为1-200重量份。

6. 根据权利要求5所述的方法,其中,在步骤(3)中,相对于100重量份的所述组分a的用量,所述组分b的用量为20-180重量份。

7. 根据权利要求5所述的方法,其中,在步骤(3)中,相对于100重量份的所述组分a的用量,所述组分b的用量为50-150重量份。

8. 根据权利要求1-4中任意一项所述的方法,其中,在步骤(1)中,制备具有一维空心球状孔道结构的介孔分子筛材料的滤饼的过程包括:将模板剂、硅源、乙醇、三甲基戊烷和酸剂进行第一混合接触,并将得到的混合物进行晶化和过滤。

9. 根据权利要求8所述的方法,其中,所述模板剂为三嵌段共聚物聚乙二醇-聚丙三醇-聚乙二醇;所述硅源为四甲氧基硅烷;所述酸剂为pH值为1-6的乙酸和乙酸钠缓冲溶液。

10. 根据权利要求8所述的方法,其中,模板剂、乙醇、三甲基戊烷和硅源的摩尔比为1:100-500:200-500:50-200。

11. 根据权利要求10所述的方法,其中,模板剂、乙醇、三甲基戊烷和硅源的摩尔比为1:180-400:250-400:70-150。

12. 根据权利要求8所述的方法,其中,所述第一混合接触的条件包括:温度为10-60℃,时间为10-72小时,pH值为1-7;所述晶化的条件包括:温度为30-150℃,时间为10-72小时。

13. 根据权利要求1-4中任意一项所述的方法,其中,在步骤(2)中,制备硅胶的滤饼的

过程包括:将水玻璃、多元醇和无机酸进行第二混合接触,并将得到的混合物进行过滤。

14. 根据权利要求13所述的方法,其中,所述第二混合接触的条件包括:温度为10-60℃,时间为1-5小时,pH值为2-4。

15. 根据权利要求14所述的方法,其中,所述水玻璃、无机酸和多元醇的重量比为1-8:0.1-5:1;所述无机酸为硫酸、硝酸和盐酸中的一种或多种;所述多元醇为丙三醇和/或乙二醇。

16. 根据权利要求1-4中任意一项所述的方法,其中,在步骤(3)中,所述第一球磨和所述第二球磨的条件相同或不同,所述第一球磨和所述第二球磨的条件各自独立地包括:磨球的转速为200-800r/min,球磨罐内的温度为15-100℃,球磨的时间为0.1-100小时。

17. 根据权利要求16所述的方法,其中,第一球磨浆料与水的用量的重量比为1:0.1-5,第一球磨浆料与水混合制浆的温度为25-60℃。

18. 根据权利要求16所述的方法,其中,所述喷雾干燥的条件包括:温度为150-600℃,转速为10000-15000r/min。

19. 根据权利要求1-4中任意一项所述的方法,其中,将第二球磨浆料进行喷雾干燥后采用旋风分离技术进行筛选的步骤包括:将所述第二球磨浆料进行喷雾干燥,将排出的含有粉粒的气体进行旋风分离以收集所述粉粒。

20. 根据权利要求19所述的方法,其中,所述组分a为具有一维空心球状孔道结构的介孔分子筛材料的滤饼,所述组分b为硅胶的滤饼;所述方法还包括:在步骤(3)的喷雾干燥过程之后,从通过旋风分离收集的粉粒中脱除模板剂。

21. 根据权利要求20所述的方法,其中,所述脱除模板剂的条件包括:温度为90-600℃,时间为10-80小时。

22. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述聚合反应在惰性气体存在下进行,所述聚合反应的条件包括:温度为10-100℃,时间为0.5-5h,压力为0.1-2MPa。

23. 由权利要求1-22中任意一项所述的方法制备得到的聚乙烯。

一种乙烯聚合的方法和聚乙烯

技术领域

[0001] 本发明涉及聚合反应领域,具体地,涉及一种乙烯聚合的方法和由该方法制备得到的聚乙烯。

背景技术

[0002] 自从1992年Mobile公司合成孔道高度有序的规整介孔材料,由于其具有高的比表面、规整的孔道结构以及窄的孔径分布,使得介孔材料在催化、分离、医药等领域的应用得到了很大的关注。1998年赵东元等人合成出一种新型材料-介孔材料SBA-15,该材料具有高度有序的孔径(6-30nm)、大的孔体积($1.0\text{cm}^3/\text{g}$)、较厚的孔壁(4-6nm)、保持的高机械强度以及良好的催化吸附性能(见D.Y.Zhao, J.L.Feng, Q.S.Huo, et al Science 279(1998) 548-550)。CN1341553A公开了一种介孔分子筛载体材料的制备方法,该方法制得的介孔材料作为多相反应催化剂载体,容易实现催化剂与产物的分离。

[0003] 然而常规的有序介孔材料SBA-15微观形貌为棒状,其本身流动性较差,其大的比表面积和高的孔容致使其具有较强的吸水、吸潮能力,这进一步加剧了有序介孔材料的团聚,限制了有序介孔材料的存储、输运、后加工及应用。

[0004] 聚乙烯催化剂的开发应用是继传统的Ziegler-Natta催化剂之后,烯烃聚合催化剂领域的又一重大突破,这使得聚乙烯催化剂的研究进入到了一个迅猛发展的阶段。由于均相聚乙烯催化剂到达高活性所需的催化剂用量大、生产成本低,并且得到的聚合物无粒形,无法在应用广泛的淤浆法或气相法聚合工艺上使用。克服上述问题的有效办法就是把可溶性聚乙烯催化剂进行负载化处理。目前,有关聚乙烯催化剂负载化研究报道非常多。为深入研究新的载体/催化剂/助催化剂体系,有必要研究不同的载体,以推动载体催化剂和聚烯烃工业的进一步发展。

[0005] 目前文献上报道的负载聚乙烯催化剂的介孔材料为MCM-41,以MAO处理后再负载聚乙烯催化剂的MCM-41进行乙烯聚合后催化活性为 $10^6\text{gPE}/(\text{mol Zr h})$ 。介孔材料MCM-41负载催化剂后进行乙烯聚合活性较低的原因主要是MCM-41的孔壁结构热稳定性和水热稳定性较差,在负载过程孔壁就有部分坍塌,影响了负载效果,以至于影响了催化活性。

[0006] 因此,有必要寻求一种介孔结构稳定的介孔材料,负载活性组分后依旧可以保持有序的介孔结构且具有较高的催化活性的负载型催化剂,改善聚乙烯产品的性能。

发明内容

[0007] 本发明的目的是克服现有技术的缺陷,提供一种乙烯聚合的方法和聚乙烯,该方法使用了一种介孔结构稳定的负载型催化剂,能够获得堆密度和熔融指数较低且不易破碎的聚乙烯产品。

[0008] 为了实现上述发明目的,本发明提供了一种乙烯聚合的方法,在聚合反应条件下,在催化剂存在下,使乙烯进行聚合反应,其中,所述催化剂含有球状介孔复合材料和负载在所述球状介孔复合材料上的镁盐和/或钛盐,其中,所述球状介孔复合材料含有具有一维空

心球状孔道结构的介孔分子筛材料,所述球状介孔复合材料的平均粒径为21-29微米,比表面积为100-650平方米/克,孔体积为0.5-1.8毫升/克,孔径呈三峰分布,且三峰分别对应第一最可几孔径、第二最可几孔径和第三最可几孔径,且所述第一最可几孔径为1-10纳米,所述第二最可几孔径为20-50纳米,所述第三最可几孔径为55-65纳米。

[0009] 本发明还提供了由上述方法制备得到的聚乙烯。

[0010] 本发明采用了二次球磨技术和喷雾干燥技术中的旋风分离技术,二次球磨技术使得到的浆料更加细腻,在进行喷雾干燥后得到的球形粒子结构稳定,作为催化剂载体可以反复利用,强度高不易破碎,并且本发明的球状介孔复合材料的制备不需要使用粘结剂,这样就可以避免在高温脱除粘结剂的过程中样品的结构受到破坏。采用旋风分离技术,得到的球状介孔复合材料的粒径小、粒径分布均匀且粒径分布曲线窄,可以避免在使用过程中有序介孔材料的团聚,改善其流动性,给有序介孔材料的存储、输运、后加工以及应用带来方便。

[0011] 另外,本发明提供的球状介孔复合材料的介孔结构稳定,在负载活性组分后仍然能够保持有序的介孔结构,将由其制备得到的负载型催化剂流动性好。将该负载型催化剂用于乙烯聚合反应时,可以获得堆密度和熔融指数较低且不易破碎的聚乙烯产品,具体地,制备的聚乙烯产品的堆密度为0.5g/mL以下,熔融指数为0.5g/10min以下,碎粉率小于3重量%。

[0012] 本发明的其它特征和优点将在随后的具体实施方式部分予以详细说明。

附图说明

[0013] 附图是用来提供对本发明的进一步理解,并且构成说明书的一部分,与下面的具体实施方式一起用于解释本发明,但并不构成对本发明的限制。在附图中:

[0014] 图1是实施例1中的球状介孔复合材料的X-射线衍射图(XRD谱图),横坐标为 2θ ,纵坐标为强度;

[0015] 图2是实施例1中的球状介孔复合材料微观形貌的扫描电镜图(SEM);

[0016] 图3是实施例1中的球状介孔复合材料的粒度分布曲线;

[0017] 图4是实施例1中的球状介孔复合材料的孔径分布图。

具体实施方式

[0018] 以下对本发明的具体实施方式进行详细说明。应当理解的是,此处所描述的具体实施方式仅用于说明和解释本发明,并不用于限制本发明。

[0019] 在本文中所披露的范围的端点和任何值都不限于该精确的范围或值,这些范围或值应当理解为包含接近这些范围或值的值。对于数值范围来说,各个范围的端点值之间、各个范围的端点值和单独的点值之间,以及单独的点值之间可以彼此组合而得到一个或多个新的数值范围,这些数值范围应被视为在本文中具体公开。

[0020] 本发明提供了一种乙烯聚合的方法,该方法包括:在聚合反应条件下,在催化剂存在下,使乙烯进行聚合反应,其中,所述催化剂含有球状介孔复合材料和负载在所述球状介孔复合材料上的镁盐和/或钛盐,其中,所述球状介孔复合材料含有具有一维空心球状孔道结构的介孔分子筛材料,所述球状介孔复合材料的平均粒径为21-29微米,比表面积为100-

650平方米/克,孔体积为0.5-1.8毫升/克,孔径呈三峰分布,且三峰分别对应第一最可几孔径、第二最可几孔径和第三最可几孔径,且所述第一最可几孔径为1-10纳米,所述第二最可几孔径为20-50纳米,所述第三最可几孔径为55-65纳米。

[0021] 根据本发明的一种优选的实施方式,所述球状介孔复合材料的平均粒径为22-28微米,比表面积为250-350平方米/克,孔体积为1-1.5毫升/克,孔径呈三峰分布,且三峰分别对应第一最可几孔径2-9纳米、第二最可几孔径30-50纳米和第三最可几孔径56-64纳米。

[0022] 根据本发明的一种更优选的实施方式,所述球状介孔复合材料的平均粒径为23-27微米,比表面积为275-300平方米/克,孔体积为1.1-1.4毫升/克,孔径呈三峰分布,且三峰分别对应第一最可几孔径3-7纳米、第二最可几孔径35-45纳米和第三最可几孔径57-63纳米。

[0023] 在本发明中,所述球状介孔复合材料的平均粒径采用激光粒度分布仪测得,比表面积、孔体积和最可几孔径根据氮气吸附法测得,所述球状介孔复合材料的表面形貌通过扫描电镜仪(SEM)测得。在本发明中,所述平均粒径即为平均颗粒直径。

[0024] 根据本发明,在所述催化剂中,所述球状介孔复合材料和负载在所述球状介孔复合材料上的镁盐和/或钛盐的含量没有特别的限定,可以根据本领域常规的负载型催化剂进行确定。例如,以所述催化剂的总重量为基准,所述球状介孔复合材料的含量可以为90-99重量%,所述镁盐和钛盐分别以镁元素和钛元素计的含量之和可以为1-10重量%。优选地,所述球状介孔复合材料的含量为90.5-98.5重量%,所述镁盐和钛盐分别以镁元素和钛元素计的含量之和可以为1.5-9.5重量%。更优选地,所述球状介孔复合材料的含量为91-96重量%,所述镁盐和钛盐分别以镁元素和钛元素计的含量之和为4-9重量%。

[0025] 在本发明中,所述镁盐和钛盐的种类没有特别的限定,可以为本领域的常规选择。例如,所述镁盐可以为氯化镁、硫酸镁、硝酸镁和溴化镁中的一种或多种,优选为氯化镁;所述钛盐可以为四氯化钛和/或三氯化钛。

[0026] 在本发明中,所述催化剂组分中各元素的含量可以采用X射线荧光光谱分析法测得。

[0027] 在本发明中,所述催化剂可以根据本领域常规使用的各种方法制备,只要在所述球状介孔复合材料上负载镁盐和/或钛盐即可。

[0028] 在优选的情况下,所述催化剂的制备方法可以包括:在惰性气体存在下,将球状介孔复合材料与含有镁盐和/或钛盐的母液接触。

[0029] 优选地,所述接触的条件包括:温度为25-100℃,优选为40-60℃;时间为0.1-5h,优选为1-3h。

[0030] 所述含有镁盐和/或钛盐的母液可以为含有镁盐和/或钛盐的有机溶剂,所述有机溶剂可以为异丙醇和四氢呋喃,且四氢呋喃和异丙醇的体积比可以为1:1-3,优选为1:1-1.5。

[0031] 在所述催化剂的制备过程中,所述镁盐和/或所述钛盐的用量优选为相对于球状介孔复合材料过量。更优选地,所述镁盐、所述钛盐与所述球状介孔复合材料的用量使得制备得到的负载型催化剂中,以所述催化剂的总重量为基准,所述镁盐和钛盐分别以镁元素和钛元素计的含量之和可以为1-10重量%,所述球状介孔复合材料的含量可以为90-99重量%。优选地,所述镁盐和钛盐分别以镁元素和钛元素计的含量之和为1.5-9.5重量%,所

述球状介孔复合材料的含量为90.5-98.5重量%。更优选地,所述镁盐和钛盐分别以镁元素和钛元素计的含量之和为4-9重量%,所述球状介孔复合材料的含量为91-96重量%。

[0032] 在本发明的一种优选的实施方式中,所述镁盐和钛盐的用量重量比可以为1:0.1-2,优选为1:0.5-2。

[0033] 在本发明中,所述催化剂的制备方法还包括:在球状介孔复合材料与含有镁盐和/或钛盐的母液接触之后,将负载有镁盐和/或钛盐的复合材料进行过滤和干燥。所述干燥的条件没有特别的限制,可以为本领域的常规的干燥方式和条件。优选所述催化剂的制备还包括在过滤之后且在干燥之前的洗涤过程,和/或在干燥之后的研磨过程。本领域技术人员可以根据实践情况对所述洗涤和研磨的条件进行选择,在此不再赘述。

[0034] 在本发明中,所述惰性气体为不与原料和产物发生反应的气体,例如可以为本领域常规的氮气或元素周期表中第零族元素气体中的至少一种,优选为氮气。

[0035] 在本发明中,所述球状介孔复合材料不含有粘结剂如聚乙烯醇或聚乙二醇等。

[0036] 在本发明中,所述球状介孔复合材料还可以含有通过硅胶引入的二氧化硅。“通过硅胶引入的二氧化硅”是指在所述球状介孔复合材料的制备过程中,由硅胶作为制备原料带入最终制备的球状介孔复合材料中的二氧化硅组分。在所述球状介孔复合材料中,相对于100重量份的所述具有一维空心球状孔道结构的介孔分子筛材料,所述通过硅胶引入的二氧化硅的含量可以为1-200重量份,优选为20-180重量份,更优选为50-150重量份。

[0037] 根据本发明,所述球状介孔复合材料可以由包括以下步骤的方法制备得到的:

[0038] (1) 提供具有一维空心球状孔道结构的介孔分子筛材料或者制备具有一维空心球状孔道结构的介孔分子筛材料的滤饼,作为组分a;

[0039] (2) 提供硅胶或者制备硅胶的滤饼,作为组分b;

[0040] (3) 将所述组分a和所述组分b进行混合和第一球磨,将得到的第一球磨浆料与水混合制浆,然后进行第二球磨并得到第二球磨浆料,将第二球磨浆料进行喷雾干燥后采用旋风分离技术进行筛选;

[0041] 其中,上述步骤使得所述球状介孔复合材料的平均粒径为21-29微米,比表面积为100-650平方米/克,孔体积为0.5-1.8毫升/克,孔径呈三峰分布,且三峰分别对应第一最可几孔径、第二最可几孔径和第三最可几孔径,且所述第一最可几孔径为1-10纳米,所述第二最可几孔径为20-50纳米,所述第三最可几孔径为55-65纳米。

[0042] 根据本发明的一种优选的实施方式,所述球状介孔复合材料的平均粒径为22-28微米,比表面积为250-350平方米/克,孔体积为1-1.5毫升/克,孔径呈三峰分布,且三峰分别对应第一最可几孔径2-9纳米、第二最可几孔径30-50纳米和第三最可几孔径56-64纳米。

[0043] 根据本发明的一种更优选的实施方式,所述球状介孔复合材料的平均粒径为23-27微米,比表面积为275-300平方米/克,孔体积为1.1-1.4毫升/克,孔径呈三峰分布,且三峰分别对应第一最可几孔径3-7纳米、第二最可几孔径35-45纳米和第三最可几孔径57-63纳米。

[0044] 在本发明中,通过将球状介孔复合材料的颗粒尺寸控制在上述范围内,可以确保所述球状介孔复合材料不易发生团聚,并且将其用作载体制成的负载型催化剂可以提高乙烯聚合反应过程中的反应原料转化率。

[0045] 在上述球状介孔复合材料的制备过程中,主要通过控制介孔材料滤饼(组分a)的

组成,将所述球状介孔复合材料的孔径分布控制为三峰分布,而主要通过控制成型方法(即,先将所述组分a和所述组分b进行混合和第一球磨,将得到的第一球磨浆料与水混合制浆,然后进行第二球磨并得到第二球磨浆料,将第二球磨浆料进行喷雾干燥)将所述球状介孔复合材料的微观形貌控制为球形。

[0046] 根据本发明,在步骤(1)中,制备具有一维空心球状孔道结构的介孔分子筛材料的滤饼的过程可以包括:将模板剂、硅源、乙醇、三甲基戊烷和酸剂进行第一混合接触,并将得到的混合物进行晶化和过滤。所述第一混合接触的顺序没有特别的限定,可以先将模板剂、硅源、乙醇、三甲基戊烷和酸剂同时进行混合,也可以将任意两种或三种混合,再加入其他组分混合均匀。根据本发明的一种优选的实施方式,先将模板剂、乙醇和酸剂混合均匀,然后加入三甲基戊烷混合均匀,然后再加入硅源(优选四甲氧基硅烷)混合均匀。

[0047] 在本发明中,所述模板剂、乙醇、三甲基戊烷和硅源的用量可以在较大范围内变动,例如,模板剂、乙醇、三甲基戊烷和硅源的摩尔比可以为1:100-500:200-500:50-200,更优选为1:180-400:250-400:70-150。

[0048] 在本发明中,所述模板剂可以为本领域常规的各种模板剂,只要能够使得到的球状介孔复合材料的孔结构符合要求即可。例如,所述模板剂可以为三嵌段共聚物聚氧乙烯-聚氧丙烯-聚氧乙烯。其中,该模板剂可以通过商购得到(例如,可以购自Aldrich公司,商品名为P123,分子式为 $E_{020}P_{070}E_{020}$,分子量 M_n 为5800),也可以通过现有的各种方法制备得到。当所述模板剂为聚氧乙烯-聚氧丙烯-聚氧乙烯时,所述模板剂的摩尔数根据聚氧乙烯-聚氧丙烯-聚氧乙烯的数均分子量计算得到。

[0049] 在本发明中,所述硅源可以为本领域常规使用的各种硅源。例如,所述硅源可以为正硅酸乙酯、正硅酸甲酯(又名四甲氧基硅烷)、正硅酸丙酯、正硅酸钠和硅溶胶中的至少一种,优选为四甲氧基硅烷。

[0050] 在本发明中,所述酸剂可以为本领域常规使用的各种酸性水溶液,优选地,所述酸剂为pH值为1-6的乙酸和乙酸钠缓冲溶液。所述酸剂的用量没有特别的限定,可以在较大范围内变动,优选使得第一混合接触的pH值为1-7即可。

[0051] 本发明对所述第一混合接触的条件没有特别的限定,例如,所述第一混合接触的条件通常包括:温度可以为10-60°C,优选为10-20°C;时间可以为10-72小时,优选为10-30小时;pH值可以为1-7,优选为3-6。为了更有利于各物质间的均匀混合,根据本发明一种优选的实施方式,所述第一混合接触在搅拌条件下进行。

[0052] 在本发明中,所述晶化的条件包括:温度可以为30-150°C,优选为40-80°C;时间可以为10-72小时,优选为20-30小时。根据一种优选的实施方式,所述晶化通过水热晶化法来实施。

[0053] 在步骤(1)中,在上述制备具有一维空心球状孔道结构的介孔分子筛材料的滤饼的过程中,通过过滤以获得滤饼的过程可以包括:在过滤之后,用去离子水反复洗涤(洗涤次数可以为2-10),然后进行抽滤。

[0054] 在步骤(1)中,“提供具有一维空心球状孔道结构的介孔分子筛材料”可以是直接称取或选取具有一维空心球状孔道结构的介孔分子筛材料的产品,也可以是制备具有一维空心球状孔道结构的介孔分子筛材料。所述具有一维空心球状孔道结构的介孔分子筛材料的制备方法可以根据常规的方法实施,例如,其制备方法可以包括:根据上述方法制备具有

一维空心球状孔道结构的介孔分子筛材料的滤饼,然后将所得滤饼干燥。

[0055] 根据本发明,在步骤(2)中,制备硅胶的滤饼的过程可以包括:将水玻璃、多元醇和无机酸进行第二混合接触,并将得到的混合物进行过滤。

[0056] 在本发明中,所述第二混合接触的条件没有特别的限定,可以根据制备硅胶的常规工艺适当地确定。例如,所述第二混合接触的条件包括:温度可以为10-60℃,优选为20-40℃;时间可以为1-5小时,优选为1-3小时;pH值为2-4。为了更有利于各物质间的均匀混合,所述第二混合接触的过程优选在搅拌条件下进行。

[0057] 在本发明中,所述水玻璃、无机酸和多元醇的用量可以在较大范围内变动。例如,所述水玻璃、无机酸和多元醇的重量比可以为1-8:0.1-5:1,优选为3-6:0.5-4:1,更优选为3-6:1-3:1。

[0058] 在本发明中,所述水玻璃为硅酸钠的水溶液,其浓度可以为3-20重量%,优选为10-20重量%。所述无机酸可以为本领域常规使用的各种无机酸,例如可以为硫酸、硝酸和盐酸中的一种或多种。所述无机酸可以以纯态的形式使用,也可以以其水溶液的形式使用,优选以3-20重量%的水溶液形式使用。所述无机酸的用量优选使得水玻璃与无机酸的接触反应体系的pH值为2-4。

[0059] 在本发明中,所述多元醇的种类没有特别的限定,例如可以为丙三醇和/或乙二醇,优选为丙三醇。

[0060] 根据本发明,在步骤(2)中,“提供硅胶”可以是直接称取或选取硅胶产品,也可以是制备硅胶。制备硅胶的方法可以根据常规的方法实施,例如可以包括:根据上述方法制备硅胶的滤饼,然后将所得滤饼干燥。

[0061] 在上述制备硅胶的滤饼的过程中,通过过滤以获得滤饼的过程可以包括:在过滤之后,洗涤至钠离子的含量为0.2重量%以下,优选为0.01-0.03重量%,然后进行抽滤。洗涤的方式为本领域的常规选择,可以为水洗和/或醇洗,具体条件为本领域技术人员所熟知,在此不再赘述。

[0062] 根据本发明,在步骤(3)中,所述组分a和组分b的用量可以在较大范围内变动。例如,相对于100重量份的所述组分a的用量,所述组分b的用量可以为1-200重量份,优选为20-180重量份,更优选为50-150重量份。

[0063] 本发明为了提高所述球状介孔复合材料的强度,进而提高所制备的聚乙烯产品的性能,利用对浆料的二次球磨法来实现。

[0064] 根据本发明,在步骤(3)中,所述第一球磨和第二球磨可以在球磨机中进行,所述球磨机中球磨罐的内壁优选为玛瑙内衬,球磨机中的磨球的直径可以为2-3mm;磨球的数量可以根据球磨罐的大小进行合理地选择,对于大小为50-150mL的球磨罐,通常可以使用1个磨球;所述磨球的材质可以是玛瑙、聚四氟乙烯等,优选为玛瑙。所述第一球磨和第二球磨的条件可以相同或不同,所述第一球磨和第二球磨的条件各自独立地包括:磨球的转速可以为200-800r/min,球磨罐内的温度可以为15-100℃,球磨的时间可以为0.1-100h;优选地,磨球的转速为300-500r/min,球磨罐内的温度为25-50℃,球磨的时间为5-20h。

[0065] 根据本发明,在步骤(3)中,将得到的第一球磨浆料与水混合制浆的温度可以为25-60℃,所述第一球磨浆料与水的用量的重量比可以为1:0.1-5,优选为1:0.5-3.5。

[0066] 根据本发明,在步骤(3)中,所述喷雾干燥可以根据常规的方式实施,可以选自压

力喷雾干燥法、离心喷雾干燥法和气流式喷雾干燥法中的至少一种。根据本发明一种优选的实施方式,所述喷雾干燥采用离心喷雾干燥法。所述喷雾干燥可以在雾化器中进行。所述喷雾干燥的条件可以包括:温度为150-600℃,转速为10000-15000r/min;优选情况下,所述喷雾干燥的条件包括:温度为150-250℃,旋转的转速为11000-13000r/min。

[0067] 根据本发明,将第二球磨浆料进行喷雾干燥后采用旋风分离技术进行筛选的步骤包括:将所述第二球磨浆料进行喷雾干燥,将排出的含有粉粒的气体进行旋风分离以收集所述粉粒。具体地,采用旋风分离技术分离排出气体中所含的粉粒,回收的粉粒落入集粉筒,废气由分离器出口至离心风机,旋风分离器下部安装有蝶阀,工作时打开蝶阀,得到的样品具有分布均匀的粒径。

[0068] 根据本发明,在步骤(3)中,当所述组分a为具有一维空心球状孔道结构的介孔分子筛材料的滤饼,所述组分b为硅胶的滤饼时,也即当步骤(1)为制备具有一维空心球状孔道结构的介孔分子筛材料的滤饼的过程,步骤(2)为制备硅胶的滤饼的过程时,所述球状介孔复合材料的制备方法还可以包括:在步骤(3)的喷雾干燥过程之后,从通过旋风分离收集的粉粒中脱除模板剂。所述脱除模板剂的条件包括:温度可以为90-600℃,优选为300-600℃;时间可以为10-80小时,优选为10-24h。

[0069] 根据本发明,所述聚合反应的条件可以为本领域常规的条件。例如,所述聚合反应在惰性气体存在下进行,所述聚合反应的条件包括:温度可以为10-100℃,时间可以为0.5-5h,压力可以为0.1-2MPa;优选地,温度为20-95℃,时间为1-4h,压力为0.5-1.5MPa;进一步优选地,温度为70-85℃,时间为1-2h,压力为1-1.5MPa。

[0070] 本发明所述压力指的是表压。

[0071] 在本发明中,所述聚合反应可以在溶剂存在下进行,对所述聚合反应中所使用的溶剂没有特别地限定,例如,可以为己烷。

[0072] 根据本发明,在优选的情况下,乙烯聚合的方法包括:在聚合反应条件下,在催化剂和助剂存在下,使乙烯进行聚合反应;优选地,所述助剂为烷基铝化合物。

[0073] 在本发明中,所述烷基铝化合物的结构如式I所示:

[0074] $AlR_nX^5_{(3-n)}$ 式I

[0075] 式I中,R可以各自为C₁-C₅的烷基;X⁵可以各自为卤素基团中的一种,优选为-Cl;n为0、1、2或3。

[0076] 优选地,所述C₁-C₅的烷基可以为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、叔戊基和新戊基中的一种或多种。

[0077] 在本发明中,所述烷基铝化合物的具体实例包括但不限于:三甲基铝、二甲基氯化铝、三乙基铝、二乙基氯化铝、三正丙基铝、二正丙基氯化铝、三正丁基铝、三仲丁基铝、三叔丁基铝、二正丁基氯化铝和二异丁基氯化铝。最优选地,所述烷基铝化合物为三乙基铝。

[0078] 在本发明中,所述烷基铝化合物的用量也可以为本领域常规的选择,一般地,所述烷基铝化合物与所述催化剂用量的质量比可以为1:0.1-10;优选情况下,所述烷基铝化合物与所述催化剂用量的质量比为1:0.2-8;更优选为1:0.4-4。

[0079] 在本发明中,所述乙烯聚合的方法还可以包括,在聚合反应结束后,对最终的反应混合物进行抽滤分离,从而制得聚乙烯颗粒粉料。

[0080] 本发明还提供了由上述方法制备得到的聚乙烯。

[0081] 以下将通过实施例对本发明进行详细描述。

[0082] 在以下实施例和对比例中,聚氧乙烯-聚氧丙烯-聚氧乙炔购自Fuka公司,商品名为Synperonic F108,分子式为PEO₁₃₂-PPO₅₀-PEO₁₃₂,平均分子量M_n=14600。

[0083] 以下实施例和对比例中,X射线衍射分析在购自德国Bruker AXS公司的型号为D8Advance的X射线衍射仪上进行;扫描电镜分析在购自美国FEI公司的型号为XL-30的扫描电子显微镜上进行;孔结构参数分析在购自美国康塔公司的型号为Autosorb-1的氮气吸脱附仪上进行,其中,进行测试之前,将样品在200℃脱气4小时;X射线荧光分析在荷兰公司的型号为Axios-Advanced的X射线荧光分析仪上进行;粒度分布曲线由马尔文激光粒度仪测得。

[0084] 聚烯烃粉料的堆密度采用GB/T 1636-2008规定的方法进行测定。

[0085] 聚合物熔融指数:根据ASTM D1238-99测定。

[0086] 聚乙烯颗粒粉料的碎粉率:通过800目筛网筛分测定,具体地,将所述聚乙烯颗粒粉料通过800目筛,碎粉率为透过800目筛的聚乙烯颗粒粉料的重量与进行测试的聚乙烯颗粒粉料的重量的百分比。

[0087] 实施例1

[0088] 本实施例用于说明本发明的乙烯聚合方法和得到的聚乙烯

[0089] (1) 制备球状介孔复合材料

[0090] 将1g (0.00017mol) 模板剂P123和1.69g (0.037mol) 乙醇加入到28mL的pH=4.4的乙酸和乙酸钠缓冲溶液中,15℃下搅拌至模板剂完全溶解,将6g (0.05mol) 三甲基戊烷加入到上述溶液中,15℃下搅拌8h后,再将2.13g (0.014mol) 四甲氧基硅烷加入到上述溶液中,15℃下搅拌20h后,将溶液转移到玛瑙内衬的反应釜中,60℃烘箱晶化24h后,接着进行过滤并用去离子水洗涤4次,然后抽滤得到具有一维空心球状孔道结构的介孔分子筛材料的滤饼A1。

[0091] 将浓度为15重量%的水玻璃和浓度为12重量%的硫酸溶液和丙三醇以重量比为4:1:1进行混合并在40℃下接触反应1小时,接着用浓度为98重量%的硫酸调整pH值至3,然后对得到的反应物料进行抽滤,并用蒸馏水洗涤至钠离子含量为0.02重量%,得到硅胶的滤饼B1。

[0092] 将上述制备的20g滤饼A1和10g滤饼B1一起放入100mL的球磨罐中,其中,球磨罐的材质为玛瑙,磨球材质为玛瑙,磨球的直径为3mm,数量为1个,转速为400r/min。封闭球磨罐,在球磨罐内进行第一球磨,温度为25℃,时间为5小时。将得到的第一球磨浆料与15g水在25℃下混合制浆,然后进行第二球磨,温度为25℃,时间为5小时。将得到的第二球磨浆料在200℃下于转速为12000r/min下喷雾干燥,然后采用旋风分离技术进行筛选,将筛选得到的产物在马弗炉中于600℃下煅烧10h,脱除P123(模板剂),得到球状介孔复合材料C1。

[0093] 用XRD、扫描电镜和氮气吸附仪对球状介孔复合材料C1进行表征。

[0094] 图1是X-射线衍射图谱,由图可知,球状介孔复合材料C1具有介孔材料所特有的一维空心球状孔道结构。

[0095] 图2是球状介孔复合材料C1的微观形貌SEM图,从图中可以看出,球状介孔复合材料C1的微观形貌为粒径为21-29μm的微球,且其分散性能良好。

[0096] 图3是球状介孔复合材料C1的粒度分布曲线,从图中可以看出,球状介孔复合材料

C1具有均匀的粒度分布。

[0097] 图4是球状介孔复合材料C1的孔径分布图,从图中可以看出,球状介孔复合材料C1具有三孔结构分布,且孔道均匀。

[0098] 球状介孔复合材料C1的孔结构参数如下表1所示。

[0099] 表1

[0100]	样品	比表面积 (m ² /g)	孔体积 (mL/g)	最可几孔径* (nm)	平均粒径 (μm)
	C1	300	1.1	6, 40, 60	25

[0101] *:第一最可几孔径、第二最可几孔径和第三最可几孔径用逗号隔开:按照由左至右的顺序依次是第一最可几孔径、第二最可几孔径和第三最可几孔径。

[0102] (2) 制备催化剂

[0103] 将0.1g氯化镁和0.1g四氯化钛溶解于10mL的四氢呋喃和异丙醇的复合溶剂中(四氢呋喃与异丙醇的体积比为1:1.2),形成催化剂母液。在45℃下将1g球状介孔复合材料C1加入到母液中浸渍1h,然后过滤,并用正己烷进行洗涤4次,在75℃干燥,并进行研磨,得到催化剂D1。

[0104] 通过X射线荧光分析得出,在本实施例所得到的催化剂D1中,以元素计,镁元素的含量为4重量%,钛元素的含量为1.0重量%。

[0105] (3) 乙烯聚合

[0106] 在2L的不锈钢高压聚合釜中,用氮气和乙烯各置换三次,然后加入200mL己烷,将釜温升至80℃,再加入800mL己烷,随着己烷的加入,加入2mL的浓度为1mol/L的三乙基铝(TEA)的己烷溶液,接着加入0.5g的催化剂组分D1,通入乙烯气体,将压力升至1.0MPa并维持为1.0MPa,在70℃反应1小时后抽滤分离,得到聚乙烯颗粒粉料。所得聚乙烯颗粒粉料的堆密度(BD)、熔融指数MI_{2.16}、碎粉率以及催化剂的效率列于表8中。

[0107] 实施例2

[0108] 本实施例用于说明本发明的乙烯聚合方法和得到的聚乙烯

[0109] (1) 制备球状介孔复合材料

[0110] 将1g(0.00017mol)模板剂P123和1.4g(0.03mol)乙醇加入到28mL的pH=4.4的乙酸和乙酸钠缓冲溶液中,10℃下搅拌至模板剂完全溶解,将4.56g(0.04mol)三甲基戊烷加入到上述溶液中,10℃下搅拌8h后,再将1.83g(0.012mol)四甲氧基硅烷加入到上述溶液中,10℃下搅拌30h后,将溶液转移到玛瑙内衬的反应釜中,80℃烘箱晶化20h后,接着进行过滤并用去离子水洗涤6次,然后抽滤得到具有一维空心球状孔道结构的介孔分子筛材料的滤饼A2。

[0111] 将浓度为20重量%的水玻璃和浓度为12重量%的硫酸溶液和丙三醇以重量比为3:2:1进行混合并在20℃下接触反应3h,接着用浓度为98重量%的硫酸调整pH值至4,然后对得到的反应物料进行抽滤,并用蒸馏水洗涤至钠离子含量为0.02重量%,得到硅胶的滤饼B2。

[0112] 将上述制备的10g滤饼A2和15g滤饼B2一起放入100mL的球磨罐中,其中,球磨罐的材质为玛瑙,磨球材质为玛瑙,磨球的直径为3mm,数量为1个,转速为500r/min。封闭球磨

罐,在球磨罐内进行第一球磨,温度为35℃,时间为20小时。将得到的第一球磨浆料与87.5g水在35℃下混合制浆,然后进行第二球磨,温度为25℃,时间为10小时。将得到的第二球磨浆料在150℃下于转速为13000r/min下喷雾干燥,然后采用旋风分离技术进行筛选,将筛选得到的产物在马弗炉中于500℃下煅烧15h,脱除P123(模板剂),得到球状介孔复合材料C2。

[0113] 球状介孔复合材料C2的孔结构参数如下表2所示。

[0114] 表2

[0115]	样品	比表面积 (m ² /g)	孔体积 (mL/g)	最可几孔径* (nm)	平均粒径 (μm)
	C2	293	1.2	7.0, 45, 57	23

[0116] *:第一最可几孔径、第二最可几孔径和第三最可几孔径之间用逗号隔开。

[0117] (2) 制备催化剂

[0118] 将0.1g氯化镁和0.2g四氯化钛溶解于10mL的四氢呋喃和异丙醇的复合溶剂中(四氢呋喃与异丙醇的体积比为1:1.5),形成催化剂母液。在60℃下,将1g球状介孔复合材料C2加入到母液中浸渍1h,然后过滤,并用正己烷进行洗涤4次,在75℃干燥,并进行研磨,得到催化剂D2。

[0119] 通过X荧光分析得出,本实施例所述的催化剂D2中,以元素计,镁元素的含量为6.3重量%,钛元素的含量为0.7重量%。

[0120] (3) 乙烯聚合

[0121] 在2L的不锈钢高压反应釜中,用氮气和乙烯各置换三次,然后加入200mL己烷,将釜温升至75℃,再加入900mL己烷,随着己烷的加入,加入2mL的浓度为1mol/L的三乙基铝(TEA)的己烷溶液,接着加入0.1g的催化剂组分D2,通入乙烯气体,将压力升至1MPa并维持为1MPa,在75℃反应1.5小时后抽滤分离,得到聚乙烯颗粒粉料。所得聚乙烯颗粒粉料的堆密度(BD)、熔融指数MI_{2.16}、碎粉率以及催化剂的效率列于表8中。

[0122] 实施例3

[0123] 本实施例用于说明本发明的乙烯聚合方法和得到的聚乙烯

[0124] (1) 制备球状介孔复合材料

[0125] 将1g(0.00017mol)模板剂P123和3.13g(0.068mol)乙醇加入到28mL的pH=4.4的乙酸和乙酸钠缓冲溶液中,20℃下搅拌至模板剂完全溶解,将7.75g(0.068mol)三甲基戊烷加入到上述溶液中,20℃下搅拌8h后,再将3.8g(0.025mol)四甲氧基硅烷加入到上述溶液中,20℃下搅拌10h后,将溶液转移到玛瑙内衬的反应釜中,40℃烘箱晶化30h后,接着进行过滤并用去离子水洗涤6次,然后抽滤得到具有一维空心球状孔道结构的介孔分子筛材料的滤饼A3。

[0126] 将浓度为10重量%的水玻璃和浓度为12重量%的硫酸溶液和乙二醇以重量比为6:3:1进行混合并在30℃下接触反应1.5h,接着用浓度为98重量%的硫酸调整pH值至2,然后对得到的反应物料进行抽滤,并用蒸馏水洗涤至钠离子含量为0.02重量%,得到硅胶的滤饼B3。

[0127] 将上述制备的10g滤饼A3和10g滤饼B3一起放入100mL的球磨罐中,其中,球磨罐的材质为玛瑙,磨球材质为玛瑙,磨球的直径为3mm,数量为1个,转速为300r/min。封闭球磨

罐,在球磨罐内进行第一球磨,温度为50℃,时间为10小时。将得到的第一球磨浆料与40g水在50℃下混合制浆,然后进行第二球磨,温度为40℃,时间为5小时。将得到的第二球磨浆料在250℃下于转速为11000r/min下喷雾干燥,然后采用旋风分离技术进行筛选,将筛选得到的产物在马弗炉中于300℃下煅烧24h,脱除P123(模板剂),得到球状介孔复合材料C3。

[0128] 得到的球状介孔复合材料C3的孔结构参数如下表3所示。

[0129] 表3

[0130]	样品	比表面积 (m ² /g)	孔体积 (mL/g)	最可几孔径* (nm)	平均粒径 (μm)
	C3	275	1.4	3, 35, 63	27

[0131] *:第一最可几孔径、第二最可几孔径和第三最可几孔径之间用逗号隔开。

[0132] (2) 制备催化剂

[0133] 将0.2g氯化镁和0.1g四氯化钛溶解于10mL的四氢呋喃和异丙醇的复合溶剂中(四氢呋喃与异丙醇的体积比为1:1),形成催化剂母液。在40℃下将1g球状介孔复合材料C3加入到母液中浸渍3h,然后过滤,并用正己烷进行洗涤4次,在75℃干燥,并进行研磨,得到催化剂D3。

[0134] 通过X荧光分析得出,本实施例所述的催化剂D3中,以元素计,镁元素的含量为6.1重量%,钛元素的含量为0.8重量%。

[0135] (3) 乙烯聚合

[0136] 在2L的不锈钢高压聚合釜中,用氮气和乙烯各置换三次,然后加入200mL己烷,将釜温升至85℃,再加入700mL己烷,随着己烷的加入,加入2mL的浓度为1mol/L的三乙基铝(TEA)的己烷溶液,接着加入1g的催化剂组分D3,通入乙烯气体,将压力升至1MPa并维持为1MPa,在85℃反应2小时后抽滤分离,得到聚乙烯颗粒粉料。所得聚乙烯颗粒粉料的堆密度(BD)、熔融指数MI_{2.16}、碎粉率以及催化剂的效率列于表8中。

[0137] 对比例1

[0138] 本对比例用于说明参比的乙烯聚合方法和聚乙烯

[0139] 将商购的ES955硅胶(GRACE公司)在氮气保护下400℃煅烧10h,以脱除羟基和残存水分,从而得到经热活化的ES955硅胶。

[0140] 按照实施例1步骤(2)的方法制备催化剂,所不同的是,采用相同重量份的上述活化的ES955硅胶代替球状介孔复合材料C1,从而制得对比催化剂DD1。

[0141] (3) 乙烯聚合

[0142] 按照实验实施例1的方法进行乙烯的聚合,不同的是,分别采用相同重量份的对比催化剂DD1代替由实施例1制备得到的催化剂D1。所得聚乙烯颗粒粉料的堆密度(BD)、熔融指数MI_{2.16}、碎粉率以及催化剂的效率列于表8中。

[0143] 对比例2

[0144] 本对比例用于说明参比的乙烯聚合方法和聚乙烯

[0145] 按照实施例1的方法制备球状介孔复合材料和负载型催化剂。不同的是,只进行第一球磨,不进行第二球磨。具体地,将上述制备的20g滤饼A1和10g滤饼B1一起放入100mL的球磨罐中。封闭球磨罐,在球磨罐内进行第一球磨,温度为25℃,时间为5小时。将得到的第

一球磨浆料与87.5g水在25℃下混合制浆,将得到的浆料在200℃下于转速为12000r/min下喷雾干燥。制得球状介孔复合材料DC2和负载型催化剂DD2。

[0146] 球状介孔复合材料DC2的孔结构参数如下表5所示。

[0147] 表5

[0148]	样品	比表面积 (m ² /g)	孔体积 (mL/g)	最可几孔径* (nm)	平均粒径 (μm)
	DC2	290	1.1	6, 40, 60	50

[0149] *:第一最可几孔径、第二最可几孔径和第三最可几孔径之间用逗号隔开。

[0150] 通过X荧光分析得出,本对比例所述的催化剂DD2中,以元素计,镁元素的含量为5.6重量%,钛元素的含量为0.7重量%。

[0151] (3) 乙烯聚合

[0152] 按照实验实施例1的方法进行乙烯的聚合,不同的是,分别采用相同重量份的催化剂DD2代替由实施例1制备得到的催化剂D1。所得聚乙烯颗粒粉料的堆密度(BD)、熔融指数MI_{2.16}、碎粉率以及催化剂的效率列于表8中。

[0153] 对比例3

[0154] 本对比例用于说明参比的乙烯聚合方法和聚乙烯

[0155] 按照实施例1的方法制备球状介孔复合材料和负载型催化剂。不同的是,不采用旋风分离技术进行筛选,具体地,将得到的第二球磨浆料在200℃下于转速为12000r/min下喷雾干燥,然后将喷雾干燥后得到的产物在马弗炉中于600℃下煅烧10h,脱除P123(模板剂),得到球状介孔复合材料DC3和负载型催化剂DD3。

[0156] 球状介孔复合材料DC3的孔结构参数如下表6所示。

[0157] 表6

[0158]	样品	比表面积 (m ² /g)	孔体积 (mL/g)	最可几孔径* (nm)	平均粒径 (μm)
	DC3	300	1.1	6, 40, 60	55

[0159] *:第一最可几孔径、第二最可几孔径和第三最可几孔径之间用逗号隔开。

[0160] 通过X荧光分析得出,本对比例所述的催化剂DD3中,以元素计,镁元素的含量为4.8重量%,钛元素的含量为0.9重量%。

[0161] (3) 乙烯聚合

[0162] 按照实验实施例1的方法进行乙烯的聚合,不同的是,分别采用相同重量份的催化剂DD3代替由实施例1制备得到的催化剂D1。所得聚乙烯颗粒粉料的堆密度(BD)、熔融指数MI_{2.16}、碎粉率以及催化剂的效率列于表8中。

[0163] 对比例4

[0164] 本对比例用于说明参比的乙烯聚合方法和聚乙烯

[0165] 按照实施例1的方法制备球状介孔复合材料和负载型催化剂。不同的是,只进行第一球磨,不进行第二球磨,也不采用旋风分离技术进行筛选。具体地,将上述制备的20g滤饼A1和10g滤饼B1一起放入100mL的球磨罐中。封闭球磨罐,在球磨罐内进行第一球磨,温度为25℃,时间为5小时。将得到的第一球磨浆料与87.5g水在25℃下混合制浆,将得到的浆料在

200℃下于转速为12000r/min下喷雾干燥,然后将喷雾干燥后得到的产物在马弗炉中于600℃下煅烧10h,脱除P123(模板剂),得到球状介孔复合材料DC4和负载型催化剂DD4。

[0166] 球状介孔复合材料DC4的孔结构参数如下表7所示。

[0167] 表7

[0168]	样品	比表面积 (m ² /g)	孔体积 (mL/g)	最可几孔径* (nm)	平均粒径 (μm)
	DC4	280	1.2	6, 40, 60	60

[0169] *:第一最可几孔径、第二最可几孔径和第三最可几孔径之间用逗号隔开。

[0170] 通过X荧光分析得出,本对比例所述的催化剂DD4中,以元素计,镁元素的含量为5.1重量%,钛元素的含量为0.6重量%。

[0171] (3) 乙烯聚合

[0172] 按照实验实施例1的方法进行乙烯的聚合,不同的是,分别采用相同重量份的催化剂DD4代替由实施例1制备得到的催化剂D1。所得聚乙烯颗粒粉料的堆密度(BD)、熔融指数MI_{2.16}、碎粉率以及催化剂的效率列于表8中。

[0173] 表8

[0174]	编号	堆密度 (BD) (g/mL)	熔融指数 MI _{2.16} (g/10min)	碎粉率 (重量%)	催化剂效率 (g PE/ gcat·h)
	实验实施例 1	0.37	0.40	<3	2063
	实验实施例 2	0.36	0.41	<3	2000
	实验实施例 3	0.33	0.45	<3	1980
	实验实施例 4	0.41	0.39	<3	1800
	实验对比例 1	0.40	0.87	>5	1767
	实验对比例 2	0.49	0.69	>5	1800
	实验对比例 3	0.32	0.75	>5	1790
	实验对比例 4	0.33	0.77	>7	1600

[0175] 从以上实验实施例1-4与实验对比例1-4对比的结果可以看出,将本发明提供的球状介孔复合材料和负载型催化剂用于乙烯聚合反应时,催化剂具有较高的催化活性,并且能够得到堆密度和熔融指数较低且不易破碎的聚乙烯产品,具体地,制备的聚乙烯产品的堆密度为0.5g/mL以下,熔融指数为0.5g/10min以下,碎粉率小于3重量%。而未采用本发明的方法得到的聚乙烯产品,碎粉率均在5重量%以上。

[0176] 以上详细描述了本发明的优选实施方式,但是,本发明并不限于上述实施方式中的具体细节,在本发明的技术构思范围内,可以对本发明的技术方案进行多种简单变型,这些简单变型均属于本发明的保护范围。

[0177] 另外需要说明的是,在上述具体实施方式中所描述的各个具体技术特征,在不矛盾的情况下,可以通过任何合适的方式进行组合。为了避免不必要的重复,本发明对各种可能的组合方式不再另行说明。

[0178] 此外,本发明的各种不同的实施方式之间也可以进行任意组合,只要其不违背本发明的思想,其同样应当视为本发明所公开的内容。

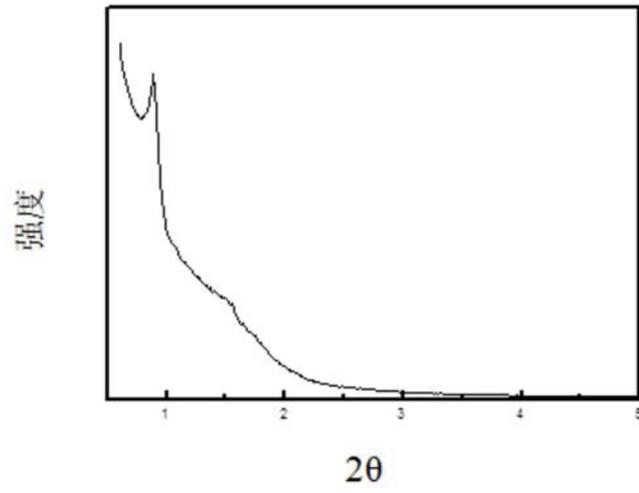


图1

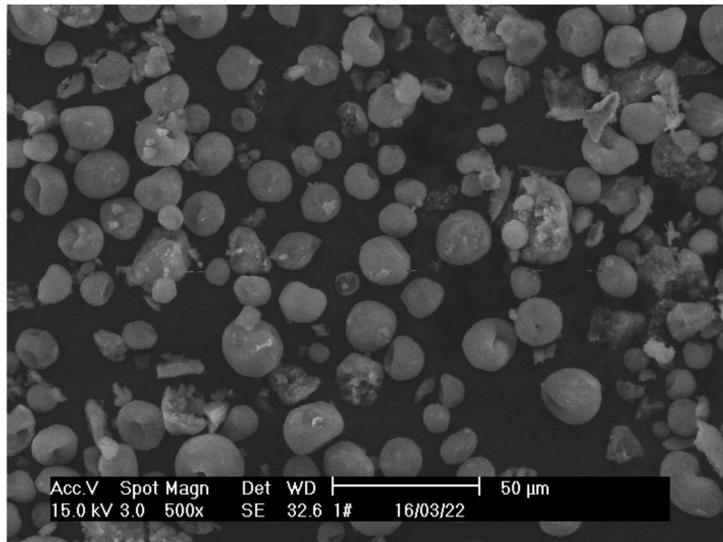


图2

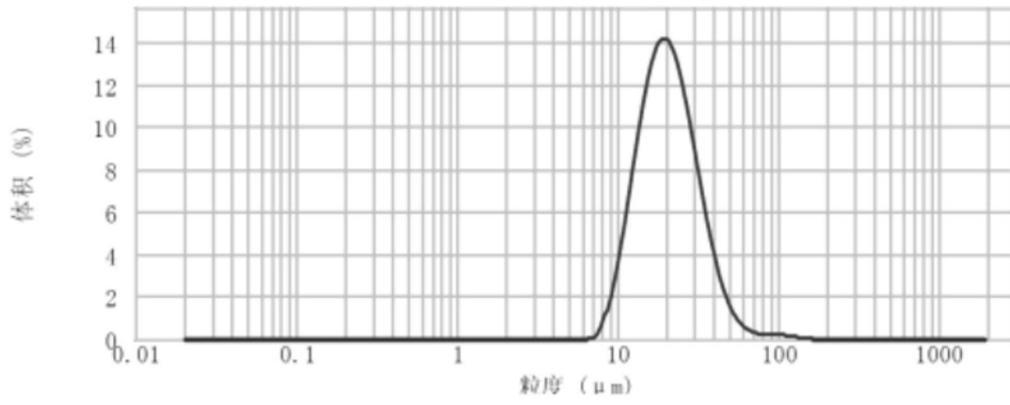


图3

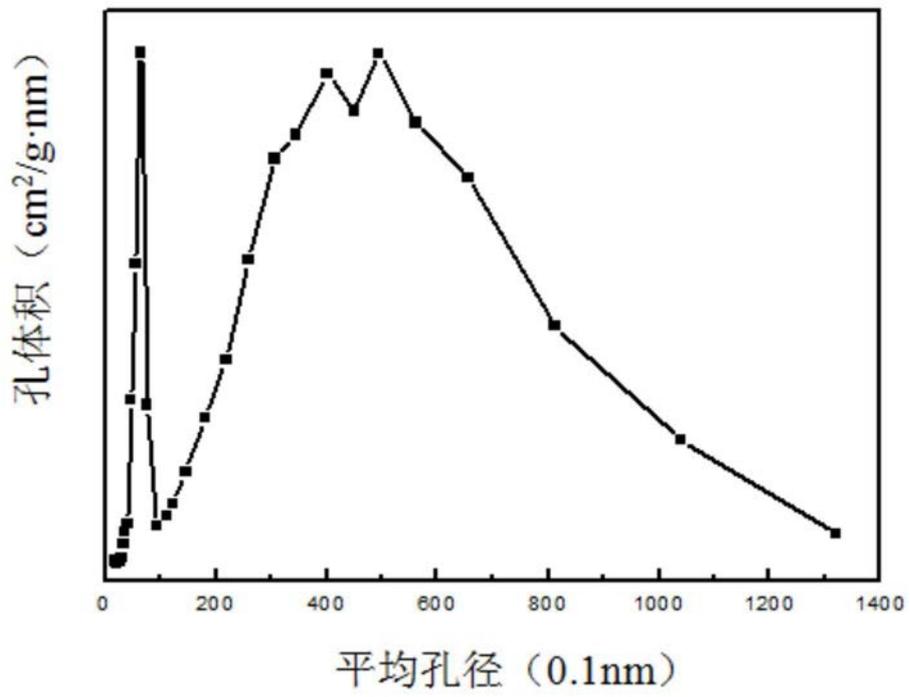


图4