

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200580004059.7

[51] Int. Cl.

C08F 10/00 (2006.01)

C08F 4/02 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 12 月 2 日

[11] 授权公告号 CN 100564404C

[22] 申请日 2005.2.2

[21] 申请号 200580004059.7

[30] 优先权

[32] 2004.2.6 [33] DE [31] 102004006113.0

[32] 2004.3.24 [33] US [31] 60/556,272

[86] 国际申请 PCT/EP2005/001030 2005.2.2

[87] 国际公布 WO2005/075521 英 2005.8.18

[85] 进入国家阶段日期 2006.8.4

[73] 专利权人 巴塞尔聚烯烃有限公司

地址 德国韦瑟灵

[72] 发明人 S·米汉 M·黑塞

[56] 参考文献

US20030130111A1 2003.7.10

US2994667A 1961.8.1

US20030204032A1 2003.10.30

US5698758A 1997.12.16

US20030203808A1 2003.10.30

US5716898A 1998.2.10

US5426082A 1995.6.20

US6329315B1 2001.12.11

US20030225225A1 2003.12.4

US20030171207A1 2003.9.11

CN1323277A 2001.11.21

审查员 冯 刚

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 林 森

权利要求书 2 页 说明书 22 页

[54] 发明名称

用于催化剂的载体的制备

[57] 摘要

本发明涉及制备用于催化剂的载体的方法，其包括：a) 制备水凝胶；b) 将水凝胶磨碎得到细粒状的水凝胶；c) 以细粒状的水凝胶为基础制成淤浆；d) 干燥包括细粒状水凝胶的淤浆，以得到用于催化剂的载体，其中在步骤 b) 中形成细粒状水凝胶，其中 - 以粒子的总体积为基础，至少 5% 体积的粒子具有 $>0\ \mu\text{m} - \leq 3\ \mu\text{m}$ 范围内的粒子尺寸；和/或 - 以粒子的总体积为基础，至少 40% 体积的粒子具有 $>0\ \mu\text{m} - \leq 12\ \mu\text{m}$ 范围内的粒子尺寸；和/或 - 以粒子的总体积为基础，至少 75% 体积的粒子具有 $>0\ \mu\text{m} - \leq 35\ \mu\text{m}$ 范围内的粒子尺寸。

1. 制备用于催化剂的载体的方法，其包括：

- a) 制备水凝胶；
- b) 将水凝胶磨碎得到细粒状的水凝胶；
- c) 以细粒状的水凝胶为基础制成淤浆；
- d) 干燥包括细粒状水凝胶的淤浆，以得到用于催化剂的载体；

其中在步骤 b) 中形成细粒状水凝胶，其中

- 以粒子的总体积为基础，至少 5% 体积的粒子具有 $>0\ \mu\text{m}-\leq 3\ \mu\text{m}$ 范围内的粒子尺寸；和

- 以粒子的总体积为基础，至少 40% 体积的粒子具有 $>0\ \mu\text{m}-\leq 12\ \mu\text{m}$ 范围内的粒子尺寸；和

- 以粒子的总体积为基础，至少 75% 体积的粒子具有 $>0\ \mu\text{m}-\leq 35\ \mu\text{m}$ 范围内的粒子尺寸。

2. 如权利要求 1 所述的制备用于催化剂的载体的方法，其中在步骤 b) 形成水凝胶，其中以粒子的总体积为基础，至少 90% 体积的水凝胶粒子具有 $>0\ \mu\text{m}-\leq 35\ \mu\text{m}$ 范围内的粒子尺寸。

3. 如权利要求 1 或 2 中所述的制备用于催化剂的载体的方法，其中在步骤 b) 中生成的细粒状水凝胶具有以氧化物计算的在 $>0\text{wt\%}-\leq 25\text{wt\%}$ 范围内的固体含量。

4. 如权利要求 1 或 2 所述的制备用于催化剂的载体的方法，其中在步骤 b) 形成细粒状水凝胶，其中以粒子的总体积为基础，至少 40% 体积的水凝胶粒子具有 $>0\ \mu\text{m}-\leq 10\ \mu\text{m}$ 范围内的粒子尺寸。

5. 如权利要求 1 或 2 所述的制备用于催化剂的载体的方法，其中在步骤 b) 形成细粒状水凝胶，其中以粒子的总体积为基础，至少 10% 体积的水凝胶粒子具有 $>0\ \mu\text{m}-\leq 2.8\ \mu\text{m}$ 范围内的粒子尺寸。

6. 如权利要求 1 或 2 所述的制备用于催化剂的载体的方法，其中无机氢氧化物、氧化物和/或盐加入到步骤 b) 的水凝胶中和/或步骤

c)的淤浆中。

7. 如权利要求1或2所述的制备用于催化剂的载体的方法,其中以总的固体含量为基础,无机氢氧化物、氧化物和/或盐以 $\leq 10\text{wt}\%$ 的量加入到步骤b)的水凝胶中和/或步骤c)的淤浆中。

8. 如权利要求1或2所述的制备用于催化剂的载体的方法,其中以总的固体含量为基础, AlOOH 以 $1\text{wt}\% - 30\text{wt}\%$ 的量加入到步骤b)的水凝胶中和/或步骤c)的淤浆中。

9. 如权利要求1或2所述的制备用于催化剂的载体的方法,其中以总的固体含量为基础,碱土金属的化合物以 $1\text{wt}\% - 10\text{wt}\%$ 的量加入到步骤b)的水凝胶中和/或步骤c)的淤浆中。

10. 如权利要求1或2所述的制备用于催化剂的载体的方法,其中以总的固体含量为基础,羟甲基纤维素以 $0.1\text{wt}\% - 10\text{wt}\%$ 的量加入到步骤b)的水凝胶中和/或步骤c)的淤浆中。

11. 如权利要求1或2所述的制备用于催化剂的载体的方法,其中在步骤c)中,以总的重量为基础,淤浆的固体含量设定为 $\leq 20\text{wt}\%$ 范围内。

12. 如权利要求1或2所述的制备用于催化剂的载体的方法,其中通过喷雾干燥进行包括细粒状水凝胶的淤浆的干燥。

13. 如权利要求1或2所述的制备用于催化剂的载体的方法,其中以粒子的总体积为基础, $\leq 5\%$ 体积的干燥后获得的载体粒子具有 $>0\text{ }\mu\text{m} - \leq 25\text{ }\mu\text{m}$ 范围内的粒子尺寸。

14. 如权利要求1或2所述的制备用于催化剂的载体的方法,其中干燥后生成的载体粒子具有 $1\text{ }\mu\text{m} - 350\text{ }\mu\text{m}$ 范围内的平均粒子尺寸。

用于催化剂的载体的制备

本发明涉及制备用于催化剂的载体的方法和相应的用于催化剂的载体。

在工业上，聚合反应通常以气相或悬浮聚合反应进行，对此，均相催化剂仅具有有限的合适度。常常发生附聚，结果是催化剂沉积在例如反应器壁上等。而且，均相催化剂得到不能被传送的细聚合物粉末。这很容易带上静电荷，导致粉尘爆炸。为此原因，已经开发了负载的催化剂。

包括无机化合物如氧化硅或氧化铝例如硅胶或改性硅胶作为载体材料的聚合反应催化剂，在聚合物的制备中起到了重要作用。正如催化剂的组成一样，该载体材料的组成对聚合反应工艺中催化剂的性能、催化剂的活性以及生成的聚合物的结构和性能具有重要的影响。

当使用载体而非均相聚合反应时遇到的一个缺点是催化剂活性的降低。由现有技术已知的粒状载体具有例如低产率和高细粒含量，其导致不经济的工艺。

现有技术中众所周知制备硅胶作为催化剂的载体材料的方法。例如，在 DE-A 25 40 279 中公开了制备用于不饱和化合物聚合反应的载体材料和催化剂的基本方法。它从粒径为 1mm-8mm 的球形二氧化硅水凝胶起始。

WO 97/48742 公开了粒子尺寸为 $2\mu\text{m}-250\mu\text{m}$ 和比表面积为 $100\text{m}^2/\text{g}-1000\text{m}^2/\text{g}$ 的松团聚的催化剂载体组合物，其中载体粒子包括平均粒子尺寸小于 $30\mu\text{m}$ 的无机氧化物粒子和将这些粒子相互松散结合起来的粘合剂。

WO 97/48743 涉及脆性团聚的催化剂载体粒子，其平均粒子尺寸为 $2\mu\text{m}-250\mu\text{m}$ 和比表面积为 $1\text{m}^2/\text{g}-1000\text{m}^2/\text{g}$ ，和其通过喷雾干燥平均粒子尺寸为 $3\mu\text{m}-10\mu\text{m}$ 的基本粒子进行制备。生产附聚催化

剂载体粒子的基本粒子是以干的和任选地湿磨的无机氧化物粒子在水中的淤浆提供的。

EP 1 120 158 公开了齐格勒-纳塔型催化剂体系，其包括作为载体的由平均粒径在 $1\mu\text{m}$ - $10\mu\text{m}$ 范围内的基本粒子组成并且基本粒子间有空隙的粒子的粒状无机氧化物。

特别地，脆性团聚的催化剂载体粒子的缺点是它们生成细粒含量很高的聚合物。术语“细粒含量”指粒子尺寸小于 $250\mu\text{m}$ 的聚合物部分。

高的细粒含量会导致聚合反应过程中，例如在反应器内或减压反应中的缺点，导致聚合物的差的可控度，例如在运输过程中，和导致聚合物产物问题，例如在流动性方面。

例如，高细粒含量会导致在反应器内细粒会带电荷，这样在反应器内形成沉积或者尤其是在气相工艺中，细粒会积聚在例如生产线，特别是卸料生产线上，并堵塞这些生产线。这会要求设备停工。而且，尤其在悬浮工艺中，高的细粒含量会导致例如下游区内的问题。因此，高的细粒含量会导致细粒与溶剂如烃或者例如与加入到聚合反应中的己烷一起引起聚合物的粘附，例如在减压容器内。

而且，高的细粒含量会不利地影响聚合物的传送，尤其在气动传送的情况下。此外，在传送线上或在聚合物的贮存过程中，例如在给料器中，高的细粒含量会导致细粒的分离或带静电荷。在聚合物的运输或贮存过程中，静电荷会导致粉尘爆炸。而且，高的细粒含量会不利地影响聚合物的流动性或滴流性能。例如，减弱的流动性会引起挤出机内，尤其在挤出机螺杆处出问题。

本发明的一个目标是提供制备用于催化剂的载体的方法以及用于催化剂的载体本身，它们克服现有技术的至少一个上述缺点。

我们已经发现此目标可以通过制备用于催化剂的载体的方法实现，其包括：

- a) 制备水凝胶；
- b) 将水凝胶磨碎得到细粒状的水凝胶；

c) 以细粒状的水凝胶为基础制成淤浆;

d) 干燥包括细粒状水凝胶的淤浆, 得到用于催化剂的载体;

其中在步骤 b) 中生成细粒状水凝胶, 其中

- 以粒子的总体积为基础, 至少 5% 体积的粒子具有 $>0\ \mu\text{m} - <3\ \mu\text{m}$ 范围内的粒子尺寸; 和/或

- 以粒子的总体积为基础, 至少 40% 体积的粒子具有 $>0\ \mu\text{m} - <12\ \mu\text{m}$ 范围内的粒子尺寸; 和/或

- 以粒子的总体积为基础, 至少 75% 体积的粒子具有 $>0\ \mu\text{m} - <35\ \mu\text{m}$ 范围内的粒子尺寸。

在从属权利要求中阐述了本发明的方法的有利的实施方案。

本发明进一步提供可以根据本发明制备的用于催化剂的载体, 并且还提供它们用于制备负载的催化剂的用途, 尤其用于烯烃的聚合反应和/或共聚合反应。

为了本发明的目的, 载体是可以根据本发明的方法制备的粒子。这些粒子可以用作催化剂的载体。而且, 可以根据本发明制备的粒子能够自身具有催化活性。

为了本发明的目的, 步骤 b) 中生成的粒子优选是水凝胶粒子, 不是干凝胶粒子或氧化物粒子。涉及粒子尺寸、粒径或平均粒子尺寸的数据是以水凝胶粒子为基础的。

水凝胶是无机氢氧化物的含水的凝胶体, 优选以硅为基础的那些, 它们以三维网状结构存在。干凝胶是例如通过溶剂交换或干燥已经从其中除去水的凝胶体, 因此以凝胶体的总重量为基础, 凝胶体的水含量少于 40wt%。

以水凝胶的总重量为基础, 可以根据本发明制备的水凝胶的水含量优选至少 80wt%, 更优选至少 90wt%。

为了本发明的目的, 术语“水凝胶”指适用于生成载体的所有水凝胶, 优选以无机氢氧化物为基础的那些。术语“水凝胶”优选指以含硅的原材料为基础的水凝胶, 尤其优选以二氧化硅为基础的水凝胶。

优选通过由水玻璃进行酸或碱沉淀制备二氧化硅水凝胶。优选通

过将钠或钾水玻璃溶液加入到矿物酸，如硫酸的旋涡流中制备该水凝胶。随后利用喷嘴将形成的二氧化硅水溶胶喷雾到气体介质中。在使该水溶胶在气体介质中固化之后，借助于喷嘴的选择，在此使用的喷嘴末端会形成平均粒子尺寸可以在例如 1mm-20mm 的范围内变化的水凝胶粒子。该水凝胶粒子优选地具有 2mm-10mm 范围内，更优选 5mm-6mm 范围内的平均粒子尺寸。可以以任何方式，优选在连续逆流方法中用温度约 50℃ - 80℃ 的弱氨水洗涤水凝胶粒子。

在优选的实施方案中，在用碱溶液洗涤前和/或洗涤后，水凝胶粒子可以任选地在 1 小时 - 100 小时的范围内，优选在 5 小时 - 30 小时的范围内进行老化步骤，这可以调节载体的孔体积、表面积和/或平均孔半径。

可以将水凝胶粒子进行筛分和具有优选直径的级分被分离。

根据本发明的水凝胶优选不是由氧化物和/或干凝胶在水中或另一种溶剂中的淤浆形成。可以根据本发明使用的水凝胶优选地是通过上述方法制备的二氧化硅水凝胶。

除了喷雾干燥水溶胶外，同样可以使用现有技术中已知的用于制备水凝胶的其它方法。例如，同样可以使用可以以现有技术已知的方式，例如从含硅的原材料如碱金属硅酸盐、烷基硅酸酯和/或烷氧基硅烷中制备的水凝胶，优选二氧化硅水凝胶，制备根据本发明的载体。

可以使用的水凝胶粒子的尺寸可以在宽范围，例如在从几微米到几厘米的范围内变化。可以使用的水凝胶粒子的尺寸优选地在 1mm-20mm 范围内，但是同样可以使用水凝胶饼。有利地使用尺寸在 < 6mm 范围内的水凝胶粒子。在粒状载体的生产中，可以例如作为副产物得到这些。

可以根据步骤 a) 制备的水凝胶优选地基本是球形。而且，可以根据步骤 a) 制备的水凝胶优选地具有光滑的表面。以 SiO_2 计算，可以根据步骤 a) 制备的二氧化硅水凝胶优选地具有 10wt%-25wt% 范围内，优选在 17wt% 区域内的固体含量。

在步骤 b) 中生成的细粒状水凝胶优选地具有在 > 0wt% - < 25wt%

范围内,更优选 5wt%-15wt%范围内,特别在 8wt%-13wt%范围内,特别优选 9wt%-12wt%范围内,非常特别优选 10wt%-11wt%范围内的固体含量,该百分比以氧化物计算。在步骤 b) 中,以 SiO_2 计算,尤其优选形成固体含量在 $>0\text{wt}\% - <25\text{wt}\%$ 范围内,优选 5wt%-15wt%范围内,更优选 8wt%-13wt%范围内,特别优选 9wt%-12wt%范围内,非常特别优选 10wt%-11wt%范围内的细粒状二氧化硅水凝胶。该固体含量优选地通过稀释,例如通过添加去离子水来设定。

将水凝胶磨碎形成细粒状水凝胶。根据本发明,研磨水凝胶以形成非常细的粒子。根据本发明,在步骤 b) 中形成水凝胶,其中

- 以粒子的总体积为基础,至少 5% 体积的粒子具有 $>0\mu\text{m} - <3\mu\text{m}$ 范围内的粒子尺寸;和/或
- 以粒子的总体积为基础,至少 40% 体积的粒子具有 $>0\mu\text{m} - <12\mu\text{m}$ 范围内的粒子尺寸;和/或
- 以粒子的总体积为基础,至少 75% 体积的粒子具有 $>0\mu\text{m} - <35\mu\text{m}$ 范围内的粒子尺寸。

为了本发明的目的,当提及体积百分比或重量百分比时,无需选择以 % 体积或 wt% 表示的各个比率,使得,以各自的总组成为基础,它们不超过 100% 体积或 100% 重量。

可以由根据本发明已经磨碎的水凝胶粒子制备的载体的优点来源于载体优选地具有紧密的微观结构。没有与特定的理论联系起来,假定根据本发明的水凝胶粒子在载体的形成过程中,可以以高的堆积密度团聚。

包括可以根据本发明由可以根据步骤 b) 形成的水凝胶粒子制备的载体的催化剂体系有利地具有非常好的产率。

细粒状水凝胶的优选的粒子尺寸分布是:以粒子的总体积为基础,其中至少 75% 体积,优选至少 80% 体积,更优选至少 90% 体积的水凝胶粒子具有 $>0\mu\text{m} - <35\mu\text{m}$ 范围内,优选 $>0\mu\text{m} - <30\mu\text{m}$ 范围内,更优选 $>0\mu\text{m} - <25\mu\text{m}$ 范围内,尤其在 $>0\mu\text{m} - <20\mu\text{m}$ 范围内,更优选在 $>0\mu\text{m} - <18\mu\text{m}$ 范围内,甚至更优选 $>0\mu\text{m} - <16\mu\text{m}$ 范围

内, 尤其优选 $> 0\ \mu\text{m} - < 15\ \mu\text{m}$ 范围内, 更特别优选 $> 0\ \mu\text{m} - < 14\ \mu\text{m}$ 范围内, 非常特别优选 $> 0\ \mu\text{m} - < 13\ \mu\text{m}$ 范围内, 尤其优选 $> 0\ \mu\text{m} - < 12\ \mu\text{m}$ 范围内, 最优选 $> 0\ \mu\text{m} - < 11\ \mu\text{m}$ 范围内的粒子尺寸。

细粒状水凝胶的更优选的粒子尺寸分布是: 以粒子的总体积为基础, 其中至少 75% 体积, 优选至少 80% 体积, 更优选至少 90% 体积的水凝胶粒子具有 $> 0.1\ \mu\text{m} - < 35\ \mu\text{m}$ 范围内, 优选 $> 0.1\ \mu\text{m} - < 30\ \mu\text{m}$ 范围内, 更优选 $> 0.1\ \mu\text{m} - < 25\ \mu\text{m}$ 范围内, 尤其在 $> 0.1\ \mu\text{m} - < 20\ \mu\text{m}$ 范围内, 更优选在 $> 0.1\ \mu\text{m} - < 18\ \mu\text{m}$ 范围内, 甚至更优选 $> 0.1\ \mu\text{m} - < 16\ \mu\text{m}$ 范围内, 尤其优选 $> 0.1\ \mu\text{m} - < 15\ \mu\text{m}$ 范围内, 更特别优选 $> 0.1\ \mu\text{m} - < 14\ \mu\text{m}$ 范围内, 非常特别优选 $> 0.1\ \mu\text{m} - < 13\ \mu\text{m}$ 范围内, 尤其优选 $> 0.1\ \mu\text{m} - < 12\ \mu\text{m}$ 范围内, 最优选 $> 0.1\ \mu\text{m} - < 11\ \mu\text{m}$ 范围内的粒子尺寸。

细粒状水凝胶的特别优选的粒子尺寸分布是: 以粒子的总体积为基础, 其中至少 75% 体积, 优选至少 80% 体积, 更优选至少 90% 体积的水凝胶粒子具有 $> 0.2\ \mu\text{m} - < 35\ \mu\text{m}$ 范围内, 优选 $> 0.2\ \mu\text{m} - < 30\ \mu\text{m}$ 范围内, 更优选 $> 0.2\ \mu\text{m} - < 25\ \mu\text{m}$ 范围内, 尤其在 $> 0.2\ \mu\text{m} - < 20\ \mu\text{m}$ 范围内, 更优选在 $> 0.2\ \mu\text{m} - < 18\ \mu\text{m}$ 范围内, 甚至更优选 $> 0.2\ \mu\text{m} - < 16\ \mu\text{m}$ 范围内, 尤其优选 $> 0.2\ \mu\text{m} - < 15\ \mu\text{m}$ 范围内, 更特别优选 $> 0.2\ \mu\text{m} - < 14\ \mu\text{m}$ 范围内, 非常特别优选 $> 0.2\ \mu\text{m} - < 13\ \mu\text{m}$ 范围内, 尤其优选 $> 0.2\ \mu\text{m} - < 12\ \mu\text{m}$ 范围内, 最优选 $> 0.2\ \mu\text{m} - < 11\ \mu\text{m}$ 范围内的粒子尺寸。

可以由根据本发明的水凝胶粒子制备的载体优选地具有高的均匀性。载体的高均匀性会导致催化剂施加到载体上同样能够非常均匀地进行并且聚合反应产物能够具有较高的分子量。

优选细粒状水凝胶具有窄的粒子尺寸分布。例如, 以粒子的总体积为基础, 至少 40% 体积, 优选至少 50% 体积的水凝胶粒子可以具有 $> 0\ \mu\text{m} - < 10\ \mu\text{m}$ 范围内, 优选 $> 0\ \mu\text{m} - < 8\ \mu\text{m}$ 范围内, 更优选 $> 0\ \mu\text{m} - < 7\ \mu\text{m}$ 范围内, 尤其优选在 $> 0\ \mu\text{m} - < 6.5\ \mu\text{m}$ 范围内, 更特别优选在 $> 0\ \mu\text{m} - < 6\ \mu\text{m}$ 范围内, 非常特别优选 $> 0\ \mu\text{m} - < 5.5\ \mu\text{m}$ 范围

内, 尤其优选 $> 0\ \mu\text{m}$ – $< 5\ \mu\text{m}$ 范围内, 最优选 $> 0\ \mu\text{m}$ – $< 4.5\ \mu\text{m}$ 范围内的粒子尺寸。

以粒子的总体积为基础, 进一步优选至少 40% 体积, 优选至少 50% 体积的水凝胶粒子具有 $> 0.1\ \mu\text{m}$ – $< 10\ \mu\text{m}$ 范围内, 优选 $> 0.1\ \mu\text{m}$ – $< 8\ \mu\text{m}$ 范围内, 更优选 $> 0.1\ \mu\text{m}$ – $< 7\ \mu\text{m}$ 范围内, 尤其优选在 $> 0.1\ \mu\text{m}$ – $< 6.5\ \mu\text{m}$ 范围内, 更特别优选在 $> 0.1\ \mu\text{m}$ – $< 6\ \mu\text{m}$ 范围内, 非常特别优选 $> 0.1\ \mu\text{m}$ – $< 5.5\ \mu\text{m}$ 范围内, 尤其优选 $> 0.1\ \mu\text{m}$ – $< 5\ \mu\text{m}$ 范围内, 最优选 $> 0.1\ \mu\text{m}$ – $< 4.5\ \mu\text{m}$ 范围内的粒子尺寸。

而且, 以粒子的总体积为基础, 优选至少 40% 体积, 优选至少 50% 体积的水凝胶粒子有利地具有 $> 0.2\ \mu\text{m}$ – $< 10\ \mu\text{m}$ 范围内, 优选 $> 0.2\ \mu\text{m}$ – $< 8\ \mu\text{m}$ 范围内, 更优选 $> 0.2\ \mu\text{m}$ – $< 7\ \mu\text{m}$ 范围内, 尤其优选在 $> 0.2\ \mu\text{m}$ – $< 6.5\ \mu\text{m}$ 范围内, 更特别优选在 $> 0.2\ \mu\text{m}$ – $< 6\ \mu\text{m}$ 范围内, 非常特别优选 $> 0.2\ \mu\text{m}$ – $< 5.5\ \mu\text{m}$ 范围内, 尤其优选 $> 0.2\ \mu\text{m}$ – $< 5\ \mu\text{m}$ 范围内, 最优选 $> 0.2\ \mu\text{m}$ – $< 4.5\ \mu\text{m}$ 范围内的粒子尺寸。

以粒子的总体积为基础, 至少 5% 体积, 优选至少 7.5% 体积, 尤其优选至少 10% 体积的水凝胶粒子有利地具有 $> 0\ \mu\text{m}$ – $< 2.8\ \mu\text{m}$ 范围内, 尤其优选 $> 0\ \mu\text{m}$ – $< 2.5\ \mu\text{m}$ 范围内的粒子尺寸。以粒子的总体积为基础, 至少 5% 体积, 优选至少 7.5% 体积, 尤其优选至少 10% 体积的水凝胶粒子尤其有利地具有 $> 0\ \mu\text{m}$ – $< 2.4\ \mu\text{m}$ 范围内, 优选 $> 0\ \mu\text{m}$ – $< 2.2\ \mu\text{m}$ 范围内, 尤其优选 $> 0\ \mu\text{m}$ – $< 2.0\ \mu\text{m}$ 范围内, 更优选在 $> 0\ \mu\text{m}$ – $< 1.8\ \mu\text{m}$ 范围内, 甚至更优选在 $> 0\ \mu\text{m}$ – $< 1.6\ \mu\text{m}$ 范围内, 非常特别优选在 $> 0\ \mu\text{m}$ – $< 1.5\ \mu\text{m}$ 范围内的粒子尺寸。

以粒子的总体积为基础, 至少 5% 体积, 优选至少 7.5% 体积, 尤其优选至少 10% 体积的水凝胶粒子甚至更有利地具有 $> 0.1\ \mu\text{m}$ – $< 2.8\ \mu\text{m}$ 范围内, 尤其优选 $> 0.1\ \mu\text{m}$ – $< 2.5\ \mu\text{m}$ 范围内的粒子尺寸。以粒子的总体积为基础, 至少 5% 体积, 优选至少 7.5% 体积, 尤其优选至少 10% 体积的水凝胶粒子尤其有利地具有 $> 0.1\ \mu\text{m}$ – $< 2.4\ \mu\text{m}$ 范围内, 优选 $> 0.1\ \mu\text{m}$ – $< 2.2\ \mu\text{m}$ 范围内, 尤其优选 $> 0.1\ \mu\text{m}$ – $< 2.0\ \mu\text{m}$ 范围内, 更优选在 $> 0.1\ \mu\text{m}$ – $< 1.8\ \mu\text{m}$ 范围内, 甚至更优选在 $>$

0.1 μm -<1.6 μm 范围内, 非常特别优选在 $\geq 0.1 \mu\text{m}$ -<1.5 μm 范围内的粒子尺寸。

以粒子的总体积为基础, 至少 5% 体积, 优选至少 7.5% 体积, 尤其优选至少 10% 体积的水凝胶粒子尤其有利地具有 $\geq 0.2 \mu\text{m}$ -<2.8 μm 范围内, 尤其优选 $\geq 0.2 \mu\text{m}$ -<2.5 μm 范围内的粒子尺寸。以粒子的总体积为基础, 至少 5% 体积, 优选至少 7.5% 体积, 尤其优选至少 10% 体积的水凝胶粒子尤其有利地具有 $\geq 0.2 \mu\text{m}$ -<2.4 μm 范围内, 优选 $\geq 0.2 \mu\text{m}$ -<2.2 μm 范围内, 尤其优选 $\geq 0.2 \mu\text{m}$ -<2.0 μm 范围内, 更优选在 $\geq 0.2 \mu\text{m}$ -<1.8 μm 范围内, 甚至更优选在 $\geq 0.2 \mu\text{m}$ -<1.6 μm 范围内, 非常特别优选在 $\geq 0.2 \mu\text{m}$ -<1.5 μm 范围内的粒子尺寸。以粒子的总体积为基础, 至少 10% 体积的水凝胶粒子特别有利地具有 $\geq 0.5 \mu\text{m}$ -<3 μm 范围内, 更优选 $\geq 0.5 \mu\text{m}$ -<2.5 μm 范围内的粒子尺寸。

优选具有优选地窄粒子尺寸分布的细粒状水凝胶, 其中在步骤 b) 中形成

- 以粒子的总体积为基础, 至少 10% 体积的粒子具有 $>0 \mu\text{m}$ -<2.5 μm 范围内, 优选在 $>0 \mu\text{m}$ -<2.0 μm 范围内, 更优选在 $>0 \mu\text{m}$ -<1.8 μm 范围内, 尤其优选在 $>0 \mu\text{m}$ -<1.6 μm 范围内的粒子尺寸; 和/或

- 以粒子的总体积为基础, 至少 50% 体积的粒子具有 $>0 \mu\text{m}$ -<8 μm 范围内, 优选在 $>0 \mu\text{m}$ -<7 μm 范围内, 更优选在 $>0 \mu\text{m}$ -<5 μm 范围内, 尤其优选在 $>0 \mu\text{m}$ -<4 μm 范围内的粒子尺寸; 和/或

- 以粒子的总体积为基础, 至少 90% 体积的粒子具有 $>0 \mu\text{m}$ -<21 μm 范围内, 优选在 $>0 \mu\text{m}$ -<16 μm 范围内, 更优选在 $>0 \mu\text{m}$ -<14 μm 范围内, 尤其优选在 $>0 \mu\text{m}$ -<12 μm 范围内的粒子尺寸。

而且,

- 以粒子的总体积为基础, 至少 5% 体积的粒子可以具有 $\geq 2 \mu\text{m}$ 范围内的粒子尺寸; 和/或

- 以粒子的总体积为基础, 至少 10% 体积的粒子可以具有 $\geq 1 \mu\text{m}$

范围内的粒子尺寸。

水凝胶可以具有 $>1\mu\text{m} - <8\mu\text{m}$ 范围内的平均粒子尺寸。水凝胶优选地具有 $>1.2\mu\text{m} - <6\mu\text{m}$ 范围内,更优选 $>1.5\mu\text{m} - <5\mu\text{m}$ 范围内,尤其优选 $>2\mu\text{m} - <4\mu\text{m}$ 范围内的平均粒子尺寸。

根据本发明提出的粒子尺寸涉及本发明意义上的水凝胶粒子,优选地不涉及已经从其中去除了水的凝胶体或氧化物粒子。可以通过干燥凝胶体使水凝胶粒子的尺寸降低到未干燥的水凝胶尺寸的十分之一。根据本发明的水凝胶粒子提出的尺寸优选地涉及在其被磨碎之前没有水从其中去除的水凝胶。提出的粒子尺寸优选地不涉及已经由无机氧化物、氧化物-氢氧化物和/或干凝胶在水或其它溶剂中的淤浆形成的粒子。这样,可以根据本发明制备的水凝胶粒子的给出的尺寸优选地涉及与在现有技术中使用的粒子截然不同的粒子。

根据本发明,优选在步骤 b) 中磨碎水凝胶。在此磨碎步骤中,可以将无机氧化物、氧化物-氢氧化物和/或干凝胶加入到水凝胶中。水凝胶优选地进行潮湿和/或湿磨以得到细粒状水凝胶。潮湿或湿磨涉及优选地不进行干燥直到研磨点和/或优选地在研磨前没有水从其中去除的水凝胶的研磨。而且,选择研磨步骤的条件,使得优选地在研磨过程中没有水从水凝胶中被去除。在步骤 b) 中水凝胶优选地不进行干磨。

为了本发明的目的,“氧化物-氢氧化物”是具有比水凝胶更低的水含量的化合物,而没有水已经从该化合物中被去除形成相应的氧化物。

可以在合适的磨机内,例如在针式磨机或板式撞击磨机内进行水凝胶的研磨;水凝胶优选地在搅拌的球磨机内进行湿磨。水凝胶的研磨可以以一步和/或在一个磨机内或以多步和/或在不同的磨机内进行。在水凝胶被细磨碎之前,可以将水凝胶预先压碎或预先研磨。

用于催化剂的载体的有利的性能来自根据本发明细磨碎的水凝胶粒子。在催化剂化合物应用之后,能够通过本发明的方法制备的载体会形成负载的催化剂,在优选的实施方案中,其具有令人惊奇地高的

产率。这尤其令人惊奇，因为根据通常的教导，非常小的细磨碎的水凝胶粒子会导致载体粒子具有非常高的堆积密度，这将引起催化剂产率的降低。

在磨碎之后，可以将细粒状的水凝胶粒子筛分。将细粒状的水凝胶转变成包括细粒状的潮湿水凝胶，优选二氧化硅水凝胶的淤浆。淤浆的生成，例如可以包括固体含量的设定、pH 的设定、粘度的设定、氢氧化物、氧化物-氢氧化物、氧化物和/或盐、添加剂和/或填料的添加。

在有利的实施方案中，在步骤 b) 中，尤其在研磨之前，可以将添加剂加入到淤浆和/或水凝胶中。为了本发明的目的，步骤 b) 中的加入优选意味优选地在研磨前加入添加剂并优选地将添加剂与水凝胶一起进行研磨。在本发明的方法的步骤 b) 中可以有利地提供选自氢氧化物、氧化物-氢氧化物、氧化物和/或盐、添加剂和/或填料的材料的加入和/或 pH 的调节。

合适的无机氢氧化物、氧化物-氢氧化物和/或氧化物是，例如选自硅、铝、钛、锆和周期表的第 I 或 II 主族的金属及其混合物的氢氧化物、氧化物-氢氧化物和氧化物。优选加入优选选自 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 AlPO_4 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Cr_2O_3 及其混合物的无机氢氧化物、氧化物-氢氧化物、氧化物和/或盐到步骤 b) 的水凝胶中和/或步骤 c) 的淤浆中。非常特别优选选自 Al_2O_3 、 AlOOH 、 AlPO_4 和 ZrO_2 的无机氢氧化物、氧化物-氢氧化物、氧化物和/或盐。氧化镁和/或片状硅酸盐也是优选的。还可能使用混合的氧化物如硅酸铝或硅酸镁。可以加入刚刚制备的氢氧化物、氧化物-氢氧化物、氧化物和/或盐，以及市售可得组合物。优选加入湿磨的无机氢氧化物、氧化物-氢氧化物和/或氧化物到水凝胶和/或淤浆中。本发明的方法也可以提供不加入选自 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 AlPO_4 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Cr_2O_3 及其混合物的干磨的无机氧化物生成的水凝胶和/或淤浆。

可以添加的氢氧化物、氧化物-氢氧化物、氧化物和/或盐的比例可以在宽范围内变化。以水凝胶和/或淤浆的总的固体含量为基础，可

以添加的氢氧化物、氧化物-氢氧化物、氧化物和/或盐的比率优选地在 1wt%-70wt%范围内。以总的固体含量为基础, 优选以 $\leq 10\text{wt}\%$, 优选 $\leq 5\text{wt}\%$, 尤其优选 $\leq 2\text{wt}\%$ 的量加入无机氢氧化物、氧化物-氢氧化物、氧化物和/或盐到步骤 b) 的水凝胶中和/或到步骤 c) 的淤浆中。可以有利地以更高的重量比率加入铝化合物。

根据本发明, 优选加入铝的化合物, 例如 $\text{Al}(\text{OH})_3$ (假勃姆石)、 AlPO_4 和/或 Al_2O_3 到水凝胶和/或淤浆中。以总的固体含量为基础, 优选以 1wt%-30wt%, 优选 5wt%-20wt% 的量加入 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 到步骤 b) 的水凝胶和/或步骤 c) 的淤浆中。以总的固体含量为基础, 进一步优选以 3wt%-18wt%, 优选 5wt%-15wt%, 更优选 6wt%-12wt%, 尤其优选 6wt%-10wt% 的量加入 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 到水凝胶和/或淤浆中。

除非另有说明, 对于加入的氢氧化物化合物, 尤其是 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 提出的重量百分比数值都是以氧化物, 尤其是 Al_2O_3 计算的, 并且以以氧化物计算的总固体含量为基础。

而且, 以总的固体含量为基础, 可以以 1wt%-30wt%, 优选 5wt%-20wt% 的量将 Al_2O_3 加入到步骤 b) 的水凝胶中和/或加入到步骤 c) 的淤浆中。以总的固体含量为基础, 进一步优选以 3wt%-18wt%, 优选 5wt%-15wt%, 更优选 6wt%-12wt%, 尤其优选 6wt%-10wt% 的量将 Al_2O_3 加入到水凝胶和/或淤浆中。铝化合物例如可以以市售可得的产品 Pural SB、Disperal 和/或 Apyral 的形式加入, 其可由 Sasol Ltd. 和 Nabaltec GmbH 公司得到。

可以将 AlPO_4 以宽变化的重量比例, 例如以 30wt%-70wt% 的量加入到水凝胶和/或淤浆中, 该百分比以总的固体含量为基础。

而且, 可以将锆的氢氧化物、氧化物-氢氧化物和/或氧化物, 例如氢氧化锆和/或 ZrO_2 , 加入到水凝胶和/或淤浆中。氢氧化锆和/或 ZrO_2 优选地进行湿磨。以总固体含量为基础, 以 1wt%-10wt%, 优选 2wt%-6wt% 的量优选加入 ZrO_2 到水凝胶和/或淤浆中。

可以加入的氢氧化物、氧化物-氢氧化物和/或氧化物优选地进行湿磨。而且, 氢氧化物、氧化物-氢氧化物和/或氧化物优选地具有 1

μm - $10\mu\text{m}$ 范围内的平均粒子尺寸。氢氧化物、氧化物-氢氧化物和/或氧化物可以与步骤 b) 的水凝胶一起进行研磨和/或可以单独研磨, 优选进行湿磨, 但是, 根据本发明, 也可以提供包括细磨碎的水凝胶和可以任选地加入的氢氧化物、氧化物-氢氧化物和/或氧化物的淤浆在步骤 c) 中进行研磨, 优选湿磨。水凝胶和/或淤浆的研磨可以重复许多次。

在优选的实施方案中, 可以在步骤 b) 中加入碱土金属的化合物, 优选选自碱土金属的氢氧化物和氧化物的化合物, 例如选自氢氧化镁、氢氧化钙、氧化镁和氧化钙的化合物。以总的固体含量为基础, 优选以 1wt%-10wt%, 优选 2wt%-4wt% 的量加入 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和/或 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 到步骤 b) 的水凝胶中。

而且, 大的有机分子例如聚合物、羟基纤维素、聚乙二醇、聚胺、阴离子和/或阳离子表面活性剂可以加入到淤浆和/或水凝胶中, 尤其在煅烧之后, 优选地在氧化气氛中煅烧之后, 通过形成空洞, 作为使载体结构最佳化的模板。

优选在步骤 c) 中生成含水的淤浆。但是, 至少可以部分地代替步骤 b) 的水凝胶和/或步骤 c) 的淤浆中的溶剂; 例如, 水凝胶和/或含水的淤浆可以包括有机溶剂, 例如脂族醇, 优选甲苯和/或甲醇/甘油混合物。以水凝胶和/或淤浆的总重量为基础, 溶剂的置换优选地包括高达 50wt% 的水的置换。以水凝胶和/或淤浆的总重量为基础, 步骤 b) 的水凝胶和/或步骤 c) 的淤浆优选地具有至少约 50wt% 的水含量。例如, 优选地从水溶液进行载体粒子的喷雾干燥, 但是在喷雾干燥前, 至少部分溶剂被置换是有利的。

步骤 b) 的水凝胶和/或步骤 c) 的淤浆的 pH 可以改变, 但是水凝胶和/或淤浆的 pH 优选地在中性到碱性范围内。可以将水凝胶和/或淤浆的 pH 有利地设定为 8-11 范围内的值, 调节后的淤浆的 pH 优选地在 8-10 的范围内。可以利用合适的酸或碱, 优选地利用 NH_4OH 进行水凝胶和/或淤浆的 pH 的调节。

也可以将, 例如在喷雾干燥过程中能够辅助粒子形成工艺和/或提

高粒子的粘结性的粘合剂加入到步骤 b) 的水凝胶和/或步骤 c) 的淤浆中。使用的粘合剂可以特别地细，例如胶体状的无机氧化物粒子。但是，也可以加入助剂，例如聚合物如纤维素衍生物、聚苯乙烯和/或聚甲基丙烯酸甲酯作为粘合剂。以总的固体含量为基础，有利地优选以 0.1wt%-10wt%，尤其优选 1wt%-2wt% 的量加入羟甲基纤维素到步骤 b) 的水凝胶和/或步骤 c) 的淤浆中。

可以有利地改善步骤 c) 的淤浆的粘度。例如，可以通过加入碱土金属的化合物，优选地为选自碱土金属的氢氧化物和氧化物的化合物，例如选自氢氧化镁、氢氧化钙、氧化镁和氧化钙的化合物增加淤浆的粘度。以总的固体含量为基础，优选以 1wt%-10wt%，优选 2wt%-4wt% 的量加入 Ca(OH)_2 和/或 Mg(OH)_2 到步骤 c) 的淤浆中。淤浆的粘度例如对由喷雾干燥生成的载体粒子的粒子尺寸有显著的影响。

在用于催化剂的载体的制备中，一个重要因素是淤浆的固体含量。以总的重量为基础，通常使用 10wt%-25wt% 范围内的高的固体含量。根据本发明，在干燥前在步骤 c) 中，以总的重量为基础，淤浆的固体含量设定为 $\leq 20\text{wt}\%$ ，优选 $\leq 15\text{wt}\%$ ，更优选 $\leq 12\text{wt}\%$ ，尤其优选 $\leq 10\text{wt}\%$ ，更尤其优选在 5wt%-10wt% 范围内，非常特别优选在 8wt%-10wt% 范围内。

令人惊奇地，淤浆的低固体含量会形成具有特别有利的粒径的载体粒子。

在干燥前，例如通过淤浆的过滤和/或筛分，例如通过合适尺寸的筛网可以再调节粒子的尺寸。

根据本发明，其中进行工艺步骤 a)-d) 的顺序不限于上述顺序，但是优选以给出的顺序进行上述步骤。

优选通过喷雾干燥进行包括细粒状水凝胶的淤浆的干燥，以生成载体。但是，根据本发明，也优选通过其它方法，例如通过热干燥、在减压下干燥和/或通过利用有机溶剂将水提取进行的干燥。而且，也可以利用合适的方法的结合进行包括细粒状水凝胶的淤浆的干燥。而且，喷雾干燥的载体粒子例如可以进行额外的热干燥。包括细粒状水

凝胶的淤浆的干燥优选地通过喷雾干燥进行。

优选地通过喷雾干燥包括细粒状水凝胶的淤浆生成载体粒子。喷雾干燥条件可以在宽范围内改变。喷雾干燥后的载体粒子的性质主要取决于淤浆的性质，因此每一个喷雾干燥参数在确定载体的性质方面都不是特别重要。为了获得载体粒子的预期性质，喷雾干燥参数的设定例如温度、气流、气体入口和出口温度和/或起始和最终的水分含量，对于那些本领域内熟练的技术人员都是已知的，并且根据装置的性质进行选择。

可以有利地通过喷雾干燥生成的载体粒子通常具有球形，即，如球般的形状。喷雾干燥后，载体的预期的平均粒子尺寸可以在宽范围内变化并且可以恰当地与载体的用途相匹配。这样，可以设定载体的平均粒子尺寸，例如来满足多种聚合反应工艺的要求。

优选地利用喷雾干燥生成的载体粒子优选地具有 $1\ \mu\text{m} - 350\ \mu\text{m}$ 范围内，优选 $30\ \mu\text{m} - 150\ \mu\text{m}$ 范围内和尤其优选 $40\ \mu\text{m} - 100\ \mu\text{m}$ 范围内的平均粒子尺寸。优选地利用喷雾干燥生成的载体粒子尤其优选地具有 $30\ \mu\text{m} - 90\ \mu\text{m}$ 范围内，更优选 $40\ \mu\text{m} - 70\ \mu\text{m}$ 范围内，尤其优选 $40\ \mu\text{m} - 50\ \mu\text{m}$ 范围内和非常特别优选 $40\ \mu\text{m} - 55\ \mu\text{m}$ 范围内的平均粒子尺寸。

以粒子的总体积为基础，尤其优选 70% 体积 - 90% 体积的载体粒子，优选 80% 体积的粒子具有 $> 40\ \mu\text{m} - < 90\ \mu\text{m}$ 范围内的平均粒子尺寸。

优选地用于通过淤浆聚合反应法的聚合反应的载体粒子优选地具有高达 $350\ \mu\text{m}$ 的平均粒子尺寸和特别优选地具有 $30\ \mu\text{m} - 150\ \mu\text{m}$ 范围内的平均粒子尺寸。优选地用于气相流化床工艺的聚合反应的载体粒子优选地具有 $30\ \mu\text{m} - 120\ \mu\text{m}$ 范围内的平均粒子尺寸。优选地用于悬浮工艺聚合反应的载体粒子优选地具有 $30\ \mu\text{m} - 300\ \mu\text{m}$ 范围内的平均粒子尺寸。优选地用于回路 (loop) 工艺聚合反应的载体粒子优选地具有 $30\ \mu\text{m} - 150\ \mu\text{m}$ 范围内的平均粒子尺寸。可以用于例如固定床反应器内的聚合反应的载体粒子优选地具有 $> 100\ \mu\text{m}$ ，优选 $> 300\ \mu\text{m}$ ，更

优选在 1mm-10mm 范围内,尤其优选在 2mm-8mm 范围内和甚至更优选在 2.5mm-5.5mm 范围内的平均粒子尺寸。

以粒子的总体积为基础,优选 10% 体积 - 90% 体积的在步骤 d) 中生成的载体粒子具有 $>40\mu\text{m} - <120\mu\text{m}$ 范围内的粒子尺寸。以粒子的总体积为基础,甚至更优选 30% 体积 - 80% 体积的粒子具有 $>30\mu\text{m} - <70\mu\text{m}$ 范围内的粒子尺寸。尤其优选在 $>30\mu\text{m} - <70\mu\text{m}$ 范围内的载体粒子的粒子尺寸。

可以在步骤 d) 中生成的载体粒子优选地具有粒子尺寸分布,尤其由喷雾干燥器输出的粒子尺寸分布,其中以粒子的总体积为基础, $>90\%$ 体积的粒子具有 $>16\mu\text{m} - <500\mu\text{m}$ 范围内的尺寸, $>75\%$ 体积的粒子具有 $>32\mu\text{m} - <200\mu\text{m}$ 范围内的尺寸和 $>30\%$ 体积的粒子具有 $>48\mu\text{m} - <150\mu\text{m}$ 范围内的尺寸。

干燥后,特别是喷雾干燥后的载体粒子尤其有利地具有低的细粒含量。为了本发明的目的,载体粒子的细粒含量是粒子尺寸小于 $25\mu\text{m}$, 优选小于 $22\mu\text{m}$, 尤其优选小于 $20.2\mu\text{m}$ 的载体粒子的比率。以粒子的总体积为基础, $<5\%$ 体积的干燥后的粒子有利地具有 $>0\mu\text{m} - <25\mu\text{m}$ 范围内, 优选 $>0\mu\text{m} - <22\mu\text{m}$ 范围内, 尤其优选 $>0\mu\text{m} - <20.2\mu\text{m}$ 范围内的粒子尺寸。以粒子的总体积为基础, 优选 $<3\%$ 体积, 尤其优选 $<2\%$ 体积的粒子具有 $>0\mu\text{m} - <25\mu\text{m}$ 范围内, 优选 $>0\mu\text{m} - <22\mu\text{m}$ 范围内, 尤其优选 $>0\mu\text{m} - <20.2\mu\text{m}$ 范围内的粒子尺寸。以粒子的总体积为基础, 甚至更优选 $<5\%$ 体积, 优选 $<2\%$ 体积的粒子具有 $>0\mu\text{m} - <10\mu\text{m}$ 范围内的粒子尺寸。

而且,以粒子的总体积为基础,优选的是 $<30\%$ 体积, 优选 $<20\%$ 体积, 尤其优选 $<15\%$ 体积, 非常特别优选 $<10\%$ 体积的粒子具有 $>0\mu\text{m} - <35\mu\text{m}$ 范围内, 优选 $>0\mu\text{m} - <32\mu\text{m}$ 范围内的粒子尺寸。

因此,载体粒子中较高比率的细粒会导致使用这些载体生成的聚合物的高细粒含量。这样,通过尤其是喷雾干燥后具有低细粒含量的载体粒子实现根据本发明使用的载体的一个很大的优点。

已经令人惊奇地发现可以根据本发明制备的载体粒子是非常紧密

的载体粒子，在应用催化剂化合物之后，其呈现出令人惊奇地高的聚合反应活性而载体粒子没有非常高的脆性，正如现有技术中优选的一样。

可以根据本发明制备的载体粒子具有优选地在 $0.2\text{ml/g} - < 1.6\text{ml/g}$ 范围内，更优选 $0.5\text{ml/g} - < 1.4\text{ml/g}$ 范围内，尤其优选 $0.8\text{ml/g} - < 1.35\text{ml/g}$ 范围内的孔体积。

可以根据本发明制备的载体粒子具有优选地在 $10\text{\AA} - < 200\text{\AA}$ 范围内，更优选 $20\text{\AA} - < 150\text{\AA}$ 范围内，尤其优选 $50\text{\AA} - 130\text{\AA}$ 范围内的孔径。

以粒状载体为基础的催化剂通常比以喷雾干燥的载体为基础的催化剂具有较低的产率。而且，粒状载体通常具有比喷雾干燥的载体更高的强度。可以根据本发明制备的载体超过粒状载体的一个令人惊奇的优点是：在特别优选的实施方案中，它们比具有可比强度的粒状载体呈现出较高的催化剂活性。

同样，无机载体的表面积可以利用干燥步骤，尤其利用喷雾干燥工艺在宽范围内改变。优选生成无机载体粒子，尤其喷雾干燥器输出物，其具有 $100\text{m}^2/\text{g} - 1\ 000\text{m}^2/\text{g}$ 范围内，优选 $150\text{m}^2/\text{g} - 750\text{m}^2/\text{g}$ 范围内和尤其优选 $200\text{m}^2/\text{g} - 500\text{m}^2/\text{g}$ 范围内的表面积。可以用于聚合反应的载体优选地具有 $200\text{m}^2/\text{g} - 500\text{m}^2/\text{g}$ 范围内的表面积。为了此目的，载体粒子的比表面积是根据 BET 技术利用氮气吸收测定的载体粒子的表面积。

用于催化剂的无机载体的堆积密度优选地在 $250\text{g/l} - 1\ 200\text{g/l}$ 范围内，并且可以以载体的水含量的函数变化。含水的载体粒子的堆积密度优选地在 $500\text{g/l} - 1\ 000\text{g/l}$ 范围内，更优选在 $600\text{g/l} - 950\text{g/l}$ 范围内和尤其优选在 $650\text{g/l} - 900\text{g/l}$ 范围内。在载体不含水或仅含少量水的情况下，堆积密度优选地在 $250\text{g/l} - 600\text{g/l}$ 范围内。

根据本发明的载体优选地由二氧化硅水凝胶生成。因此，载体优选地具有高的 SiO_2 含量。以载体的总重量为基础，载体的硅含量优选 $> 10\text{wt}\%$ ，更优选 $> 15\text{wt}\%$ ，甚至更优选 $> 20\text{wt}\%$ ，尤其优选 $> 25\text{wt}\%$ ，更特别优选 $> 30\text{wt}\%$ ，尤其优选 $> 40\text{wt}\%$ ，非常特别优选 $> 50\text{wt}\%$ 。

可以将铝，优选地以选自 Al_2O_3 、 AlPO_4 和 AlOOH 的化合物的形式加入到步骤 b) 的水凝胶中和/或步骤 c) 的以细粒状水凝胶，优选二氧化硅水凝胶为基础的淤浆中。以载体的总重量为基础，载体的铝含量优选 $\geq 5\text{wt}\%$ ，更优选 $\geq 10\text{wt}\%$ ，甚至更优选 $\geq 15\text{wt}\%$ ，非常优选 $\geq 20\text{wt}\%$ ，尤其优选 $\geq 25\text{wt}\%$ ，非常特别优选 $\geq 30\text{wt}\%$ ，尤其优选 $\geq 40\text{wt}\%$ ，最优选 $\geq 50\text{wt}\%$ 。

而且，可以将锆化合物，优选选自氢氧化锆、锆氧化物-氢氧化物、 ZrO_2 、 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Zr}(\text{OR})_4$ 和 $\text{Zr}(\text{OOCR})_4$ 的化合物，其中 R 优选选自含 1-20 个碳原子的取代的或未取代的烷基，例如甲基、乙基、正丙基、正丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、乙烯基、烯丙基、苄基和/或苯基，加入到步骤 b) 的水凝胶中和/或步骤 c) 的以细粒状水凝胶，优选二氧化硅水凝胶为基础的淤浆中。可以将锆化合物与水凝胶和/或淤浆一起研磨和/或单独进行研磨，优选湿磨。

以载体的总重量为基础，载体的锆含量优选在 $> 0.1\text{wt}\% - < 10\text{wt}\%$ 范围内，更优选 $> 0.5\text{wt}\% - < 5\text{wt}\%$ 范围内，甚至更优选 $> 1\text{wt}\% - < 4\text{wt}\%$ 范围内，尤其优选 $> 2\text{wt}\% - < 3\text{wt}\%$ 范围内。

也可以将钛，优选地以选自氢氧化钛、钛氧化物-氢氧化物、 TiO_2 、 $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ti}(\text{OR})_4$ 和 $\text{Ti}(\text{OOCR})_4$ 的化合物的形式，其中 R 优选选自含 1-20 个碳原子的取代的或未取代的烷基，例如甲基、乙基、正丙基、正丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、乙烯基、烯丙基、苄基和/或苯基，加入到步骤 b) 的水凝胶中和/或步骤 c) 的以细粒状水凝胶，优选二氧化硅水凝胶为基础的淤浆中。钛化合物可以与水凝胶和/或淤浆一起研磨和/或单独进行研磨，优选湿磨。以载体的总重量为基础，载体的钛含量优选在 $> 0.1\text{wt}\% - < 10\text{wt}\%$ 范围内，更优选在 $> 0.5\text{wt}\% - < 5\text{wt}\%$ 范围内，甚至更优选 $> 1\text{wt}\% - < 4\text{wt}\%$ 范围内，尤其优选 $> 2\text{wt}\% - < 3\text{wt}\%$ 范围内。

根据本发明的催化剂载体适合于许多应用，例如作为氢化催化剂的载体，作为去氢化催化剂的载体和/或作为固定床催化剂的载体。例

如，根据本发明的催化剂载体对于以浸渍的钨化合物为基础的氢化催化剂，在极性官能团存在下进行芳环到脂环的氢化反应是有用的。根据本发明的催化剂载体优选地用于制备用于烯烃的聚合反应和/或共聚合反应的负载的催化剂。可以根据本发明的方法制备的载体具有高的机械强度并且尤其适用于流化床反应器和/或搅拌的气相反应器。

但是，根据本发明的载体不限于施加催化剂化合物的应用。例如，根据本发明的载体同样适用于没有催化剂活性的物质的应用。而且，根据本发明的载体同样适用于作为现代有机合成和工业方法中的催化剂。特别地，根据本发明的载体自身可以用作催化剂，例如在有机反应中，即载体可以呈现催化剂的性质。

例如，可以通过施加一种或多种催化剂化合物和任选地活化剂到根据本发明的载体上制备负载的催化剂。根据本发明的载体尤其优选地与适合于烯烃聚合反应的催化剂使用。可以在此使用的催化剂特别优选是选自齐格勒-纳塔催化剂、菲利普催化剂，优选以氧化铬为基础的催化剂，和/或具有单一规定的活性中心的催化剂体系即单中心催化剂，其可以包括金属络合物，例如金属茂，含铬、铁、钴、钒、镍和钨的体系，其它过渡金属体系和/或一种或多种活化剂化合物。

合适的活化剂化合物和/或助催化剂例如可以选自铝化合物如环状和线型的铝氧烷，例如甲基铝氧烷(MAO)、给电子化合物、烷基铝、硼烷、环硼氧烷、硼酸盐、锂、镁或锌的烷基化合物、有机硅化合物、具有强氧化性的活化剂化合物及其混合物。

可以以高质量由本发明的方法制备用于催化剂的载体。可以由本发明的方法制备的催化剂载体的一个很大的优点是：在优选的实施方案中，尽管由于它们的多孔性，它们仍具有有利的硬度和紧密度。根据本发明的载体比现有技术常用的载体优选地具有低的易破坏敏感性和/或脆性。

例如在使用根据本发明的载体以及用于烯烃聚合反应的一种已知的常用催化剂进行聚合反应过程中，可以由本发明的方法制备的催化剂载体的有利的性质会导致得到的聚合物的细粒含量显著降低。为了

本发明的目的，聚合物的细粒含量是粒子尺寸小于 $250\ \mu\text{m}$ 的比率，聚合物中非常细的材料的比率是粒子尺寸小于 $125\ \mu\text{m}$ 的比率。令人惊奇地，在优选的实施方案中，使用可以根据本发明制备的载体生成的聚合物具有令人惊奇的低比率的粒子尺寸小于 $250\ \mu\text{m}$ 或 $125\ \mu\text{m}$ 的聚合物。

当使用可以由本发明的方法制备的载体时，在聚合反应过程中获得的非常低的细粒含量代表本发明的一个特殊优点。

聚合物的低细粒含量会导致聚合反应产物具有提高的性质，例如提高的薄膜等级和/或聚合物薄膜中低级别的斑点。聚合物的低细粒含量也会导致聚合反应工艺的显著提高的可控性。

根据本发明的载体的另一个优点是，在优选的实施方案中，当使用可以由本发明的方法制备的载体时，生成的聚合物的堆积密度显著增加。

根据本发明的载体的另一个重要优点是，在尤其优选的实施方案中，在载体上负载的催化剂对于烯烃的聚合反应和共聚合反应令人惊奇地高活性和产率。

有利地，可以通过本发明的方法制备的载体可能以高活性进行聚合反应并且得到具有高堆积密度的聚合物。

下面的实施例说明制备本发明的载体的优选方式。

实施例

1、载体的制备

为了制备水凝胶，使用例如在 DE-A 21 03 243 中所述的具有下列数据的混合喷嘴：由塑料管形成的圆柱形混合室的直径是 14mm ，包括后混合部分的混合空间的长度是 350mm 。接近该混合室的入口端，有一个直径 4mm 的用于矿物酸的切向入口孔，混合室的入口端面是关闭的。另外有四个同样具有 4mm 直径和相同的入口方向、用于水玻璃溶液的孔，以混合室的纵向方向测量，紧跟着相离 30mm 的间距。因此，主混合区的长径比约为 10: 1。在随后的次级混合区域内，该比率是 15。作为喷雾喷嘴，可以将一根扁平的、轻度肾形的管置于塑料管的

出口端。

该混合装置装备有 20℃和约 3bar 操作压力的 325 l/h 的 33% 重量强度的硫酸以及同样 20℃温度和同样在约 3bar 压力下的密度为 1.20 kg/l 的 1100 l/h 的水玻璃溶液，其可以由含 27wt%SiO₂ 和 8wt%Na₂O 的水玻璃用水稀释制备。在以塑料管整齐排列的混合室中，由于逐步的中和反应，形成 pH 为 7-8 的不稳定的水溶胶，并且在其通过喷嘴以扇形液体喷射流喷射入大气之前，在后混合区域再保持约 0.1 秒，以实现完全均匀。在其通过空气的飞行过程中，喷射流破裂成每一粒小液滴，由于表面张力，在它们的飞行过程中，其基本呈现球形并在约一秒钟内固化形成球形水凝胶粒子。该水凝胶粒子具有光滑的表面，清澈透明，和以 SiO₂ 计算，具有约 17wt% 的固体含量。

该水凝胶粒子具有下列粒子尺寸分布：8wt%-15wt% 在 > 8mm 的范围内，30wt%-50wt% 在 6mm - 8mm 的范围内，20wt%-40wt% 在 4mm - 6mm 的范围内和 5wt%-20wt% 在 < 4mm 的范围内。

水凝胶粒子被收集在实际上完全充满水凝胶粒子的涤气塔内，并且在其中利用弱氨水在约 50℃下，以连续的逆流方法立即洗去球体中的盐而不发生老化。

使用高达 20mm 的水凝胶球体。以 SiO₂ 计算，利用去离子水使 5 个相等批次清洗过的二氧化硅水凝胶的每一批料的固体含量达到约 10wt%。将第 1-5 批次的水凝胶的每一批料单独地在工业磨机内进行预粉碎。随后将第 1-5 批次的水凝胶在工业搅拌球磨机内彼此单独地进行非常细地研磨。第 1-5 批次得到的粒子尺寸示于表 I。在此， $\times 10$ ， $\times 50$ ， $\times 90$ 分别是 10% 体积、50% 体积和 90% 体积的水凝胶粒子小于所示尺寸的粒子尺寸，上述百分比以粒子的总体积为基础。

表 I

	$\times 10$ μm	$\times 50$ μm	$\times 90$ μm	固体含量 [wt%]
第 1 批次	1.86	5.46	13.63	10.64
第 2 批次	2.07	6.28	15.74	10.3
第 3 批次	2.06	6.24	15.75	10.78
第 4 批次	2.13	6.39	16.15	10.69
第 5 批次	2.22	6.6	16.71	11.14

以总的固体含量为基础，将 1.1wt%的羟甲基纤维素 (Walocel, 可由 Wolff 得到) 加入到来自步骤 b) 的第 1 批次细粒状二氧化硅水凝胶中。以总的固体含量为基础，将 0.5wt%的羟甲基纤维素 (Walocel, 可由 Wolff 得到) 和以总的固体含量为基础，以 6wt%的 Al_2O_3 计算的 A100H 加入到第 2 批次中。以总的固体含量为基础，将以 6wt%的 Al_2O_3 计算的 A100H 加入到第 3 批次中。以总的固体含量为基础，将以 12wt%的 Al_2O_3 计算的 A100H 加入到第 4 批次中。以总的固体含量为基础，将以 18wt%的 Al_2O_3 计算的 A100H 加入到第 5 批次中。在每一种情况下，以总重量为基础，利用水将淤浆的固体含量设置为约 8wt%。

将第 1-5 批次的淤浆喷雾干燥。在每一种情况下，将喷雾干燥的批料筛分到 $< 0.4\text{mm}$ 。所有批次的载体粒子的表面积在 $400\text{m}^2/\text{g}$ - $500\text{m}^2/\text{g}$ 范围内，孔体积在 $70\text{\AA}$ - $110\text{\AA}$ 范围内和孔体积在 0.800ml/g - 1.200ml/g 范围内。利用 Coulter 计数器的粒子尺寸分析表明：以粒子的总体积为基础，尺寸 $< 20.2\mu\text{m}$ 的所有批次的粒子的比率小于 2.0% 体积和尺寸 $< 32\mu\text{m}$ 的粒子的比率小于 20% 体积。平均粒子尺寸在 $40\mu\text{m}$ - $70\mu\text{m}$ 范围内。

分析:

由筛析法使用 Malvern Instruments GmbH 的 Mastersizer S long bed Ver. 2.15, 使用下列系统参数: 焦距 300RF mm, 散射模型 3SSD, 路径长度 2.40mm, 模数 MS17 测定水凝胶粒子的粒子尺寸。

为了测定载体粒子的平均粒径, 由 Coulter 计数分析依据 ASTM

标准 D 4438 测量载体粒子的粒子尺寸分布并且由此计算以体积为基础的平均值（中值）。

利用水银测孔法，依据 DIN 66133 测定孔体积。

利用氮气吸收使用 BET 技术（S. Brunauer 等人, Journal of the American Chemical Society（美国化学协会杂志），60，第 209 - 319 页，1929）进行载体粒子的表面积、孔半径和孔体积的测定。

通过原子发射光谱使用感应耦合等离子体（ICP - AES）进行载体粒子的硅和铝含量的测定。