

具有多峰孔分布的镁基固体物和催化剂组分以及它们的制备方法

相关申请的交叉引用

本申请要求 2020 年 10 月 15 日提交的 CN202011104541.0、CN202011105894.2 和
5 CN202011105648.7 的优先权和权益，通过引用并且为了所有的目的将所述文件整体结合在
本申请中。

技术领域

本发明涉及烯烃聚合技术领域，具体涉及一种烯烃聚合用的镁基固体物和催化剂组分
10 及它们的制备方法和应用。

背景技术

氯化镁负载型的 Ziegler-Natta 催化剂是目前市场上主要应用的烯烃聚合催化剂。生
产这种催化剂可以先制备含镁化合物或者配合物固体物作为载体，例如众所周知的高速搅
15 拌技术、高压挤出技术、喷雾技术、超重力技术等均是用来制备这种载体，如氯化镁醇合
物载体，然后将它们与含钛化合物接触生成氯化镁负载钛的催化剂固体物，再负载上内给
电子体化合物形成催化剂组分。采用氮气吸附法对这类催化剂组分进行测试，通常显示在
10nm 以内具有一个最可几孔径的单峰孔分布。

另外还可以是先获得镁化合物或配合物的溶液，然后与含钛化合物接触，结晶析出氯
20 化镁负载钛的催化剂固体物，再进一步与内给电子体化合物接触形成催化剂组分。无论是
早期所公开的专利如 CN85100997A 和 CN1097597C 制备的催化剂组分，或者是近年来进一
步采用乳液技术来控制结晶过程所公开的专利如 CN103619475B 和 CN107207657A 等制备的
催化剂组分，未见具有多峰孔分布结构氯化镁负载型催化剂组分的报道。

目前，具有多峰孔分布结构的聚烯烃催化剂一般是采用多峰孔分布的分子筛或者硅胶
25 作为载体来制备的，如专利 CN104650267A、CN105175586A、CN105330769A、US5231066 的
报道，它们通过在这种载体上负载上钛或者单活性中心金属来制备聚乙烯催化剂，可以得
到双峰或宽峰分子量分布的聚乙烯。但众所周知，相比于氯化镁负载型催化剂，采用分子
筛或者硅胶类载体制备的烯烃聚合催化剂活性太低。

另外，氯化镁负载型催化剂组分还有一种可能会出现多峰孔分布结构的情况，是催化
30 剂组分在与空气接触的暴空状态下，催化剂的结构出现裂痕，内部微孔结构被破坏转化为
介孔和大孔，但同时比表面急剧下降，甚至消失；因此，这种多峰孔分布的结构的催化剂

组分，比表面很小，催化剂基本失效。

仍然需要显示希望的性能的镁基催化剂载体、由其制备的聚烯烃催化剂组分和相应的催化剂体系。

5 发明内容

本发明的目的之一在于提供一种具有多峰孔分布的镁基固体物，其以卤化镁为载体且含有钛元素，并且在具有多峰孔径分布特征的同时还具有较高的比表面积。

本发明的目的之二在于提供一种与目的之一相对应的镁基固体物的制备方法。

本发明的目的之三在于提供一种基于镁基固体物制备的烯烃聚合用固体催化剂组分。

10 本发明的目的之四在于提供一种与目的之三相对应的烯烃聚合用固体催化剂组分的制备方法。

本发明的目的之五在于提供一种包含所述催化剂组分的烯烃聚合催化剂。

本发明的目的之六在于提供所述催化剂在烯烃聚合中的应用。

本发明的目的之七在于提供一种与上述目的相对应的烯烃聚合方法。

15 本发明发现，采用所述多峰孔分布的镁基固体物制备的烯烃聚合催化剂用于丙烯聚合时，具有较高的聚合活性和较高立构定向能力；与已知技术相比，在相同内给电子体情况下，本发明催化剂用于丙烯聚合制备的聚合分子量分布较宽。

优选实施方案的详细描述

20 在第一方面，本发明提供了一种具有多峰孔分布的镁基固体物，其以卤化镁为载体且含有钛元素，通过氮气吸附法测定所述镁基固体物具有不低于 $50\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积，并且所述镁基固体物的孔径分布在 1nm – 300nm 的范围内，其中在小于 10nm 的孔径范围内和在不小于 10nm 的孔径范围内，分别具有至少一个峰。

25 根据本发明，所述镁基固体物的孔径分布是通过采用氮气吸附法测试并运用 NLDT 算法计算得到。

根据本发明，所述镁基固体物的比表面积是通过采用氮气吸附法测试得到。

根据本发明的一些实施方式，所述镁基固体物具有球型或类球型结构。

在本发明的一些优选的实施方式中，在小于 10nm 的孔径范围内的峰对应的最可几孔径为 2nm – 8nm ，优选为 2nm – 6nm ；同时，在不小于 10nm 的孔径范围内的峰对应的最可几孔径为 15nm – 200nm ，优选为 20nm – 100nm ，更优选为 30nm – 90nm 。

在本发明的一些优选的实施方式中，所述镁基固体物中，孔径小于 10nm 的孔的孔体

积与孔径不小于 10nm 的孔的孔体积的比值为 (0.1-20):1, 优选为 (0.25-15):1。

在本发明的一些优选的实施方式中, 孔径小于 5nm 的孔的孔体积占总孔体积的 10%-90%, 优选为 15%-70%; 孔径不小于 30nm 的孔的孔体积占总孔体积的 5%-70%, 优选为 10%-60%。

5 在本发明的一些优选的实施方式中, 所述镁基固体物的比表面积为 $100\text{m}^2/\text{g}$ - $500\text{m}^2/\text{g}$ 。

在第二方面, 本发明提供了一种上述的镁基固体物的制备方法, 包括:

S1. 使卤化镁与路易斯碱在有机溶剂中接触, 形成含镁溶液;

S2. 使所述含镁溶液、惰性分散介质和路易斯酸接触, 形成混合物;

S3. 在助析出剂和表面活性剂的存在下, 使所述镁基固体物从所述混合物中析出,

10 其中, 步骤 S1 中, 所述路易斯碱包括有机磷化合物, 且以每摩尔卤化镁计, 所述有机磷化合物的用量为 1.5-10 摩尔; 步骤 S2 中, 所述路易斯酸包含钛化合物。

在本发明的一些优选的实施方式中, 步骤 S1 中, 所述路易斯碱包括有机磷化合物, 且以每摩尔卤化镁计, 所述有机磷化合物的用量为 2-5 摩尔。

15 根据本发明, 步骤 S2 中, 所述混合物包含胶体、两相溶液、乳液和其他形式。优选混合物形成至少包含两个液相的混合物形式。这样在表面活性剂存在下, 采用振动、搅拌、雾化、剪切等一种或多种方法, 可促使混合物形成均匀乳液, 从而可固化析出球形固体物。

在本发明的一些优选的实施方式中, 步骤 S3 中, 将所述混合物升温至目标温度, 从而使所述镁基固体物从所述混合物中析出, 其中, 所述目标温度为 50°C - 110°C 。

20 在本发明的一些优选的实施方式中, 步骤 S3 中, 在升温结束后, 在搅拌的条件下于目标温度保持 0.1h-24h。

根据本发明, 混合物析出固体物后, 可以将悬浮液在一定温度下搅拌一定时间、例如 10 分钟到 24 小时, 目的是为了结晶体形态更稳定, 提高粒子强度。

在本发明的一些优选的实施方式中, 步骤 S3 中, 升温过程耗时 0.01h-36h, 优选 0.1h-24h。

25 根据本发明, 混合物升温过程没有具体限定, 可以采用任何已知的方法进行升温, 如缓慢、分步、快速或者程序升温, 具体升温方式可根据具体的配方、接触温度等来调整。本发明人研究发现, 本发明所述的制备方法中, 其他条件均相同的情况下, 不同的升温过程会影响到最终催化剂的粒子形态、粒径分布; 具体地, 采用较慢的升温过程可以获得较好的颗粒形态, 反之, 升温速度过快, 会导致粒型变差; 因此, 混合物升温过程可以为 1
30 分钟到 36 小时, 优选 3 分钟到 24 小时。

在本发明的一些优选的实施方式中, 步骤 S1 中, 所述卤化镁的通式如式 (1) 所示:

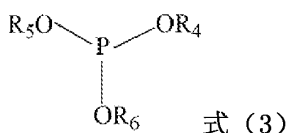
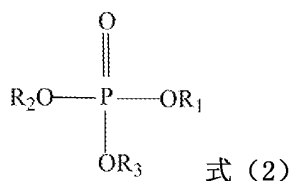


式 (1) 中, X^1 为卤素, 优选为氯、溴或碘。

在本发明的一些优选的实施方式中, 所述卤化镁为二氯化镁、二溴化镁和二碘化镁中的一种或多种。

5 在本发明的一些优选的实施方式中, 所述卤化镁为二氯化镁。

在本发明的一些优选的实施方式中, 所述有机磷化合物选自式 (2) 或式 (3) 所示的化合物中的一种或多种:



10 式 (2) 和式 (3) 中, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 各自独立地选自 1-20 个碳原子的直链或支链烷基、环烷基或芳香烃基及带有取代基如烷基的芳香烃基。

在本发明的一些优选的实施方式中, 所述有机磷化合物为磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三丁酯、磷酸三戊酯、磷酸三苯酯、磷酸三(邻、间或对甲苯)酯、亚磷酸三甲酯、亚磷酸三乙酯、亚磷酸三丁酯和亚磷酸三苯甲酯中的一种或多种。

15 根据本发明, 所述有机磷化合物为磷酸三丁酯。

在本发明的一些优选的实施方式中, 所述有机溶剂选自芳香族烃类化合物和卤代烃类化合物中的一种或多种。

在本发明的一些优选的实施方式中, 所述有机溶剂选自甲苯、乙苯、苯、二甲苯和氯苯中的一种或多种。

20 根据本发明的一些优选的实施方式, 所述有机溶剂为甲苯。

在本发明的一些优选的实施方式中, 以每摩尔卤化镁计, 所述有机溶剂的用量为 1-40 摩尔, 优选 2-30 摩尔。

根据本发明的一些实施方式, 所述路易斯碱还包括有机环氧化合物和/或含羟基类化合物。

25 根据本发明, 所述有机环氧化合物为碳原子数 2-8 的脂肪族烯烃、卤代脂肪族烯烃的氧化产物中的一种或多种, 具体可以为环氧乙烷、环氧丙烷、环氧氯乙烷、环氧氯丙烷、环氧丁烷、丁二烯氧化物、丁二烯双氧化物、甲基缩水甘油醚和二缩水甘油醚中的一种或

多种，优选为环氧氯丙烷。

根据本发明，所述含羟基类化合物的通式为 HOR，式中 R 为 2-20 个碳原子的烃基，可以是饱和或不饱和的直链或支链的烷烃基、环烷烃基或芳香烃基。含羟基类化合物优选为醇类化合物，更优选为包括乙醇、丙醇、丁醇、2-乙基己醇、苯甲醇和苯乙醇中的一种或多种。

根据本发明，以每摩尔卤化镁计，所述有机环氧化合物的用量为 0.1-10 摩尔，优选为 0.4-4 摩尔。

根据本发明，以每摩尔卤化镁计，所述含羟基类化合物的用量为 0.1-10 摩尔，优选为 0.1-5 摩尔。

10 根据本发明，所述的含镁溶液，可以是将卤化镁、有机磷化合物在有机溶剂中接触形成；也可以是将卤化镁、有机环氧化合物、有机磷化合物在有机溶剂中接触形成；还可以是将卤化镁、有机环氧化合物、有机磷化合物、含羟基类化合物在有机溶剂中接触形成。

本发明所述形成含镁溶液的接触方式没有特别的限定，接触的目的是为了形成含镁元素均匀溶液，接触的条件包括：接触的温度为 10-150℃，优选为 30-130℃，接触时间为 15 0.05-10 小时，优选为 0.1-6 小时。

在本发明的一些优选的实施方式中，步骤 S2 中，所述惰性分散介质选自煤油、石蜡油、白油、凡士林油、甲基硅油、脂族和环脂族烃类中的一种或多种。

在本发明的一些优选的实施方式中，步骤 S2 中，所述惰性分散介质选自白油、己烷和癸烷中的一种或多种。

20 在本发明的一些优选的实施方式中，步骤 S2 中，以每克卤化镁计，所述惰性分散介质的用量为 0.1g-300g，优选为 1g-150g。

在本发明的一些优选的实施方式中，所述路易斯酸包括含钛化合物和任选地含硅化合物，所述含钛化合物的通式如式 (4) 所示：



25 式 (4) 中，X² 为卤素，优选为氯、溴或碘，R¹ 为 1-20 个碳原子的烃基，m 为 1-4 的整数。

在本发明的一些优选的实施方式中，所述含钛化合物选自四氯化钛、四溴化钛、四碘化钛、四丁氧基钛、四乙氧基钛、一氯三乙氧基钛、二氯二乙氧基钛和三氯一乙氧基钛中的一种或多种。

30 在本发明的一些优选的实施方式中，以每摩尔卤化镁计，所述含钛化合物的用量为 0.5-25 摩尔，优选 1-20 摩尔。

在本发明的一些优选的实施方式中，所述含硅化合物的通式如式（5）所示：



式（5）中， X^3 为卤素，优选为氯、溴或碘， R^2 为1-20个碳原子的烃基， n 为1-4的整数。

5 在本发明的一些优选的实施方式中，所述含硅化合物为四氯化硅。

在本发明的一些优选的实施方式中，以每摩尔卤化镁计，所述含硅化合物的用量为0.1-40摩尔，优选0.1-20摩尔。

根据本发明，步骤S2中，所述的使所述含镁溶液、惰性分散介质和路易斯酸接触形成混合物的接触的方式可以是任意方式。具体例如可以是先将含镁溶液与惰性分散介质接
10 触后，然后滴加路易斯酸；也可是先将含镁溶液与路易斯酸接触后，再加入惰性分散介质；还可以是惰性分散介质和路易斯酸接触后，再与含镁溶液接触。

在本发明的一些优选的实施方式中，步骤S3中，所述助析出剂选自有机酸、有机酸酐、有机醚和有机酮中的一种或多种。

在本发明的一些优选的实施方式中，步骤S3中，所述助析出剂选自乙酸酐、邻苯二甲酸酐、丁二酸酐、顺丁烯二酸酐、均苯四甲酸二酐、醋酸、丙酸、丁酸、丙烯酸、甲基
15 丙烯酸、丙酮、甲乙酮、二苯酮、甲醚、乙醚、丙醚、丁醚和戊醚中的一种或多种。

在本发明的一些优选的实施方式中，步骤S3中，以每摩尔卤化镁计，所述助析出剂的用量为0.01-1摩尔，优选0.04-0.4摩尔。

在本发明的一些优选的实施方式中，步骤S3中，所述表面活性剂选自高分子表面活性剂。
20

在本发明的一些优选的实施方式中，步骤S3中，所述表面活性剂选自(甲基)丙烯酸烷基酯类聚合物和(甲基)丙烯酸烷基酯类的共聚物、马来酸酐聚合物的醇解物和马来酸酐类共聚物的醇解物中的一种或多种。

在本发明的一些优选的实施方式中，步骤S3中，所述表面活性剂具体地包括聚马来
25 酸酐的醇解物、马来酸酐-苯乙烯共聚物的醇解物、马来酸酐-苯乙烯-(甲基)丙烯酸烷基酯三元共聚物的醇解物、马来酸酐-(甲基)丙烯酸烷基酯共聚物的醇解物中的至少一种；其中(甲基)丙烯酸烷基酯的烷基链是1-30个碳原子的直链或支链烷烃、环烷烃或芳香烃，优选1-20的碳原子的那些；所述马来酸酐类共聚物是指包括至少一个马来酸酐单体的共聚物；所述醇解物是指该物与有机醇类化合物反应得到的聚合物产物，有机醇类化合物如
30 结构是 ROH ，其中 R 是2-20的碳原子的直链或支链烷烃、环烷烃或芳香烃。

在本发明的一些优选的实施方式中，本发明的表面活性剂包含(甲基)丙烯酸烷基酯类

聚合物和(甲基)丙烯酸烷基酯类的共聚物中的至少一种,例如可以是聚(甲基)丙烯酸烷基酯、(甲基)丙烯酸烷基酯-马来酸酐共聚物、(甲基)丙烯酸烷基酯-马来酸酐-苯乙烯的共聚物的至少一种;其中酯侧链是 1-30 个碳原子的直链或支链烷烃、环烷烃或芳香烃,优选 1-20 的碳原子的那些。

- 5 可用于本发明的各种表面活性剂可商购得到。例如,所述的聚(甲基)丙烯酸酯类聚合物表面活性剂可以从广州锐圣研化工科技有限公司作为降凝剂产品购买获得,商品名为 T602、T632 等。

10 本发明所述制备方法中,表面活性剂的加入位置可以是所述制备方法中的任意位置,可以为整体或者分散加入。根据本发明,所述的表面活性剂加入的位置,可以是整体或者部分在形成含镁溶液之中或之后加入;可以为整体加入到惰性分散介质中;或者可以为部分加入到惰性分散介质中,另一部分加入到含镁溶液;或者可以在含镁溶液、惰性分散介质和路易斯酸接触后加入。

步骤 S3 中,若不采用表面活性剂、尤其是上述表面活性剂,将导致制得的镁基固体物为粉末状,而无法制得具有球形或类球形结构的镁基固体物。

- 15 在本发明的一些优选的实施方式中,步骤 S3 中,以每克卤化镁计,所述表面活性剂的用量为 0.01g-5g,优选 0.05g-1g。

在第三方面,本发明提供了一种具有多峰孔分布的烯烃聚合用固体催化剂组分,其包括上述的镁基固体物和至少一种内给电子体。

- 20 根据本发明,所述固体催化剂组分,采用氮气吸附法测定,具有多个峰的孔径分布以及不低于 $50\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积;其中,所述固体的多个峰的孔径分布情况为在 1nm-100nm 的孔径范围内至少具有一个峰,同时在 5nm-200nm 的孔径范围内至少具有另一个峰。

- 25 优选地,所述固体催化剂组分,采用氮气吸附法测定,具有多个峰的孔径分布以及不低于 $50\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积;其中,所述固体催化剂组分的多个峰的孔径分布情况为在 1nm-10nm 的孔径范围内具有至少第一个峰,同时在 10nm-200nm 的孔径范围内具有至少第二个峰。

根据本发明,所述孔径分布是通过利用 NLDFT 算法对氮气吸附法测得的数据进行计算得到的。

- 30 在本发明的一些优选的实施方式中,所述固体催化剂组分的多个峰的孔径分布情况为,在 1nm-100nm 的孔径范围内的至少一个峰的最可几孔径为 1nm-50nm,优选为 1nm-10nm,更优选为 2nm-8nm,进一步优选为 3nm-6nm;在 5nm-200nm 的孔径范围内的至少另一个峰的最可几孔径为 10nm-200nm,优选为 20nm-100nm,更优选为 30nm-90nm。

优选地，所述固体催化剂组分的多个峰的孔径分布情况为，在 1nm-10nm 的孔径范围内的峰的最可几孔径为 2nm-8nm，进一步优选为 2nm-6nm；在 10nm-200nm 的孔径范围内的峰的最可几孔径为 15nm-200nm，优选为 20nm-100nm，更优选为 30nm-90nm。

在本发明的一些优选的实施方式中，孔径小于 5nm 的孔的孔体积占总孔体积为 10%-90%，优选为 15%-70%；同时，孔径不小于 30nm 的孔的孔体积占总孔体积为 5%-70%，优选为 10%-60%。

在本发明的一些优选的实施方式中，所述固体物的比表面积不低于 $100\text{m}^2/\text{g}$ ，优选为不低于 $150\text{m}^2/\text{g}$ 。

根据本发明，所述内给电子体可以为本领域常用的各种内给电子体，优选自酯、醚、酮、胺、硅烷的一种或多种，优选为一元或多元脂肪族羧酸酯、芳香族羧酸酯、二醇酯类化合物、二醚类化合物至少一种，优选为包括二元的脂肪族羧酸酯、芳香族羧酸酯、二元醇酯类和二醚类化合物中的至少一种。

适用于本发明的内给电子体化合物的具体实例包括但不限于：邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二异丁酯、邻苯二甲酸二正丁酯、邻苯二甲酸二异辛酯、邻苯二甲酸二正辛酯、丙二酸二乙酯、丙二酸二丁酯、己二酸二乙酯、己二酸二丁酯、癸二酸二乙酯、癸二酸二丁酯、顺丁烯二酸二乙酯、顺丁烯二酸二正丁酯、萘二羧酸二乙酯、萘二羧酸二丁酯、偏苯三酸三乙酯、偏苯三酸三丁酯、联苯三酸三乙酯、联苯三酸三丁酯、均苯四酸四乙酯、均苯四酸四丁酯、1,3-丙二醇二苯甲酸酯、2-甲基-1,3-丙二醇二苯甲酸酯、2-乙基-1,3-丙二醇二苯甲酸酯、2-丙基-1,3-丙二醇二苯甲酸酯、2-丁基-1,3-丙二醇二苯甲酸酯、2,2-二甲基-1,3-丙二醇二苯甲酸酯、2-乙基-2-丁基-1,3-丙二醇二苯甲酸酯、2,2-二乙基-1,3-丙二醇二苯甲酸酯、2-甲基-2-丙基-1,3-丙二醇二苯甲酸酯、2-异丙基-2-异戊基-1,3-丙二醇二苯甲酸酯、2,4-戊二醇二苯甲酸酯、3-甲基-2,4-戊二醇二苯甲酸酯、3-乙基-2,4-戊二醇二苯甲酸酯、3-丙基-2,4-戊二醇二苯甲酸酯、3-丁基-2,4-戊二醇二苯甲酸酯、3,3-二甲基-2,4-戊二醇二苯甲酸酯、2-甲基-1,3-戊二醇二苯甲酸酯、2,2-二甲基-1,3-戊二醇二苯甲酸酯、2-乙基-1,3-戊二醇二苯甲酸酯、2-丁基-1,3-戊二醇二苯甲酸酯、2-甲基-1,3-戊二醇二苯甲酸酯、2-乙基-1,3-戊二醇二苯甲酸酯、2-丙基-1,3-戊二醇二苯甲酸酯、2-丁基-1,3-戊二醇二苯甲酸酯、2,2-二甲基-1,3-戊二醇二苯甲酸酯、2-甲基-1,3-戊二醇二苯甲酸酯、2,2-二甲基-1,3-戊二醇二苯甲酸酯、2-乙基-1,3-戊二醇二苯甲酸酯、2-丁基-1,3-戊二醇二苯甲酸酯、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇二苯甲酸酯、3-甲基-3-丁基-2,4-戊二醇二苯甲酸酯、2,2-二甲基-1,5-戊二醇二苯甲酸酯、1,6-己二醇二苯甲酸酯、6-庚烯-2,4-庚二醇二苯甲酸酯、2-甲基-6-庚烯-2,4-庚二醇二苯甲酸酯、

- 3-甲基-6-庚烯-2,4-庚二醇二苯甲酸酯、4-甲基-6-庚烯-2,4-庚二醇二苯甲酸酯、5-甲基-6-庚烯-2,4-庚二醇二苯甲酸酯、6-甲基-6-庚烯-2,4-庚二醇二苯甲酸酯、3-乙基-6-庚烯-2,4-庚二醇二苯甲酸酯、4-乙基-6-庚烯-2,4-庚二醇二苯甲酸酯、5-乙基-6-庚烯-2,4-庚二醇二苯甲酸酯、6-乙基-6-庚烯-2,4-庚二醇二苯甲酸酯、3-丙基-6-庚烯-2,4-庚二醇二苯甲酸酯、4-丙基-6-庚烯-2,4-庚二醇二苯甲酸酯、5-丙基-6-庚烯-2,4-庚二醇二苯甲酸酯、6-丙基-6-庚烯-2,4-庚二醇二苯甲酸酯、3-丁基-6-庚烯-2,4-庚二醇二苯甲酸酯、4-丁基-6-庚烯-2,4-庚二醇二苯甲酸酯、5-丁基-6-庚烯-2,4-庚二醇二苯甲酸酯、6-丁基-6-庚烯-2,4-庚二醇二苯甲酸酯、3,5-二甲基-6-庚烯-2,4-庚二醇二苯甲酸酯、3,5-二乙基-6-庚烯-2,4-庚二醇二苯甲酸酯、3,5-二丙基-6-庚烯-2,4-庚二醇二苯甲酸酯、3,5-二丁基-6-庚烯-2,4-庚二醇二苯甲酸酯、3,3-二甲基-6-庚烯-2,4-庚二醇二苯甲酸酯、3,3-二乙基-6-庚烯-2,4-庚二醇二苯甲酸酯、3,3-二丙基-6-庚烯-2,4-庚二醇二苯甲酸酯、3,3-二丁基-6-庚烯-2,4-庚二醇二苯甲酸酯、3,5-庚二醇二苯甲酸酯、2-甲基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、3-甲基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、4-甲基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、5-甲基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、6-甲基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、3-乙基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、4-乙基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、5-乙基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、3-丙基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、4-丙基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、3-丁基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、2,3-二甲基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、2,4-二甲基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、2,5-二甲基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、2,6-二甲基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、3,3-二甲基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、4,4-二甲基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、6,6-二甲基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、2,6-二甲基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、3,4-二甲基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、3,5-二甲基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、3,6-二甲基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、4,5-二甲基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、4,6-二甲基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、4,4-二甲基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、6,6-二甲基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、2-甲基-3-乙基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、2-甲基-4-乙基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、2-甲基-5-乙基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、3-甲基-3-乙基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、3-甲基-4-乙基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、3-甲基-5-乙基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、4-甲基-3-乙基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、4-甲基-4-乙基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、4-甲基-5-乙基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、2-甲基-3-丙基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、2-甲基-4-丙基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、2-甲基-5-丙基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、3-甲基-3-丙基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、3-甲基-4-丙基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、3-甲基-5-丙基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、4-甲基-3-丙基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、4-甲基-4-丙基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、4-甲基-5-丙基-3,5-庚二醇二苯甲酸酯、2-(2-乙基己基)-1,3-二甲氧基丙

- 烷、2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2-丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2-仲基-1,3-二甲氧基丙烷、2-环己基-1,3-二甲氧基丙烷、2-苯基-1,3-二甲氧基丙烷、2-(2-苯基乙基)-1,3-二甲氧基丙烷、2-(2-环己基乙基)-1,3-二甲氧基丙烷、2-(对-氯苯基)-1,3-二甲氧基丙烷、2-(二苯基甲基)-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二环己基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二环戊基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二乙基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二异丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-苄基-1,3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-乙基-1,3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-苯基-1,3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-环己基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-双(2-环己基乙基)-1,3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-异丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2-甲基-2-(2-乙基己基)-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二异丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二苯基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-二苄基-1,3-二甲氧基丙烷、2,2-双(环己基甲基)-1,3-二甲氧基丙烷、2-异丁基-2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2-(1-甲基丁基)-2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2-异丙基-2-异戊基-1,3-二甲氧基丙烷、2-苯基-2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2-苯基-2-仲丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2-苄基-2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2-环戊基-2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2-环戊基-2-仲丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2-环己基-2-异丙基-1,3-二甲氧基丙烷、2-环己基-2-仲丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2-异丙基-2-仲丁基-1,3-二甲氧基丙烷、2-环己基-2-环己基甲基-1,3-二甲氧基丙烷、9,9-二甲氧基甲基苄基、乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、乙二醇二丁醚、丁二醇二甲醚、丁二醇二乙醚、丁二醇二丁醚、己二醇二甲醚、己二醇二乙醚、己二醇二丁醚、2,2-二甲基琥珀酸二乙酯、2-乙基-2-甲基琥珀酸二乙酯、2-苄基-2-异丙基琥珀酸二乙酯、2-环己基甲基-2-异丁基琥珀酸二乙酯、2-环戊基-2-正丁基琥珀酸二乙酯、2,2-二异丁基琥珀酸二乙酯、2-环己基-2-乙基琥珀酸二乙酯、2-异丙基-2-甲基琥珀酸二乙酯、2-十四烷基-2-乙基琥珀酸二乙酯、2-异丁基-2-乙基琥珀酸二乙酯、2-(1-三氟甲基-乙基)-2-甲基琥珀酸二乙酯、2-异戊基-2-异丁基琥珀酸二乙酯、2-苯基-2-正丁基琥珀酸二乙酯、2,2-二甲基琥珀酸二异丁酯、2-乙基-2-甲基琥珀酸二异丁酯、2-苄基-2-异丙基琥珀酸二异丁酯、2-环己基甲基-2-异丁基琥珀酸二异丁酯、2-环戊基-2-正丁基琥珀酸二异丁酯、2,2-二异丁基琥珀酸二异丁酯、2-环己基-2-乙基琥珀酸二异丁酯、2-异丙基-2-甲基琥珀酸二异丁酯、2-十四烷基-2-乙基琥珀酸二异丁酯、2-异丁基-2-乙基琥珀酸二异丁酯、2-(1-三氟甲基-乙基)-2-甲基琥珀酸二异丁酯、2-异戊基-2-异丁基琥珀酸二异丁酯、2-苯基-2-正丁基-琥珀酸二异丁酯、2,2-二甲基琥珀酸二新戊酯、2-乙基-2-甲基琥珀酸二新戊酯、2-苄基-2-异丙基琥珀酸二新戊酯、2-环己基甲基-2-异丁基琥珀酸二新戊酯、2-环戊基-2-

正丁基琥珀酸二新戊酯、2,2-二异丁基琥珀酸二新戊酯、2-环己基-2-乙基琥珀酸二新戊酯、2-异丙基-2-甲基琥珀酸二新戊酯、2-十四烷基-2-乙基琥珀酸二新戊酯、2-异丁基-2-乙基琥珀酸二新戊酯、2-(1-三氟甲基-乙基)-2-甲基琥珀酸二新戊酯、2-异戊基-2-异丁基琥珀酸二新戊酯、2-苯基-2-正丁基琥珀酸二新戊酯、2,3-双(三甲基甲硅烷基)琥珀酸二乙酯、2,2-仲丁基-3-甲基琥珀酸二乙酯、2-(3,3,3-三氟丙基)-3-甲基琥珀酸二乙酯、2,3-双(2-乙基-丁基)琥珀酸二乙酯、2,3-二乙基-2-异丙基琥珀酸二乙酯、2,3-二异丙基-2-甲基琥珀酸二乙酯、2,3-二环己基-2-甲基琥珀酸二乙酯、2,3-二苄基琥珀酸二乙酯、2,3-二异丙基琥珀酸二乙酯、2,3-双(环己基甲基)琥珀酸二乙酯、2,3-二叔丁基琥珀酸二乙酯、2,3-二异丁基琥珀酸二乙酯、2,3-二新戊基琥珀酸二乙酯、2,3-二异戊基琥珀酸二乙酯、2,3-(1-三氟甲基-乙基)琥珀酸二乙酯、2,3-十四烷基琥珀酸二乙酯、2,3-苄基琥珀酸二乙酯、2-异丙基-3-异丁基琥珀酸二乙酯、2-叔丁基-3-异丙基琥珀酸二乙酯、2-异丙基-3-环己基琥珀酸二乙酯、2-异戊基-3-环己基琥珀酸二乙酯、2-十四烷基-3-环己基甲基琥珀酸二乙酯、2-环己基-3-环戊基琥珀酸二乙酯、2,3-二乙基-2-异丙基琥珀酸二异丁酯、2,3-二异丙基-2-甲基琥珀酸二异丁酯、2,3-二环己基-2-甲基琥珀酸二异丁酯、2,3-二苄基琥珀酸二异丁酯、2,3-二异丙基琥珀酸二异丁酯、2,3-双(环己基甲基)琥珀酸二异丁酯、2,3-二叔丁基琥珀酸二异丁酯、2,3-二异丁基琥珀酸二异丁酯、2,3-二新戊基琥珀酸二异丁酯、2,3-二异戊基琥珀酸二异丁酯、2,3-(1-三氟甲基-乙基)琥珀酸二异丁酯、2,3-十四烷基琥珀酸二异丁酯、2,3-苄基琥珀酸二异丁酯、2-异丙基-3-异丁基琥珀酸二异丁酯、2-叔丁基-3-异丙基琥珀酸二异丁酯、2-异丙基-3-环己基琥珀酸二异丁酯、2-异戊基-3-环己基琥珀酸二异丁酯、2-十四烷基-3-环己基甲基琥珀酸二异丁酯、2-环己基-3-环戊基琥珀酸二异丁酯、2,3-双(三甲基甲硅烷基)琥珀酸二新戊酯、2,2-仲丁基-3-甲基琥珀酸二新戊酯、2-(3,3,3-三氟丙基)-3-甲基琥珀酸二新戊酯、2,3-双(2-乙基-丁基)琥珀酸二新戊酯、2,3-二乙基-2-异丙基琥珀酸二新戊酯、2,3-二异丙基-2-甲基琥珀酸二新戊酯、2,3-二环己基-2-甲基琥珀酸二新戊酯、2,3-二苄基琥珀酸二新戊酯、2,3-二异丙基琥珀酸二新戊酯、2,3-双(环己基甲基)琥珀酸二新戊酯、2,3-二叔丁基琥珀酸二新戊酯、2,3-二异丁基琥珀酸二新戊酯、2,3-二新戊基琥珀酸二新戊酯、2,3-二异戊基琥珀酸二新戊酯、2,3-(1-三氟甲基-乙基)琥珀酸二新戊酯、2,3-十四烷基琥珀酸二新戊酯、2,3-苄基琥珀酸二新戊酯、2-异丙基-3-异丁基琥珀酸二新戊酯、2-叔丁基-3-异丙基琥珀酸二新戊酯、2-异丙基-3-环己基琥珀酸二新戊酯、2-异戊基-3-环己基琥珀酸二新戊酯、2-十四烷基-3-环己基甲基琥珀酸二新戊酯、2-环己基-3-环戊基琥珀酸二新戊酯。

进一步, 优选的内给电子体为邻苯二甲酸二正丁酯、邻苯二甲酸二异丁酯、2,4-戊二醇二苯甲酸酯、3,5-庚二醇二苯甲酸酯、2,3-二异丙基琥珀酸二乙酯、2,3-二异丙基琥珀酸二异丁酯、2,3-二异丙基琥珀酸二正丁酯、2,3-二异丙基琥珀酸二甲基酯、2,2-二甲基琥珀酸二异丁酯、2-乙基-2-甲基琥珀酸二异丁酯、2-乙基-2-甲基琥珀酸二乙酯、
5 2-异丙基-2-异戊基-1,3-二甲氧基丙烷、9,9-二甲氧基甲基苄、乙二醇二丁醚中的至少一种。

根据本发明, 所述内给电子体的加入量无特殊要求, 为本领域常规加入量即可。优选地, 所述内给电子体与卤化镁的摩尔比为 0.001-1:1, 优选的为 0.01-1:1。

在第四方面, 本发明提供了一种烯烃聚合用固体催化剂组分的制备方法, 包括:

10 方法 1: 至少一种内给电子体在上述镁基固体物的制备过程中加入, 得到所述烯烃聚合用固体催化剂组分;

或方法 2: 至少一种内给电子体在上述镁基固体物的制备过程中加入, 析出的固体物继续与至少一种内给电子体接触, 得到所述烯烃聚合用固体催化剂组分;

15 或方法 3: 至少一种内给电子体与上述镁基固体物接触, 得到所述烯烃聚合用固体催化剂组分。

根据本发明, 所述方法 1 和方法 2 中内给电子加入位置可以是在所述镁基固体物的制备过程中的任意位置, 可以为整体或者分批加入。

根据本发明, 所述方法 1 和方法 2 的内给电子加入的位置, 包括可以是整体或者部分加入到步骤 S1 的含镁元素均匀溶液之中; 可以是整体或者部分在步骤 S2 的混合物形成后
20 以及步骤 S3 的固化升温析出的过程中加入。

在第五方面, 本发明提供了一种烯烃聚合用催化剂体系, 包括:

(1) 上述的固体催化剂组分;

(2) 烷基铝化合物; 以及

任选地 (3) 外给电子体。

25 在本发明的一些优选的实施方式中, 所述烷基铝化合物中的铝与所述固体催化剂组分中的钛的摩尔比为 (5-5000):1, 优选 (20-800):1。

在本发明的一些优选的实施方式中, 以铝计所述烷基铝化合物和所述外给电子体化合物的摩尔比为 (0.1-500):1, 优选 (1-100):1, 更优选 (3-100):1。

根据本发明的一些优选的实施方式, 所述烷基铝化合物通式为 AlR_nX_{3-n} 所示的化合物,
30 其中, R 为氢、碳原子数为 1-20 的烃基, 特别是烷基、芳烷基、芳基等; X 为卤素, n 为 1-3 的整数。具体地可以为三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝、三辛基铝、一氢二乙基铝、

一氢二异丁基铝、一氯二乙基铝、一氯二异丁基铝、倍半乙基氯化铝和二氯乙基铝中的至少一种，优选为三乙基铝和/或三异丁基铝。

根据本发明，外给电子体化合物优选为有机硅化合物。在一些实施方案中，所述有机硅化合物的通式为 $R_nSi(OR_y)_{4-n}$ ，式中 n 为 0-3 的整数， R 为烷基、环烷基、芳基、卤化烷基、卤素和氢原子中的一种或多种， R_y 为烷基、环烷基、芳基和卤化烷基中的一种或多种；
5 优选所述有机硅化合物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、甲基叔丁基二甲氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷、二苯基二乙氧基硅烷、二环己基二甲氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、甲基环己基二甲氧基硅烷、二环戊基二甲氧基硅烷、2-乙基哌
10 啉基-2-叔丁基二甲氧基硅烷、(1, 1, 1-三氟-2-丙基)-2-乙基哌啉基二甲氧基硅烷和(1, 1, 1-三氟-2-丙基)-甲基二甲氧基硅烷中的至少一种，优选为甲基环己基二甲氧基硅烷。

在第六方面，本发明提供了一种上述的固体催化剂组分或上述的催化体系在烯烃聚合反应中的应用。

根据本发明，本发明的烯烃聚合催化剂可以用于烯烃的均聚合，也可以用于将多种烯
15 烃进行共聚合。所述烯烃中的至少一种为由式 $CH_2=CHR$ 表示的烯烃，其中 R 是氢或 C_1-C_6 的直链或支链烷基。所述由式 $CH_2=CHR$ 表示的烯烃的具体实例可以包括：乙烯、丙烯、1-正丁烯、1-正戊烯、1-正己烯、1-正辛烯和 4-甲基-1-戊烯。优选情况下，所述由式 $CH_2=CHR$ 表示的烯烃为乙烯、丙烯、1-正丁烯、1-正己烯和 4-甲基-1-戊烯中的一种或多种。更优选地，所述由式 $CH_2=CHR$ 表示的烯烃为丙烯，或丙烯与其他烯烃的共聚合。

20 在一些优选的实施方案中，本发明提供了一种上述的固体催化剂组分或上述的催化体系在丙烯聚合反应中的应用。

在第七方面，本发明提供了一种烯烃聚合方法，包括使烯烃在上述的固体催化剂组分或上述的催化体系的存在下进行聚合反应。

根据本发明，烯烃的聚合按照已知方法进行，在液相单体或单体于惰性溶剂中的溶液
25 的液相中，或在气相中，或通过在气液相中的组合聚合工艺进行操作。

在本发明的一些优选的实施方式中，所述聚合反应的条件包括：温度为 $0^{\circ}C-150^{\circ}C$ ，优选为 $60^{\circ}C-100^{\circ}C$ ；压力为 0.1MPa-10.0MPa。

本发明的有益效果至少在于：固体催化剂组分具有独特多峰孔分布特征，采用本发明催化剂用于丙烯聚合制备的聚合物具有较宽分子量分布。

30

附图简要说明

图 1 显示了实施例 1 制备的镁基固体物采用氮气吸附法测试并运用 NLDFT 算法计算的孔径分布图。

图 2 显示了实施例 2 制备的镁基固体物采用氮气吸附法测试并运用 NLDFT 算法计算的孔径分布图。

5 图 3 显示了实施例 3 制备的镁基固体物采用氮气吸附法测试并运用 NLDFT 算法计算的孔径分布图。

图 4 显示了对比例 1 制备的镁基固体物采用氮气吸附法测试并运用 NLDFT 算法计算的孔径分布图。

图 5 显示了实施例 7 制备的催化剂组分采用氮气吸附法测试并运用 NLDFT 算法计算的孔径分布图。

图 6 显示了对比例 5 制备的催化剂组分采用氮气吸附法测试并运用 NLDFT 算法计算的孔径分布图。

图 7 显示了实施例 1 制备的镁基固体物的显微镜图。

15 实施例

以下通过实施例对本发明进行详细说明，但本发明的保护范围并不限于下述说明。

实施例中未注明具体条件者，按照常规条件或制造商建议的条件进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者，均为可以通过市购途径获得的常规产品。

下述实施例中，涉及的测试方法如下：

- 20 1、催化剂中钛含量的测定：采用紫外-可见分光光度计 722 型进行比色测定；
- 2、催化剂中镁含量的测定：采用镁离子和 EDTA 络合滴定法测得；
- 3、含镁载体或催化剂粒度分布：根据激光衍射法测量，采用马尔文 2000 粒度分析仪，正己烷分散剂；
- 4、催化剂中内给电子体化合物含量测定：用催化剂干粉经稀酸（如稀硫酸等）分解
25 后，用萃取剂（如己烷等）萃取其中的内给电子体化合物，采用色谱法测定；醚类给电子体采用 Agilent 6890N 气相色谱仪测定；酯类给电子体采用 Waters600E 高效液相色谱仪测定。
- 5、含镁载体或催化剂比表面和孔径分布：用美国 Micromeritics 公司 ASAP2460 比表面与孔隙度分析仪采用氮气吸附法测定；
- 30 6、聚合物堆积密度（BD）的测定参照 ASTM D1895-96 标准；
- 7、丙烯聚合物等规度指数（II）采用庚烷抽提法测定：2 克干燥的聚合物样品，放在

抽提器中用沸腾庚烷抽提 6 小时后, 将剩余物干燥至恒重, 所得的聚合物重量 (g) 与 2 (g) 的比值即为等规度;

8、聚合物分子量分布 MWD ($MWD = M_w / M_n$): 采用 PL-GPC220 以三氯苯为溶剂在 150℃ 下的测定 (标样: 聚苯乙烯, 流速: 1.0ml/min, 柱子: 3xPlgel 10 μ m MlxED-B 300x7.5nm);

5 9、聚合物的熔体流动指数 (MI): 采用德国 GOTTERT 公司的 MI-4 型熔体流动指数测定仪进行测定, 根据 GB/T 3682.1-2018 标准测定。

下面给出的实施例是为了说明本发明, 而不是对本发明的限制。

实施例 1

实施例 1 用于说明镁基固体物的制备。

10 在经过高纯氮气重复置换的反应釜中, 依次加入 10.86g 无水氯化镁、249mL 甲苯、10.75g 环氧氯丙烷、70.7g 磷酸三丁酯, 在 60℃ 温度条件下, 在 300rpm 的搅拌条件下维持 2 小时。然后加入 2.56g 邻苯二甲酸酐, 在 60℃ 再维持 1 小时。将溶液降温到 14℃。提前将 2.1g 表面活性剂 (马来酸酐-甲基丙烯酸酯共聚物的醇解物, 可由广州锐圣研化工科技有限公司以商品名 T632 商购获得) 与 220ml 食品级 100 号的白油 (运动黏度 (40℃)

15 在 100mm²/s) 混合均匀形成混合物 A。40min 内同时开始分别滴入 151ml 四氯化钛和混合物 A。滴加完毕后, 在 400rpm 转速下搅拌 1 小时。随后在 3 小时内逐渐升温到 80℃。过滤母液, 固体用热甲苯洗涤 2 次后, 再用己烷洗涤 2 次, 干燥得到含钛的镁基固体物。所得固体物的平均粒径 D50 是 34.2 μ m, SPAN 值 (即 (D90-D10)/D50) 为 0.60, 钛含量是 2.0% (重量), Mg 含量是 20.3% (重量)。固体物的显微镜照片见于图 7。

20 该固体物采用氮气吸附法测试并运用 NLDFT 算法的孔径分布图于图 1 所示。从图 1 可见其孔径分布显示为多峰孔径分布, 孔径在 10nm 以下至少包含一个峰孔径分布, 并且同时孔径在 10nm 以上还至少包含另一个峰的孔径分布。

采用氮气吸附法测得固体物孔径数据见于表 1。

25 实施例 2

实施例 2 用于说明镁基固体物的制备。

在经过高纯氮气重复置换的反应釜中, 依次加入 10.86g 无水氯化镁、194ml 甲苯、10.75g 环氧氯丙烷、75.12 磷酸三丁酯, 在 60℃ 温度条件下, 在搅拌下维持 2 小时。然后加入 3.2g 邻苯二甲酸酐, 在 60℃ 再维持 1 小时。将溶液降温到 24℃, 加入 40ml 甲苯稀

30 释的 2.5g 表面活性剂 (马来酸酐-甲基丙烯酸酯共聚物的醇解物, 可由广州锐圣研化工科技有限公司以商品名 T632 商购获得), 继续搅拌 1 小时。40min 内同时开始分别滴入 136ml

四氯化钛和 240ml 食品级 100 号的白油（运动黏度(40℃)在 100mm²/s）。滴加完毕后，在 400rpm 转速下搅拌 1 小时。随后逐渐升温到 80℃。过滤母液，固体用热甲苯洗涤 2 次后，再用己烷洗涤 2 次，干燥得到含钛的镁基固体物。所得固体物的平均粒径 D50 是 62.1 μm，SPAN 值 0.63，钛含量是 2.3%（重量），Mg 含量是 21.1%（重量）。

- 5 该固体物采用氮气吸附法测试并运用 NLDT 算法的孔径分布图于图 2 所示。从图 2 可见其孔径分布显示为多峰孔径分布，孔径在 10nm 以下至少包含一个峰孔径分布，并且同时孔径在 10nm 以上还至少包含另一个峰的孔径分布。

采用氮气吸附法测得固体物孔径数据见于表 1。

10 实施例 3

采用实施例 1 的方法制备镁基固体物，不同之处在于所用的环氧氯丙烷量改为 14.2g，磷酸三丁酯的量改为 53.2g，甲苯量改为 197ml，四氯化钛量改为 133ml，加入邻苯二甲酸酐，在 60℃再维持 1 小时后，将溶液降温到 8℃。所得固体物钛含量是 2.1%（重量），Mg 含量是 21.2%（重量）。

- 15 该固体物采用氮气吸附法测试并运用 NLDT 算法的孔径分布图于图 3 所示。从图 3 可见其孔径分布显示为多峰孔径分布，孔径在 10nm 以下至少包含一个峰孔径分布，并且同时孔径在 10nm 以上还至少包含另一个峰的孔径分布。

采用氮气吸附法测得固体物孔径数据见于表 1。

20 实施例 4

采用实施例 1 的方法制备镁基固体物，不同之处在于所用的环氧氯丙烷量改为 7.2g，磷酸三丁酯的量改为 65.1g，并且加入磷酸三丁酯后继续加入 2.2g 乙醇，白油量改为 184ml，四氯化钛量改为 203ml，加入邻苯二甲酸酐，在 60℃再维持 1 小时后，将溶液降温到 0℃。所得固体物钛含量是 3.6%（重量），Mg 含量是 20.2%（重量）。

- 25 采用氮气吸附法测得固体物孔径数据见于表 1，其孔径分布显示为多峰孔径分布。

实施例 5

采用实施例 1 的方法制备含钛镁基固体物，不同之处在于所用的环氧氯丙烷量 10.75g，磷酸三丁酯的量改为 33.2g，甲苯量改为 72ml，白油量改为 120ml，四氯化钛量改为 112ml，
30 加入邻苯二甲酸酐，在 60℃再维持 1 小时后，将溶液降温到 0℃，所得固体物钛含量是 2.6%（重量），Mg 含量是 21.4%（重量）。

采用氮气吸附法测得固体物孔径数据见于表 1，其孔径分布显示为单峰孔径分布。

对比例 1

采用专利 CN107207657A 中实施例 1 的制备方法制备的固体物，不同之处将表面活性剂 VISCOPLEX 改为本发明实施例 1 所用表面活性剂。所得固体物的平均粒径 D50 是 27.1 μm，SPAN 值 1.24，钛含量是 2.1%（重量），Mg 含量是 20.2%（重量）。

采用氮气吸附法测得固体物孔径数据见于表 1，其孔径分布图于图 4 所示，显示为单峰孔径分布。图 4 为 NLDFT 算法孔径分布图。

10 对比例 2

采用专利 CN1097597C 中实施例 1 的制备方法制备的固体物，不同之处在于不加入给电子体邻苯二甲酸二异丁酯以及将后续步骤改为，析出固体物后过滤母液，固体用热甲苯洗涤 2 次后，再用己烷洗涤 2 次，干燥得到含钛的镁基固体物。所得固体物的平均粒径 D50 是 24.1 μm，SPAN 值 1.14，钛含量是 2.3%（重量），Mg 含量是 21.1%（重量）。

15 采用氮气吸附法测得固体物孔径数据见于表 1，其孔径分布为单峰孔径分布。

表 1

项目	催化 剂孔 径分 布形 态	NLDFT 算法					比表面 积 (m ² /g)	孔体积 (cm ³ /g)
		孔径< 10nm 的 峰的最 可几孔 径 nm	孔径 ≥10nm 的 峰最可几 孔径 nm	孔径< 5nm 的孔 体积占比	孔径 ≥30nm 的 孔体积占比	孔径<10nm 的孔体积与 孔径≥10nm 的孔体积的 比值		
实施例 1	多峰	3.2	86.2	0.652	0.144	4.81	205.59	0.218
实施例 2	多峰	2.9	68.5	0.174	0.536	0.37	165.13	0.413
实施例 3	多峰	1.6	34.3	0.555	0.291	1.58	227.79	0.274
实施例 4	多峰	4.6	73.9	0.738	0.056	8.02	243.39	0.179
实施例 5	单峰	2.7	无峰	0.655	0.028	20.62	229.36	0.18
对比例 1	单峰	4.3	无峰	0.663	0.02	35.71	184.86	0.182
对比例 2	单峰	5	无峰	0.529	0.002	38.42	144.6	0.172

注：NLDFT 算法下孔径<5nm 的孔体积占比是指采用 NLDFT 算法得到的孔径<5nm 的孔体积与在该算法下计算的总孔体积的比值，其他表示方式的意思据此类推。表 1 给出孔体积是 BJH 算法孔体积。

20

实施例 6

A、固体催化剂组分的制备

在经过高纯氮气重复置换的反应釜中，依次加入 10.86g 无水氯化镁、249mL 甲苯、

10. 75g 环氧氯丙烷、70.7g 磷酸三丁酯，在 60℃温度条件下，在 300rpm 搅拌下维持 2 小时。然后加入 2.5g 邻苯二甲酸酐，在 60℃再维持 1 小时。将溶液降温到 15℃。提前将 2.1g 表面活性剂（马来酸酐-甲基丙烯酸酯共聚物的醇解物，可由广州锐圣研化工科技有限公司以商品名 T632 商购获得）与 220mL 食品级 100 号的白油（运动黏度（40℃）在 100mm²/s）
- 5 混合均匀形成混合物 1。40min 内同时开始分别滴入 151mL 四氯化钛和混合物 1。滴加完毕后，在 400rpm 转速下搅拌 1 小时。随后在 3 小时内逐渐升温到 80℃。加入 3mL 邻苯二甲酸二正丁酯给电子体，升温到 85℃，恒温 1 小时。过滤，固体用热甲苯洗涤两次。再加入四氯化钛 80mL 和甲苯 120mL 在 110℃恒温 0.5 小时并过滤，重复此操作。然后将所得固体用己烷洗涤 5 次后真空干燥得到烯烃聚合催化剂组分固体物。催化剂组分数据见于表 3。
- 10 采用氮气吸附法测得固体物孔径数据见于表 2。该催化剂的孔径分布为多峰孔径分布。
- B、丙烯聚合
- 在一个 5 升高压反应釜中，经氮气充分置换后，在室温下加入 5mL 三乙基铝的己烷溶液（三乙基铝的浓度为 0.5mmol/mL）、1mL 环己基甲基二甲氧基硅烷（CHMMS）的己烷溶液（CHMMS 的浓度为 0.1mmol/mL）、10mL 无水己烷和 10mg 实施例 6 的催化剂组分。引入 1 升
- 15 标准状态下的氢气和 1.15 千克的液体丙烯。升温至 70℃，在 70℃下聚合反应 1 小时，反应结束后，将反应釜降温并停搅拌排出反应产物，得到烯烃聚合物，催化剂的聚合结果和聚合物数据见表 3。

实施例 7

- 20 A、固体催化剂组分的制备
- 在经过高纯氮气重复置换的反应釜中，依次加入 10.86g 无水氯化镁、272mL 甲苯、9.76g 环氧氯丙烷、78g 磷酸三丁酯，在 60℃温度条件下，在 300rpm 搅拌下维持 2 小时。然后加入 3g 邻苯二甲酸酐，在 60℃再维持 1 小时。将溶液降温到 10℃。提前将 3.2g 表面活性剂（马来酸酐-甲基丙烯酸酯共聚物的醇解物，可由广州锐圣研化工科技有限公司
- 25 以商品名 T632 商购获得）与 240mL 食品级 100 号的白油（运动黏度（40℃）在 100mm²/s）混合均匀形成混合物 1。40min 内同时开始分别滴入 135mL 四氯化钛和混合物 1。滴加完毕后，在 400rpm 转速下搅拌 2 小时。随后在 3 小时内逐渐升温到 85℃。升温过程中加入 2,4-戊二醇二苯甲酸酯给电子体 3mL，升温到 85℃，恒温 1 小时。过滤，固体用热甲苯洗涤两次。再加入四氯化钛 80mL 和甲苯 120mL 在 110℃恒温 0.5 小时并过滤，重复此操作。然后
- 30 将所得固体用己烷洗涤 5 次后真空干燥得到烯烃聚合催化剂组分固体物。催化剂组分数据见于表 3。

该固体物采用氮气吸附法测试并运用 NLDT 算法的孔径分布图于图 5 所示。从图 5 可见其孔径分布显示为多峰孔径分布，孔径在 10nm 以下至少包含一个峰孔径分布，并且同时孔径在 10nm 以上还至少包含另一个峰的孔径分布。采用氮气吸附法测得固体物孔径数据见于表 2。

5 B、丙烯聚合

丙烯聚合方法同实施例 6，催化剂聚合数据和聚合物数据见表 3。

实施例 8

A、固体催化剂组分的制备

10 在经过高纯氮气重复置换的反应釜中，依次加入 10.86g 无水氯化镁、211mL 甲苯、11.5g 环氧氯丙烷、68g 磷酸三丁酯，在 60℃温度条件下，在搅拌下维持 2 小时。然后加入 2.5g 邻苯二甲酸酐，在 60℃再维持 1 小时。将溶液降温到 0℃，加入 9,9-二甲氧基甲基苄 3g，继续搅拌 60min。提前将 2.5g 表面活性剂（马来酸酐-甲基丙烯酸酯共聚物的醇解物，可由广州锐圣研化工科技有限公司以商品名 T632 商购获得）与 260mL 食品级 100
15 号的白油（运动黏度(40℃)在 100mm²/s）混合均匀形成混合物 1。40min 内同时开始分别滴入 165mL 四氯化钛和混合物 1，滴加完毕后，在 400rpm 转速下搅拌 1 小时。随后在 4 小时内逐渐升温到 85℃，恒温 1 小时。过滤，固体用热甲苯洗涤两次。再加入四氯化钛 80mL 和甲苯 120mL 在 110℃恒温 0.5 小时并过滤，重复此操作。然后将所得固体用己烷洗涤 5 次后真空干燥得到烯烃聚合催化剂组分固体物。催化剂组分数据见于表 3。

20 采用氮气吸附法测得固体物孔径数据见于表 2。该催化剂的孔径分布为多峰孔径分布。

B、丙烯聚合

丙烯聚合方法同实施例 6，催化剂聚合数据和聚合物数据见表 3。

实施例 9

25 A、固体催化剂组分的制备

基本上与实施例 6 相同，不同之处仅在于环氧氯丙烷量改为 14.2g，磷酸三丁酯的量改为 53.2g，甲苯量改为 197mL，四氯化钛量改为 133mL，加入邻苯二甲酸酐，在 60℃再维持 1 小时后，将溶液降温到 8℃。催化剂组分数据见于表 3。

采用氮气吸附法测得催化剂孔径数据见于表 2。该催化剂的孔径分布为多峰孔径分布。

30 B、丙烯聚合

丙烯聚合方法同实施例 6，催化剂聚合数据和聚合物数据见表 3。

实施例 10

A、固体催化剂组分的制备

基本上与实施例 6 相同，不同之处在于所用的环氧氯丙烷量改为 7.2g，磷酸三丁酯的
5 量改为 65.1g，并且加入磷酸三丁酯后继续加入 2.2g 乙醇，白油量改为 184ml，四氯化钛
量改为 203ml，加入邻苯二甲酸酐，在 60℃再维持 1 小时后，将溶液降温到 0℃。催化剂
组分数据见于表 3。

采用氮气吸附法测得固体物孔径数据见于表 2，其孔径分布显示为多峰孔径分布。

B、丙烯聚合

10 丙烯聚合方法同实施例 6，催化剂聚合数据和聚合物数据见表 3。

实施例 11

A、固体催化剂组分的制备

在经过高纯氮气重复置换的反应釜中，依次加入 10.86g 无水氯化镁、104g 甲苯、10.5g
15 环氧氯丙烷、70.0g 磷酸三丁酯，1.5mL 乙二醇二丁醚在 60℃温度条件下，以 300RMP 的转
速搅拌维持 2 小时。然后加入 3.4g 邻苯二甲酸酐，在 60℃继续搅拌 1 小时。将溶液降温
到 14℃。提高搅拌到 400RMP。提前将 128.5g 食品级 100 号白油(运动黏度(40℃)在 100mm²/s)
和 5.7g 表面活性剂(T602，可由广州锐圣研化工科技有限公司商购获得)混合形成混合
物 1。在 60min 内同时将 181.7mL 四氯化钛和混合物 1 滴入溶液中。滴加完毕继续维持 1
20 小时，得到混合物 2。逐渐升温到 80℃。加入 2-异丙基-2-异戊基-1,3-二甲氧基丙烷 2.0mL，
升温到 85℃继续维持 1 小时。过滤清液后，固体物用 200mL 甲苯洗涤 3 次。加入 120mL
甲苯，80mL 四氯化钛，90℃处理 1 小时，除去滤液。加入 120mL 甲苯，80mL 四氯化钛，
110℃处理 1 小时，除去滤液。再用 200mL 己烷重复洗涤 4 次后，得烯烃聚合催化剂组分
固体物。催化剂物性数据见于表 3。催化剂孔径数据见于表 2。

25 B、丙烯聚合

丙烯聚合方法同实施例 6，催化剂聚合数据和聚合物数据见表 3。

实施例 12

A、固体催化剂组分的制备

30 在经过高纯氮气重复置换的反应釜中，依次加入 10.86g 无水氯化镁、104g 甲苯、7.2g
环氧氯丙烷、75.2g 磷酸三丁酯，1.5mL 2-异丙基-2-异戊基-1,3-二甲氧基丙烷，在 60℃

温度条件下，以 300RMP 搅拌维持 2 小时。然后加入 4.59g 邻苯二甲酸酐，在 60℃再维持 1 小时。将溶液降温到 14℃。提高搅拌到 400RMP。提前将 128.5g 食品级 100 号白油（运动黏度(40℃) 在 100mm²/s）和 5.7g 表面活性剂（T602，可由广州锐圣研化工科技有限公司商购获得）混合形成混合物 1。在 60min 内同时将 81.7mL 四氯化钛和混合物 1 滴入溶液
5 中。滴加完毕继续维持 1 小时。逐渐升温到 80℃并保持 1 小时。过滤清液后，固体物用 200mL 甲苯洗涤 2 次。加入 160mL 甲苯，40mL 四氯化钛，和 2-异丙基-2-异戊基-1,3-二甲氧基丙烷 2.6mL，升温到 85℃继续维持 2 小时。除去滤液，加入 120mL 甲苯，80mL 四氯化钛，90℃处理 1 小时，除去滤液。加入 120mL 甲苯，80mL 四氯化钛，110℃处理 1 小时，除去滤液。固体物再用 200mL 己烷重复洗涤 5 次后，得烯烃聚合催化剂组分固体物。催化
10 剂物性数据见于表 3。催化剂孔径数据见于表 2。

B、丙烯聚合

丙烯聚合方法同实施例 6，催化剂聚合数据和聚合物数据见表 3。

实施例 13

15 A、固体催化剂组分的制备

在经过高纯氮气重复置换的反应釜中，依次加入 10.86g 无水氯化镁、104g 甲苯、12.43g 环氧氯丙烷、75.2g 磷酸三丁酯，在 60℃温度条件下，以 300RMP 搅拌维持 2 小时。然后加入 4.59g 邻苯二甲酸酐，在 60℃再维持 1 小时。将溶液降温到 14℃。提高搅拌到 400RMP。提前将 128.5g 食品级 100 号白油（运动黏度(40℃) 在 100mm²/s）和 5.7g 表面
20 活性剂（T602，可由广州锐圣研化工科技有限公司商购获得）混合形成混合物 1。在 60min 内同时将 81.7mL 四氯化钛和混合物 1 滴入溶液中。滴加完毕继续维持 1 小时。逐渐升温到 80℃并保持 1 小时。过滤清液后，固体物用 200mL 甲苯洗涤 2 次。加入 160mL 甲苯，40mL 四氯化钛，和 2-异丙基-2-异戊基-1,3-二甲氧基丙烷 3.6mL，升温到 85℃继续维持 2 小时。除去滤液，加入 120mL 甲苯，80mL 四氯化钛，90℃处理 1 小时，除去滤液。加入 120mL
25 甲苯，80mL 四氯化钛，110℃处理 1 小时，除去滤液。固体物再用 200mL 己烷重复洗涤 5 次后，得烯烃聚合催化剂组分固体物。催化剂物性数据见于表 3。催化剂孔径数据见于表 2。

B、丙烯聚合

丙烯聚合方法同实施例 6，催化剂聚合数据和聚合物数据见表 3。

30

对比例 3

A、固体催化剂组分的制备

基本上与实施例 6 相同，不同之处在于所用的环氧氯丙烷量 10.75g，磷酸三丁酯的量改为 33.2g，甲苯量改为 72ml，白油量改为 120ml，四氯化钛量改为 112ml，加入邻苯二甲酸酐，在 60℃再维持 1 小时后，将溶液降温到 0℃。催化剂组分数据见于表 3。

- 5 采用氮气吸附法测得催化剂孔径数据见于表 2。该催化剂的孔径分布为单峰孔径分布。

B、丙烯聚合

丙烯聚合方法同实施例 6，催化剂聚合数据和聚合物数据见表 3。

对比例 4

- 10 A、固体催化剂组分的制备

基本上与实施例 6 相同，不同之处在于所用的磷酸三丁酯的量改为 38.8g。催化剂组分数据见于表 3。

采用氮气吸附法测得催化剂孔径数据见于表 2。该催化剂的孔径分布为单峰孔径分布。

B、丙烯聚合

- 15 丙烯聚合方法同实施例 6，催化剂聚合数据和聚合物数据见表 3。

对比例 5

- 20 采用专利 CN107207657A 中实施 1 的制备方法制备的固体物，不同之处将表面活性剂 VISCOPLEX 改为实施例 1 所用表面活性剂。然后将固体物与 260ml 含 20%四氯化钛的甲苯溶液和 3ml 邻苯二甲酸二正丁酯给电子体在 85℃恒温 1 小时。过滤，固体用甲苯洗涤两次。再加入四氯化钛 100 毫升和甲苯 150 毫升在 110℃恒温 0.5 小时并过滤，重复此操作。然后将所得固体用己烷洗涤 5 次后真空干燥得到烯烃聚合催化剂组分固体物。催化剂组分数据见于表 3。

该固体物采用氮气吸附法测试并运用 NLDT 算法的孔径分布图于图 6 所示。

- 25 采用氮气吸附法测得催化剂孔径数据见于表 2。该催化剂的孔径分布为单峰孔径分布。
丙烯聚合方法同实施例 6，催化剂聚合数据和聚合物数据见表 3。

对比例 6

- 30 采用专利 CN1097597C 中实施 1 的制备方法制备的固体物，不同之处在于将邻苯二甲酸二异丁酯改为 9,9-二甲氧基甲基芴 1.5g。催化剂组分数据见于表 3。

采用氮气吸附法测得催化剂孔径数据见于表 2。该催化剂的孔径分布为单峰孔径分布。

丙烯聚合方法同实施例 6，催化剂聚合数据和聚合物数据见表 3。

对比例 7

采用专利 CN1097597C 中实施 1 的制备方法制备的固体物，不同之处在于所用的邻苯

5 二甲酸二异丁酯改为 2,4- 戊二醇二苯甲酸酯 1.5ml。催化剂组分数据见于表 3。

采用氮气吸附法测得催化剂孔径数据见于表 2。该催化剂的孔径分布为单峰孔径分布。

丙烯聚合方法同实施例 6，催化剂聚合数据和聚合物数据见表 3。

对比例 8

10 采用专利 CN1097597C 中实施 1 的制备方法制备的固体物，不同之处在于所用的邻苯二甲酸二异酯改为 2-异丙基-2-异戊基-1,3-二甲氧基丙烷 1.5ml。催化剂组分数据见于表 3。

采用氮气吸附法测得催化剂孔径数据见于表 2。该催化剂的孔径分布为单峰孔径分布。

丙烯聚合方法同实施例 6，催化剂聚合数据和聚合物数据见表 3。

15

表 2

项目	催化剂 孔径分 布形态	NLDFT 算法				比表面积 (m ² /g)	孔体积 (cm ³ /g)
		孔径< 10nm 的 峰的最 可几孔 径 nm	孔径 ≥10nm 的峰的最 可几孔径 nm	孔径< 5nm 的 孔体积 占比	孔径 ≥30nm 的 孔体积占 比		
实施例 6	多峰	3.4	82.0	0.648	0.166	264.62	0.288
实施例 7	多峰	2.7	68.5	0.503	0.312	156.71	0.200
实施例 8	多峰	2.3	68.5	0.245	0.501	316.91	0.447
实施例 9	多峰	1.6	34.2	0.505	0.331	332.56	0.395
实施例 10	多峰	4.0	71.1	0.701	0.076	373.39	0.301
实施例 11	多峰	2.9	68.5	0.553	0.285	299.09	0.333
实施例 12	多峰	4.6	31.7	0.672	0.088	347.21	0.271
实施例 13	多峰	2.7	42.5	0.186	0.571	208.28	0.437
对比例 3	单峰	2.7	无峰	0.792	0.022	314.90	0.204
对比例 4	单峰	2.9	无峰	0.763	0.033	316.76	0.224
对比例 5	单峰	4.0	无峰	0.752	0.007	399.93	0.323
对比例 6	单峰	3.8	无峰	0.531	0.002	202.32	0.197
对比例 7	单峰	4.0	无峰	0.509	0.002	218.51	0.212
对比例 8	单峰	3.8	无峰	0.551	0.002	233.02	0.222

注：NLDFT 算法下孔径<5nm 的孔体积占比是指采用 NLDFT 算法得到的孔径<5nm 的孔

体积与在该算法下计算的总孔体积的比值，其他表示方式的意思据此类推。表 2 给出孔体积是 BJH 算法孔体积。

表 3

项目	Ti wt%	Mg wt%	内给电 子体 wt%	聚合活性 KgPP/gCat	BD g/cm ³	II wt%	MI (g/10min)	MWD
实施例 6	1.78	18.3	8.4	38.4	0.43	98.3	4.3	6.1
实施例 7	1.83	18.1	10.4	34.4	0.42	98.5	4.7	8.4
实施例 8	1.83	18.1	9.4	54.7	0.44	98.5	3.7	5.2
实施例 9	1.63	18.2	9.1	32.3	0.40	98.1	4.5	6.2
实施例 10	3.62	17.5	9.3	28.8	0.39	98.4	3.3	5.7
实施例 11*	1.94	17.7	9.2	58.2	0.43	98.0	3.5	5.8
实施例 12	2.28	18.4	9.5	72.4	0.43	98.7	3.8	4.7
实施例 13	1.78	18.7	9.5	56.1	0.42	98.5	3.8	4.9
对比例 3	1.58	18.4	8.7	37.1	0.47	97.6	5.1	4.9
对比例 4	1.82	18.3	8.7	32.5	0.45	97.8	3.6	5.3
对比例 5	1.34	18.7	9.2	24.8	0.39	97.7	4.6	4.8
对比例 6	2.13	18.6	9.9	54.1	0.45	98.1	3.8	3.7
对比例 7	2.12	18.5	10.1	50.4	0.42	98.4	4.5	6.7
对比例 8	2.10	18.3	9.4	42.1	0.45	97.5	3.6	3.2

*实施例 11 内给电子含量为 2-异丙基-2-异戊基-1,3-二甲氧基丙烷的含量

- 5 由表 1-3 和图 1-6 的数据可看出，本发明获得的含钛的镁基固体物和氯化镁负载型烯烃聚合催化剂组分均具有多峰孔径分布特征，并且比表面积较高。而对比例所示的同为氯化镁负载型烯烃聚合催化剂则只具有单峰孔径分布特征。基于本发明催化剂用于丙烯聚合时，具有较高的聚合活性和较高立构定向能力，所制备的聚合物的分子量分布较宽。

应当注意的是，以上所述的实施例仅用于解释本发明，并不构成对本发明的任何限制。

- 10 通过参照典型实施例对本发明进行了描述，但应当理解为其中所用的词语为描述性和解释性词汇，而不是限定性词汇。可以按规定在本发明权利要求的范围内对本发明作出修改，以及在不背离本发明的范围和精神内对本发明进行修订。尽管其中描述的本发明涉及特定的方法、材料和实施例，但是并不意味着本发明限于其中公开的特定例，相反，本发明可扩展至其他所有具有相同功能的方法和应用。

权 利 要 求

1. 一种具有多峰孔分布的镁基固体物，其以卤化镁为载体且含有钛元素，并且，通过氮气吸附法测定，所述镁基固体物具有不低于 $50\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积，并且所述镁基固体物的孔径分布在 1nm – 300nm 的范围内，其中，在小于 10nm 的孔径范围和在不小于 10nm 的孔径范围，分别具有至少一个峰；优选地在小于 10nm 的孔径范围的峰的最可几孔径为 2nm – 8nm ，优选为 2nm – 6nm ；同时，在不小于 10nm 的孔径范围的峰的最可几孔径为 15nm – 200nm ，优选为 20nm – 100nm ，更优选为 30nm – 90nm 。

2. 权利要求 1 所述的镁基固体物，其特征在于，所述镁基固体物中，孔径小于 10nm 的孔的孔体积与孔径不小于 10nm 的孔的孔体积的比值为 $(0.1\text{--}20):1$ ，优选为 $(0.25\text{--}15):1$ 。

3. 权利要求 1 或 2 所述的镁基固体物，其特征在于，孔径小于 5nm 的孔的孔体积占总孔体积的 10% – 90% ，优选为 15% – 70% ；孔径不小于 30nm 的孔的孔体积占总孔体积的 5% – 70% ，优选为 10% – 60% 。

4. 一种权利要求 1–3 中任一项所述的镁基固体物的制备方法，包括：

S1. 使卤化镁与路易斯碱在有机溶剂中接触，形成含镁溶液；

S2. 使所述含镁溶液、惰性分散介质和路易斯酸接触，形成混合物；

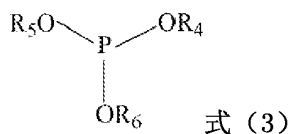
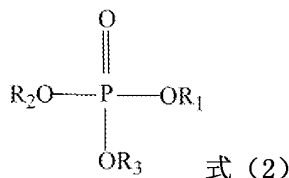
S3. 在助析出剂和表面活性剂的存在下，使所述镁基固体物从所述混合物中析出，

其中，步骤 S1 中，所述路易斯碱包括有机磷化合物，且以每摩尔卤化镁计，所述有机磷化合物的用量为 $1.5\text{--}10$ 摩尔，优选 $2\text{--}5$ 摩尔；更优选地，所述路易斯碱还包括有机环氧化合物；步骤 S2 中，所述路易斯酸包含钛化合物。

5. 权利要求 4 所述的制备方法，其特征在于，步骤 S1 中，所述卤化镁的通式如式 (1) 所示：



式 (1) 中， X^1 为卤素，优选为氯、溴或碘，优选地，所述卤化镁为二氯化镁；和/或所述有机磷化合物选自式 (2) 或式 (3) 所示的化合物中的一种或多种：



式(2)和式(3)中, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 各自独立地选自1-20个碳原子的直链或支链烷基、环烷基或芳香烃基及带有取代基的芳香烃基, 优选地所述有机磷化合物为磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三丁酯、磷酸三戊酯、磷酸三苯酯、亚磷酸三甲酯、亚磷酸三乙酯、亚磷酸三丁酯和亚磷酸苯甲酯中的一种或多种; 和/或

所述有机溶剂选自芳香族烃类化合物和卤代烃类化合物中的一种或多种, 优选为甲苯、乙苯、苯、二甲苯和氯苯中的一种或多种, 更优选地, 以每摩尔卤化镁计, 所述有机溶剂的用量为1-40摩尔, 优选为2-30摩尔。

6. 权利要求4-5中任一项所述的制备方法, 其特征在于, 步骤S2中, 所述惰性分散介质选自煤油、石蜡油、白油、凡士林油、甲基硅油、脂族和环脂族烃类中的一种或多种, 优选为白油、己烷和癸烷中的一种或多种, 更优选地以每克卤化镁计, 所述惰性分散介质的用量为0.1g-300g, 优选为1g-150g; 和/或

所述路易斯酸包括含钛化合物, 所述含钛化合物的通式如式(4)所示:



式(4)中, X^2 为卤素, 优选为氯、溴或碘, R^1 为1-20个碳原子的烃基, m 为1-4的整数, 优选地所述含钛化合物选自四氯化钛、四溴化钛、四碘化钛、四丁氧基钛、四乙氧基钛、一氯三乙氧基钛、二氯二乙氧基钛和三氯一乙氧基钛中的一种或多种, 更优选地以每摩尔卤化镁计, 所述含钛化合物的用量为0.5-25摩尔, 优选为1-20摩尔。

7. 权利要求4-6中任一项所述的制备方法, 其特征在于, 步骤S3中, 所述助析出剂选自有机酸、有机酸酐、有机醚和有机酮中的一种或多种, 优选为乙酸酐、邻苯二甲酸酐、丁二酸酐、顺丁烯二酸酐、均苯四甲酸二酐、醋酸、丙酸、丁酸、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙酮、甲乙酮、二苯酮、甲醚、乙醚、丙醚、丁醚和戊醚中的一种或多种, 更优选地以每摩尔卤化镁计, 所述助析出剂的用量为0.01-1摩尔, 优选为0.04-0.4摩尔; 和/或

所述表面活性剂选自高分子表面活性剂, 优选自(甲基)丙烯酸烷基酯类聚合物和(甲基)丙烯酸烷基酯类的共聚物、马来酸酐聚合物的醇解物和马来酸酐类共聚物的醇解物中的一种或多种, 更优选地以每克卤化镁计, 所述表面活性剂的用量为0.01g-5g, 优选为0.05g-1g。

8. 一种具有多峰孔分布的烯烃聚合用固体催化剂组分, 其包括: 根据权利要求1-7中所述的镁基固体物和至少一种内给电子体。

9. 权利要求8所述固体催化剂组分, 其特征在于, 通过氮气吸附法测定具有多个峰的孔径分布以及不低于 $50\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积; 其中所述固体物的多个峰的孔径分布情况为在1nm-10nm的孔径范围内具有至少第一个峰, 同时在10nm-200nm的孔径范围内具有至少第

二个峰。

10. 权利要求 8-9 所述的固体催化剂组分，其特征在于，所述固体物的多个峰的孔径分布情况为，在 1nm-10nm 的孔径范围内的峰的最可几孔径为 2nm-8nm，进一步优选为 2nm-6nm；在 10nm-200nm 的孔径范围内的峰的最可几孔径为 15nm-200nm，优选为 20nm-100nm，更优选为 30nm-90nm。

11. 权利要求 8-10 所述的固体催化剂组分，其特征在于，孔径小于 5nm 的孔的孔体积占总孔体积为 10%-90%，优选为 15%-70%；同时，孔径不小于 30nm 的孔的孔体积占总孔体积为 5%-70%，优选为 10%-60%。

12. 权利要求 8 所述的固体催化剂组分，其中所述内给电子体选自酯、醚、酮、胺、硅烷的一种或多种，优选为一元或多元脂肪族羧酸酯、芳香族羧酸酯、二醇酯类化合物、二醚类化合物至少一种，优选为包括二元的脂肪族羧酸酯、芳香族羧酸酯、二元醇酯类和二醚类化合物中的至少一种，更优选包括邻苯二甲酸酯类、丙二酸酯类、琥珀酸酯类、戊二酸酯类、二醇酯类、二醚类、新戊酸酯或碳酸酯类中的至少一种。

13. 一种权利要求 8-12 中任一项所述的烯烃聚合用固体催化剂组分的制备方法，包括：至少一种内给电子体在所述镁基固体物的制备过程中加入，或/和，至少一种内给电子体与所述镁基固体物接触，得到所述烯烃聚合用固体催化剂组分。

14. 一种烯烃聚合用催化剂体系，包括：

(1) 权利要求 8-12 中任一项所述的固体催化剂组分；

(2) 烷基铝化合物；以及

任选地 (3) 外给电子体。

15. 一种权利要求 8-12 中任一项所述的固体催化剂组分或权利要求 14 所述的催化剂体系在烯烃聚合反应中、尤其是丙烯聚合反应中的应用。