



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103626130 B

(45)授权公告日 2018.04.03

(21)申请号 201310356587.5

(22)申请日 2013.08.15

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 103626130 A

(43)申请公布日 2014.03.12

(30)优先权数据
13/594,906 2012.08.27 US

(73)专利权人 切弗朗菲利浦化学公司
地址 美国德克萨斯州

(72)发明人 M·P·麦克丹尼尔 K·S·柯林斯
杨清 T·R·克莱恩

(74)专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司 11245
代理人 赵蓉民 张全信

(51)Int.Cl.

C01B 9/08(2006.01)

C08F 10/00(2006.01)

C08F 4/02(2006.01)

(56)对比文件

US 4130505 A,1978.12.19,

CN 1377373 A,2002.10.30,

CN 1423578 A,2003.06.11,

审查员 付佳

权利要求书2页 说明书18页 附图1页

(54)发明名称

氟化固体氧化物的气相制备

(57)摘要

本发明涉及氟化固体氧化物的气相制备。公开了利用一定的煅烧温度和氟化温度气相制备氟化固体氧化物活化剂载体的方法。

1. 生产氟化固体氧化物的方法,所述方法包括:

(a) 在峰值煅烧温度下煅烧固体氧化物,以生产煅烧的固体氧化物;和

(b) 在350°C至650°C的范围内的峰值氟化温度下将所述煅烧的固体氧化物与包括含氟化合物的蒸汽接触,以生产所述氟化固体氧化物;

其中所述峰值氟化温度低于所述峰值煅烧温度100°C至300°C,并且其中所述含氟化合物包括(i)式 $C_xH_yF_z$ 的氟代烷或氟代烯,其中 x 是1至8的整数, y 和 z 是整数,以使 $y+z=2x+n$,并且其中 n 是0、1或2;(ii)氟代芳香化合物,其中至少一个氢原子被F原子取代;或(iii)烷基或链烯基醚,其中至少一个烷基或链烯基基团具有被F原子取代的氢原子;或它们的任何组合。

2. 权利要求1所述的方法,其中:

所述峰值煅烧温度在500°C至1000°C的范围内;

所述峰值氟化温度在400°C至600°C的范围内;

或它们的任何组合;或

其中:

所述含氟化合物包括全氟己烷、四氟乙烷或它们的组合;

所述氟化固体氧化物包括氟化氧化铝、氟化二氧化硅-氧化铝、氟化二氧化硅-氧化锆、氟化二氧化硅-二氧化钛、氟化二氧化硅涂覆的氧化铝,或它们的组合。

3. 权利要求1所述的方法,其中:

所述峰值煅烧温度在600°C至750°C的范围内。

4. 权利要求1所述的方法,其中所述固体氧化物包括二氧化硅、氧化铝、二氧化钛、氧化锆、氧化镁、氧化硼、二氧化硅-氧化铝、二氧化硅涂覆的氧化铝、二氧化硅-二氧化钛、二氧化硅-氧化锆、氧化铝-氧化硼或它们的任何组合。

5. 权利要求1所述的方法,其中步骤(a)和步骤(b)在氧化气氛中执行。

6. 权利要求1所述的方法,其中:

基于所述氟化固体氧化物的重量,所述氟化固体氧化物包括5至12wt.%的氟;

所述蒸汽包括100ppmv至20体积%的含氟化合物;或

二者。

7. 权利要求1所述的方法,其中:

步骤(b)中的所述接触执行少于8小时的时间段;并且

所述含氟化合物存在于所述蒸汽中少于15分钟。

8. 权利要求1所述的方法,其中所述氟化固体氧化物具有:

1.2至2mL/g的范围内的孔体积;和

275至700m²/g的范围内的表面积。

9. 权利要求1所述的方法,其中含有通过所述方法生产的所述氟化固体氧化物的催化剂系统的所述催化剂活性大于含有通过在所述峰值煅烧温度下执行所述接触步骤获得的氟化固体氧化物的催化剂系统的所述催化剂活性至少5%。

10. 通过权利要求1所述的方法生产的氟化固体氧化物。

11. 包括过渡金属化合物和权利要求10所述的氟化固体氧化物的催化剂组合物。

12. 聚合方法,其包括在聚合条件下将权利要求11所述的催化剂组合物与烯烃单体和

任选的烯烃共聚单体接触,以生产烯烃聚合物。

13. 生产氟化固体氧化物的方法,所述方法包括:

(a) 在峰值煅烧温度下在氧化气氛中煅烧固体氧化物,以生产煅烧的固体氧化物;和
(b) 在350°C至650°C的范围内的峰值氟化温度下将所述煅烧的固体氧化物与包括含氟化合物和氧气的蒸汽接触,以生产所述氟化固体氧化物;

其中所述峰值氟化温度低于所述峰值煅烧温度100°C至300°C,并且

其中所述含氟化合物包括(i)式 $C_xH_yF_z$ 的氟代烷或氟代烯,其中 x 是1至8的整数, y 和 z 是整数,以使 $y+z=2x+n$,并且其中 n 是0、1或2;(ii)氟代芳香化合物,其中至少一个氢原子被F原子取代;或(iii)烷基或链烯基醚,其中至少一个烷基或链烯基基团具有被F原子取代的氢原子;或它们的任何组合。

14. 权利要求13所述的方法,其中:

所述峰值煅烧温度在550°C至900°C的范围内;

所述峰值氟化温度在350°C至650°C的范围内;和

所述峰值氟化温度低于所述峰值煅烧温度100°C至300°C。

15. 权利要求13所述的方法,其中:

所述含氟化合物包括全氟己烷、四氟乙烷或它们的组合;和

所述氟化固体氧化物包括氟化二氧化硅-氧化铝、氟化二氧化硅涂覆的氧化铝、氟化氧化铝或它们的组合。

16. 权利要求13所述的方法,其中:

通过所述方法生产的所述氟化固体氧化物的表面积大于通过在所述峰值煅烧温度下执行所述接触步骤获得的氟化固体氧化物的表面积5%至15%;并且

含有通过所述方法生产的所述氟化固体氧化物的催化剂系统的所述催化剂活性大于含有通过在所述峰值煅烧温度下执行所述接触步骤获得的氟化固体氧化物的催化剂系统的所述催化剂活性至少10%。

氟化固体氧化物的气相制备

背景技术

[0001] 本发明一般地涉及烯烃聚合催化、载体上的催化剂组合物、用于聚合和共聚合烯烃的方法和聚烯烃的领域。更具体地，本发明涉及氟化固体氧化物活化剂载体、用于生产这种氟化固体氧化物活化剂载体的方法，并且涉及采用这些氟化固体氧化物活化剂载体的催化剂组合物。

[0002] 例如，使用茂金属型催化剂系统生产氟化固体氧化物活化剂载体——其在烯烃聚合过程中具有增加的表面积和增加的催化剂活性——是有益的。因此，本发明涉及这些目标。

发明内容

[0003] 提供该发明内容从而以简化形式介绍概念的选择，其在以下具体实施方式中被进一步描述。本发明内容不意欲确定要求保护的主题的必要或本质特征。本发明内容也不意欲用于限制要求保护的主题的范围。

[0004] 本文公开和描述了用于生产氟化固体氧化物活化剂载体的方法。用于生产氟化固体氧化物的一种这样的方法可包括 (a) 在峰值煅烧温度下煅烧固体氧化物，以生产煅烧的固体氧化物；和 (b) 在峰值氟化温度下将煅烧的固体氧化物与包括含氟化合物的蒸汽接触，以生产氟化固体氧化物。在该方法中，峰值氟化温度可低于峰值煅烧温度至少约 50°C。

[0005] 含有这些氟化固体氧化物活化剂载体的催化剂组合物也由本发明提供。一种这样的催化剂组合物可包括过渡金属化合物如茂金属化合物和氟化固体氧化物活化剂载体。一方面，该催化剂组合物可进一步包括任选的有机铝化合物，同时另一方面，催化剂组合物可进一步包括任选的助催化剂。适合的任选的助催化剂可包括但不限于铝氧烷化合物、有机锌化合物、有机硼或有机硼酸盐化合物、电离化离子化合物等等或它们的组合。

[0006] 本发明的催化剂组合物可用于聚合烯烃，以形成均聚物、共聚物、三元共聚物等等。在本发明的催化剂组合物的存在下聚合烯烃的一种这样的方法可包括在聚合条件下使催化剂组合物与烯烃单体和任选地烯烃共聚单体接触，以生产烯烃聚合物，其中催化剂组合物包括过渡金属化合物如茂金属化合物和氟化固体氧化物活化剂载体。在该方法中可采用其它助催化剂包括有机铝化合物。

[0007] 由烯烃聚合生产的聚合物，得到均聚物或共聚物，例如可以被用于生产各种制品。

[0008] 前述发明内容和下述具体实施方式二者都提供了实施例并且仅是说明性的。因此，前述发明内容和下述具体实施方式不应当认为是限制性的。此外，除了本文阐述的那些，可提供特征或变型。例如，某些方面可涉及具体实施方式中所述的各种特征组合以及子组合。

[0009] 附图简述

[0010] 图1表示实施例1-6的表面积对峰值氟化温度的图。

[0011] 定义

[0012] 为了更清楚地限定本文使用的术语，提供了如下定义。除非另外指出，以下定义适

用于本公开。如果术语被用于本公开中但本文没有特别限定,可应用来自IUPAC Compendium of Chemical Terminology, 2ndEd (1997)的定义,只要该定义不与本文应用的任何其它公开或定义冲突,或不使得该定义应用至的任何权利要求不确定或不可行。在由通过引用并入本文的任何文件提供的任何定义和用法与本文提供的定义或用法冲突的情况下,以本文提供的定义或用法为主。

[0013] 关于权利要求的过渡性术语或短语,与“包含”、“具有”或“其特征在于”同义的过渡性术语“包括”是包含性的或开放式的,并且不排除其它未陈述的元素或方法步骤。过渡性短语“由.....组成”排除权利要求中未指出的任何元素、步骤或成分。过渡性短语“主要由.....组成”限制权利要求的范围为指定的材料或步骤以及本质上未影响权利要求的基本和新颖的特征(一个或多个)的那些材料或步骤。“主要由.....组成”的权利要求处于以“由.....组成”形式书写的封闭式权利要求和以“包括”形式起草的完全开放式权利要求之间的中间范围。例如,在没有相反指示的情况下,描述化合物或组合物为“主要由.....组成”不解释为“包括”,而是意欲描述所陈述组分包括不显著改变该术语所应用至的组合物或方法的材料。例如,主要由材料A组成的原料可包括一般存在于所陈述化合物或组合物的商业上生产或商业上可得的样品中的杂质。当权利要求包括不同特征和/或特征类型(例如,方法步骤、原料特征和/或产品特征等可能),过渡性术语包括、主要由.....组成和由.....组成仅应用到它使用至的特征类型,并且可能在权利要求内具有以不同特征使用的不同过渡性术语或短语。例如,方法可包括几个陈述的步骤(和其它未陈述的步骤),但利用由具体组分组成的催化剂系统;可选地,主要由具体组分组成的催化剂系统制备;或可选地,包括具体组分和其它未陈述的组分的催化剂系统制备。

[0014] 在本公开中,虽然常常就“包括”各种组分或步骤而言描述组合物和方法,但是组合物和方法也可“主要由各种组分或步骤组成”或“由各种组分或步骤组成”,除非另外声明。

[0015] 术语“一个”、“一种”和“该”意欲包括复数选择,例如,至少一个。例如,“固体氧化物”、“含氟化合物”等的公开意味着包括不止一种固体氧化物、含氟化合物等的一种、或者混合物或组合物,除非另外指出。

[0016] 对于本文公开的任何具体化合物或基团,除非另外指出,呈现的任何名称或结构(一般的或具体的)意欲包括所有由特定取代基组产生的所有构象异构体、区域异构体、立体异构体以及它们的混合物。名称或结构(一般的或具体的)还包括所有对映体、非对映体以及其它光学异构体(如果存在任何)——无论以对映体形式或外消旋形式,以及立体异构体的混合物,如熟练技工认可的,除非另外指出。例如,一般提及的戊烷包括正戊烷、2-甲基-丁烷和2,2-二甲基丙烷;并且一般提及的丁基基团包括正丁基基团、仲丁基基团、异丁基基团和叔丁基基团。

[0017] 一方面,可根据基团形式上如何从参考或“前体”化合物获得,限定或描述化学“基团”,例如,通过从前体化合物去除以产生基团的氢原子数来限定或描述,即使并未真正以这种方式合成该基团。这些基团可用作取代基或被配位至或结合至金属原子、氧原子等。例如,“烷基”形式上可通过从烷烃去除一个氢原子获得。取代基、配体或其它化学部分可构成特定的“基团”的公开,表明当如所述地采用该基团时,遵循化学结构和化学键的公知规定。当以“通过.....获得”、“得自”、“通过.....形成”或“由.....形成”描述基团时,以形式

意义使用这种术语,并非意欲反映任何具体的合成方法或过程,除非另外指出或上下文另外需要。

[0018] 本文公开了各种数字范围。当申请人公开或要求保护任何类型的范围时,申请人的目的是单独公开或要求保护该范围可合理地包括的每个可能的数字,包括范围的端点以及任何子范围和其中包括的子范围的结合,除非另外指出。作为代表性的实例,申请人公开了本文提供的方法在某些方面可采用可低于峰值煅烧温度大约60°C至大约600°C的峰值氟化温度。通过公开峰值氟化温度可低于峰值煅烧温度大约60°C至大约600°C,申请人意欲描述该温度差可以等于大约60°C、大约75°C、大约100°C、大约150°C、大约200°C、大约250°C、大约300°C、大约350°C、大约400°C、大约450°C、大约500°C、大约550°C、或大约600°C。另外,峰值氟化温度和峰值煅烧温度之间的温度差可以在大约60°C至大约600°C的任何范围内(例如,温度差可以是大约75°C至大约200°C),并且这还包括大约60°C和大约600°C之间的范围的任何组合。同样地,本文公开的所有其它范围应当以类似于该实例的方式解释。

[0019] 如果由于任何原因申请人选择要求保护比公开的全部范围小的范围,例如,考虑到在提交本申请时申请人可能未注意到的参考文献,申请人保留限定(Proviso out)或排除任何可根据范围或以任何类似方式要求保护的这种组的任何单个成员——包括组内任何子范围或子范围结合——的权利。此外,如果由于任何原因申请人选择要求保护比公开的全部范围小的范围,例如,考虑到在提交本申请时申请人可能未注意到的参考文献,申请人保留限定或排除任何单个取代基、类似物、化合物、配合物、结构或其组或所要求的组的任何成员的权利。

[0020] 当用于描述基团时,例如,当提及特定基团的取代的类似物时,术语“取代的”意欲描述形式上取代那个基团中的氢原子的任何非氢部分,并且意欲是非限制性的,除非另外指出。基团或几个基团在本文中还可被称为“未取代的”或通过等价术语如“没有取代的”,其指其中非氢部分未取代那个基团内的氢原子的原始基团。

[0021] 如本文使用,术语“烃”指仅含有碳和氢原子的化合物。其它标识可用于表示烃中特定基团——若有的话——的存在(例如,卤代烃表示存在取代烃中的相等数量的氢原子的一个或多个卤素原子)。

[0022] “芳香”化合物是含有遵循Huckel $(4n+2)$ 规则并且包含 $(4n+2)$ 个 π 电子的环状共轭双键系统的化合物,其中 n 是1至5的整数。芳香化合物包括“芳烃”(烃芳香化合物,例如,苯、甲苯、二甲苯等)和“杂芳烃”(杂环芳香化合物通过取代具有三价或二价杂原子的环状共轭双键系统的一个或多个次甲基($-C=$)碳原子形式上衍生自芳烃,以此方式以便保持芳香系统的连续 π 电子系统特性以及面外 π 电子的数量符合Huckel规则 $(4n+2)$)。如本文公开,术语“取代的”可用于描述芳香基团、芳烃或杂芳烃,其中非氢部分形式上取代化合物中的氢原子,并且意欲是非限制性的,除非另外指出。

[0023] 如本文使用,术语“烷烃”指饱和的烃化合物。其它标识可用于表示在烷烃中特定基团——若有的话——的存在(例如,卤代烷烃表示存在取代烷烃中相等数量的氢原子的一个或多个卤素原子)。术语“烷基基团”根据由IUPAC规定的定义使用:通过从烷烃中去除氢原子形成的单价基团。烷烃或烷基基团可以是直链或支链的,除非另外指出。

[0024] 术语“烯”指具有一个碳碳双键的直链或支链烃烯。 “链烯基基团”是通过从烯的任何碳原子上去除氢原子衍生自烯的单价基团。其它标识可用于进一步描述碳碳双键的位

置(例如,端链烯基基团)。

[0025] 在本文使用术语“聚合物”一般地包括烯烃均聚物、共聚物、三元共聚物等等。共聚物可以产生自烯烃单体和一种烯烃共聚单体,而三元聚合物可以产生自烯烃单体和两种烯烃共聚单体。因此,“聚合物”囊括了由本文公开的任何烯烃单体和共聚单体(一种或多种)产生的共聚物、三元共聚物等。类似地,乙烯聚合物将包括乙烯均聚物、乙烯共聚物、乙烯三元共聚物等。作为实例,烯烃共聚物如乙烯共聚物可以产生自乙烯和共聚单体如1-丁烯、1-己烯或1-辛烯。如果单体和共聚单体分别是乙烯和1-己烯,得到的聚合物将被分类为乙烯/1-己烯共聚物。术语“聚合物”也意欲包括所有分子量的聚合物,并且包括较低分子量的聚合物或低聚物。申请人意欲术语“聚合物”包括衍生自本文公开的任何烯烃单体(以及衍生自一种烯烃单体和一种烯烃共聚单体、一种烯烃单体和两种烯烃共聚单体等等)的低聚物。

[0026] 以类似的方式,术语“聚合”的范围包括均聚、共聚、三元共聚等以及还可被称为低聚过程的过程。因此,共聚方法将包括使烯烃单体(例如乙烯)和烯烃共聚单体(例如1-己烯)接触以生产烯烃共聚物。

[0027] 术语“助催化剂”在本文中一般用于指可以构成催化剂组合物的一种组分的有机铝化合物。此外,“助催化剂”也指催化剂组合物的其它任选组分,其包括但不限于铝氧烷、有机硼或有机硼酸盐化合物、电离化离子化合物,等等。术语“助催化剂”在不考虑该化合物的真正功能或该化合物可能起作用的任何化学机制下使用。

[0028] 术语“催化剂组合物”、“催化剂混合物”、“催化剂系统”等不依赖于由所要求保护的催化剂组合物/混合物/系统的最初组分的接触或反应所产生的实际产物或组合物、活性催化部位的性质或者在组合这些组分之后助催化剂、过渡金属金属化合物(一种或多种)、用于制备预接触混合物的任何烯烃单体、或活化剂(例如,活化剂-载体)的历程。因此,术语“催化剂组合物”、“催化剂混合物”、“催化剂系统”和类似物包括组合物的最初起始组分,以及无论什么产物(一种或多种)可由接触这些最初起始组分产生,并且这包括多相和均相催化剂系统或组合物。术语“催化剂组合物”、“催化剂混合物”、“催化剂系统”等等可贯穿本公开互换地使用。

[0029] 本文使用术语“接触产物”、“接触”等描述组合物,其中组分以任何顺序、以任何方式和用任何长度的时间接触在一起。例如,可通过掺合或混合使组分接触。此外,除非另外指出,在本文所述的组合物的任何其它组分存在或不存在的条件下可进行任何组分的接触。结合其它材料或组分可通过任何适合的方法完成。此外,术语“接触产物”包括混合物、掺合物、溶液、淤浆、反应产物等或它们的组合。虽然“接触产物”可能包括、并且常常包括反应产物,但是不必每个组分相互反应。同样地,“接触”两种或多种组分可产生反应产物或反应混合物。因此,取决于情况,“接触产物”可以是混合物、反应混合物或反应产物。

[0030] 虽然类似于或等价于本文所述的那些的任何方法和材料可用于本发明的实践或测试中,但是本文描述一般的方法和材料。

[0031] 为了描述和公开例如在出版物中描述的构造和方法的目的,本文提到的所有出版物和专利通过引用并入本文,其可能与目前描述的发明结合使用。提供贯穿本文讨论的出版物,仅因为它们在本申请的申请日之前公开。本文决不理解为承认本发明人无权占先之前发明的这些公开。

具体实施方式

[0032] 公开和描述了用于生产氟化固体氧化物的各种方法。生产氟化固体氧化物活化剂-载体的一种这样的方法可包括(或基本上由下列组成、或由下列组成): (a) 在峰值煅烧温度下煅烧固体氧化物,以生产煅烧的固体氧化物,和(b) 在峰值氟化温度下将煅烧的固体氧化物与包括含氟化合物的蒸汽接触,以生产氟化固体氧化物。一般地,峰值氟化温度可低于峰值煅烧温度至少约50℃。

[0033] 通常地,本文公开的任何方法的特征(例如,固体氧化物,进行煅烧步骤的条件(如峰值煅烧温度);含氟化合物,进行氟化步骤的条件(如峰值氟化温度);氟化固体氧化物的表面积,等)在本文被独立地描述,并且这些特征可以任何组合被结合,以进一步描述所公开的方法。而且,其它过程步骤可在所公开的方法中列出的任何步骤之前、过程中和/或之后进行,除非另外声明。另外,根据公开的方法/过程生产的氟化固体氧化物在本公开的范围,并且包括在本文中。

[0034] 用于生产氟化固体氧化物的所公开的方法中的下列步骤可使用任何适合的装置执行。例如,以分批或连续方式操作的流化床是尤其便利的。可选地,该过程可在固定床中或在塔盘或其它静止容器中或通过旋转煅烧炉(rotary calciner)或任何其它适合的炉型装备执行。

[0035] 该过程的步骤(a)通常可被称为煅烧步骤,并且在煅烧步骤中,固体氧化物可在峰值煅烧温度下煅烧,以生产煅烧的固体氧化物。煅烧步骤可在各种温度和时间段下进行。例如,煅烧步骤可在大约400℃至大约1000℃范围内的峰值煅烧温度下进行;可选地,大约500℃至大约1000℃;可选地,大约500℃至大约950℃;可选地,大约600℃至大约900℃;可选地,大约550℃至大约900℃;可选地,大约550℃至大约850℃;或可选地,大约600℃至大约750℃。在这些和其它方面,这些温度范围还应该包括这种情况,其中煅烧步骤在一系列不同温度(例如,最初煅烧温度、峰值煅烧温度)下而不是在落入各自范围内的单一固定温度下进行。例如,煅烧步骤可在最初煅烧温度下开始,并且随后,煅烧步骤的温度可被升高至峰值煅烧温度,例如大约500℃至大约1000℃或大约600℃至大约750℃范围内的峰值煅烧温度。

[0036] 煅烧步骤的持续时间不限于任何特定的时间段。因此,煅烧步骤可例如在范围在少至45分钟到长至12-24小时或更长的时间段内进行。适合的煅烧时间可取决于例如最初/峰值煅烧温度和进行煅烧的气氛等其它变量。但是,通常地,煅烧步骤可在大约45分钟至大约18小时的范围的时间段内进行,如,例如,大约45分钟至大约15小时、大约1小时至大约12小时、大约3小时至大约12小时、大约3小时至大约10小时或大约5小时至大约10小时。

[0037] 一方面,煅烧固体氧化物可在环境大气(例如,氧化气氛)例如干燥环境大气中执行。因此,煅烧步骤可在气氛——其包括空气、氧气和空气的混合物、氧气和惰性气体的混合物等等——中进行。因为煅烧气流可包括空气,所以煅烧气流可包括大约20-21摩尔%的氧气。但是,可采用稀释的氧气煅烧气流,如具有小于大约15摩尔%或小于大约10摩尔%氧气的那些。例如,煅烧气流中氧气的摩尔%的合适范围可包括但不限于下列范围:大约0.1至大约25摩尔%、大约1至大约21摩尔%、大约2至大约21摩尔%、大约1至大约10摩尔%、大约15至大约25摩尔%或大约5至大约15摩尔%等等。

[0038] 另一方面,固体氧化物的煅烧可在还原气氛中执行。还原气氛可包括分子氢和/或一氧化碳,单独地或与空气和/或惰性气体的混合物。在一些方面,分子氢和/或一氧化碳可以是煅烧气流的主要组分,而在其它方面,分子氢和/或一氧化碳可以是次要组分。任何适合量的还原剂可在煅烧气流中被采用。因此,例如,煅烧气流可包括(或基本上由下列组成、或由下列组成):分子氢和惰性气体(例如,氮气),或可选地,一氧化碳和惰性气体。

[0039] 仍另一方面,煅烧固体氧化物可在惰性气氛中执行。因此,煅烧气流可包括惰性气体(或基本上由惰性气体组成,或由惰性气体组成)。惰性气体可以是氦、氖、氩、氮气、二氧化碳、水/蒸汽等等,并且这包括这些材料的两种或更多种的组合。

[0040] 用于生产氟化固体氧化物的固体氧化物可包括氧和一种或多种来自周期表的2族、3族、4族、5族、6族、7族、8族、9族、10族、11族、12族、13族、14族、或15族的元素,或包括氧和一种或多种来自镧系元素或锕系元素的元素(参见例如,Hawley's Condensed Chemical Dictionary, 11th Ed., John Wiley & Sons, 1995; Cotton, F. A., Wilkinson, G., Muihlo, C. A., 和Bochmann, M., Advanced Inorganic Chemistry, 6th Ed., Wiley-Interscience, 1999)。例如,固体氧化物可包括氧和至少一种选自Al、B、Be、Bi、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Ga、La、Mn、Mo、Ni、P、Sb、Si、Sn、ST、Th、Ti、V、W、P、Y、Zn和Zr的元素。

[0041] 因此,可用于形成氟化固体氧化物的固体氧化物材料的适合实例可包括但不限于Al₂O₃、B₂O₃、BeO、Bi₂O₃、CdO、Co₃O₄、Cr₂O₃、CuO、Fe₂O₃、Ga₂O₃、La₂O₃、Mn₂O₃、MoO₃、NiO、P₂O₅、Sb₂O₅、SiO₂、SnO₂、STO、ThO₂、TiO₂、V₂O₅、WO₃、Y₂O₃、ZnO、ZTO₂等等,包括它们的混合氧化物,以及它们的组合。这包括不同固体氧化物材料或其中一种氧化物用另一种涂覆的材料共凝胶或共沉淀。本发明的固体氧化物可包括氧化物材料如氧化铝、它们的“混合氧化物”如二氧化硅-氧化铝以及它们的组合和混合物。混合氧化物如二氧化硅-氧化铝可以是单一或多个化学相,具有不止一种与氧结合以形成固体氧化物的金属。可用于单独地或组合地形成氟化固体氧化物的混合氧化物的实例可包括但不限于二氧化硅-氧化铝、二氧化硅-二氧化钛、二氧化硅-氧化锆、氧化铝-二氧化钛、氧化铝-氧化锆、锌-铝酸盐、氧化铝-氧化硼、二氧化硅-氧化硼、铝磷酸盐-二氧化硅、二氧化钛-氧化锆等等。本文使用的固体氧化物还可包括氧化物材料如二氧化硅涂覆的氧化铝,如美国专利号7,884,163中所述,其公开内容通过引用以其整体并入。

[0042] 因此,在本发明的一方面,固体氧化物可包括(或基本上由下列组成、或由下列组成)二氧化硅、氧化铝、二氧化硅-氧化铝、二氧化硅涂覆的氧化铝、磷酸铝、铝磷酸盐、杂多钨酸盐、二氧化钛、氧化锆、氧化镁、氧化硼、氧化锌、它们的任何混合氧化物或它们的任何组合。另一方面,固体氧化物可包括二氧化硅、氧化铝、二氧化钛、氧化锆、氧化镁、氧化硼、氧化锌、它们的任何混合氧化物或它们的任何组合。仍另一方面,固体氧化物可包括二氧化硅-氧化铝、二氧化硅涂覆的氧化铝、二氧化硅-二氧化钛、二氧化硅-氧化锆、氧化铝-氧化硼或它们的任何组合。仍另一方面,固体氧化物可包括二氧化硅;可选地,氧化铝;可选地,二氧化硅-氧化铝;或可选地,二氧化硅涂覆的氧化铝。

[0043] 可用于本发明的二氧化硅-氧化铝一般可具有按重量计大约5至大约95%的氧化铝含量。根据本发明的一个方面,二氧化硅-氧化铝的氧化铝含量可以是按重量计大约5至大约50%或大约8%至大约30%的氧化铝。另一方面,可采用高氧化铝含量的二氧化硅-氧化铝化合物,其中这些二氧化硅-氧化铝化合物的氧化铝含量一般可在按重量计大约60%至大约

90%或大约65%至大约80%氧化铝的范围内。根据本发明的仍另一方面,固体氧化物组分可包括氧化铝而没有二氧化硅,并且根据本发明的另一方面,固体氧化物组分可包括二氧化硅而没有氧化铝。而且,如上文提供的,固体氧化物可包括二氧化硅涂覆的氧化铝。

[0044] 本发明的固体氧化物一般地具有范围在大约100至大约1000m²/g的表面积。在一些方面,表面积可落入大约150至大约750m²/g的范围内,例如,大约200至大约600m²/g。在本发明的另一方面,固体氧化物的表面积可在大约250至大约500m²/g的范围内。具有大约300m²/g、大约350m²/g、大约400m²/g或大约450m²/g的表面积的固体氧化物可用于本发明中。

[0045] 固体氧化物的孔体积通常大于大约0.5mL/g。常常地,孔体积可大于大约0.75mL/g,或大于大约1mL/g。另一方面,孔体积可大于大约1.2mL/g。仍另一方面,孔体积可落入大约0.8mL/g至大约1.8mL/g的范围内,如,例如,大约1mL/g至大约1.6mL/g。

[0046] 本文公开的固体氧化物一般具有范围在大约10微米至大约200微米的平均颗粒大小。在本发明的一些方面,平均颗粒大小的范围在大约25微米至大约150微米。例如,固体氧化物的平均颗粒大小可以在大约40至大约120微米的范围内。

[0047] 用于生产氟化固体氧化物的方法的步骤(b)常常可被称为氟化步骤,并且在该步骤中,煅烧的固体氧化物可与包括含氟化合物的蒸汽接触,以生产氟化固体氧化物。氟化步骤可在各种温度和时间段下进行。例如,氟化步骤可在大约300℃至大约700℃范围的峰值氟化温度下进行;可选地,大约350℃至大约700℃;可选地,大约350℃至大约650℃;可选地,大约350℃至大约600℃;可选地,大约400℃至大约650℃;可选地,大约400℃至大约600℃;或可选地,大约450℃至大约650℃。在这些和其它方面,这些温度范围还应该包括这种情况,其中氟化步骤在一系列不同温度(例如,最初氟化温度、峰值氟化温度)下而不是在落入各个范围内的单一固定温度下进行。例如,氟化步骤可在最初氟化温度下开始,并且随后,氟化步骤的温度可升高至峰值氟化温度,例如,在大约350℃至大约650℃或大约400℃至大约600℃的范围内。

[0048] 氟化步骤的持续时间不限于任何特定时间段。因此,氟化步骤可例如在范围在少至30秒到长至12-24小时或更长的时间段内进行。氟化步骤的适合持续时间可取决于例如最初/峰值氟化温度、进行氟化的气氛和蒸汽流中的氟的量以及其它变量。但是,通常地,氟化步骤可在大约30秒至大约18小时范围内的时间段中进行,如,例如,大约1分钟至大约15小时、大约3分钟至大约10小时、大约10分钟至大约8小时、大约15分钟至大约8小时、大约30分钟至大约3小时或大约1小时至大约5小时等等。

[0049] 一方面,氟化煅烧的固体氧化物可在环境大气(例如,氧化气氛)例如干燥的环境大气中进行。因此,氟化步骤中采用的蒸汽可包括含氟化合物和空气、含氟化合物以及氧气和空气的混合物、含氟化合物以及氧气和惰性气体的混合物等等。类似于煅烧步骤中采用的气流,用在氟化步骤中的蒸汽可包含任何合理摩尔%的氧气,但是一般的范围可包括大约0.1至大约25摩尔%、大约1至大约21摩尔%、大约2至大约21摩尔%、大约1至大约10摩尔%、大约15至大约25摩尔%或大约5至大约15摩尔%等等。

[0050] 另一方面,氟化煅烧的固体氧化物可在还原气氛中执行。除了含氟化合物以外,蒸汽流可包括分子氢和/或一氧化碳,单独地或与空气和/或惰性气体的混合物。类似于在煅烧步骤中采用的气流,用于氟化步骤中的蒸汽可包含任何合理量的还原剂。例如,煅烧气流

可包括(或基本上由下列组成、或由下列组成):含氟化合物、分子氢和惰性气体(例如,氮气),或可选地,含氟化合物、一氧化碳和惰性气体。

[0051] 仍另一方面,氟化固体氧化物可在惰性气氛中执行。因此,除了含氟化合物以外,蒸汽可包括惰性气体(或基本上由惰性气体组成,或由惰性气体组成)。惰性气体可以是氦、氖、氩、氮气、二氧化碳等等,并且这包括这些材料的两种或更多种的组合。

[0052] 在某些方面,接触煅烧的固体氧化物的蒸汽流中的含氟化合物的量可以是至少约10ppmv(按体积计的ppm)、至少100ppmv或按体积计至少1%。在一些方面,含氟化合物可基本上表示接触煅烧的固体氧化物的全部蒸汽流。但是,更经常地,接触煅烧的固体氧化物的蒸汽流中的含氟化合物的量按体积计可小于大约20%、小于大约10%或小于大约5%。

[0053] 一方面,含氟化合物可贯穿氟化步骤的持续时间存在于蒸汽流中。例如,干燥空气流中大约25ppmv或大约100ppmv的含氟化合物可在特定的峰值氟化温度(例如,在350°C至650°C范围中)下与煅烧的固体氧化物接触并且经过氟化步骤的特定持续时间(例如,在45分钟至2小时范围中)。另一方面,含氟化合物可仅在氟化步骤的持续时间的一部分存在于蒸汽流中,例如,小于大约15分钟。例如,干燥空气流中按体积计大约1%或按体积计大约5%的含氟化合物可在特定峰值氟化温度(例如,在350°C至650°C范围中)下与煅烧的固体氧化物接触并且经过氟化步骤的特定部分的持续时间(例如,30秒、1分钟、5分钟、10分钟等)。对于剩余的氟化步骤的持续时间(例如,总计30分钟、总计1小时等),蒸汽流可仅包含干燥空气。因而,含氟化合物可在蒸汽流中存在少至大约30秒到长至氟化步骤的全部持续时间。经常,含氟化合物可在蒸汽流中存在足以在氟化固体氧化物上产生期望的F负载的一段时间,并且通常地,未被过度供给超过保持大于氟化固体氧化物上的F的大约95%(例如,按重量计99-100%)所需的。

[0054] 在某些方面,含氟化合物可包括(i)式 $CXHyFz$ 的氟代烷或氟代烯,其中X是1至8的整数,y和z是整数,以使 $y+z=2x+n$,并且其中n是0、1或2;(ii)氟代芳香化合物(例如,苯、甲苯、二甲苯等),其中至少一个氢原子被F原子取代;或(iii)烷基或链烯基醚,其中至少一个烷基或链烯基基团具有被F原子取代的氢原子;或它们的任何组合。

[0055] 在其它方面,含氟化合物可包括氟利昂或碳氟化合物。例如,适合的含氟化合物可包括但不限于四氟甲烷、三氟甲烷、二氟甲烷、氟代甲烷、六氟乙烷、五氟乙烷、五氟二甲基醚、1,1,2,2-四氟乙烷、1,1,1,2-四氟乙烷、双(二氟甲基)醚、1,1,2-三氟乙烷、1,1,1-三氟乙烷、甲基三氟甲基醚、2,2,2-三氟乙基甲基醚、1,2-二氟乙烷、1,1-二氟乙烷、氟代乙烷、八氟丙烷、1,1,2,2,3,3,3-七氟丙烷、三氟甲基1,1,2,2-四氟乙基醚、1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷、三氟甲基1,2,2,2-四氟乙基醚、1,1,1,2,2,3-六氟丙烷、1,1,1,2,3,3-六氟丙烷、1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、1,2,2,2-四氟乙基二氟甲基醚、六氟丙烷、五氟丙烷、1,1,2,2,3-五氟丙烷、1,1,2,3,3-五氟丙烷、1,1,1,2,3-五氟丙烷、1,1,1,3,3-五氟丙烷、甲基五氟乙基醚、二氟甲基2,2,2-三氟乙基醚、二氟甲基1,1,2-三氟乙基醚、1,1,2,2-四氟丙烷、甲基1,1,2,2-四氟乙基醚、三氟丙烷、二氟丙烷、氟代丙烷、八氟环丁烷、十氟丁烷、1,1,1,2,2,3,3,4,4-九氟丁烷、1,1,1,2,3,4,4,4-八氟丁烷、1,1,1,2,2,3,3-七氟丁烷、全氟丙基甲基醚、全氟异丙基甲基醚、1,1,1,3,3-五氟丁烷、全氟己烷(十四氟己烷)、四氟乙烯、1,1-二氟乙烯、氟乙烯、六氟丙烯、2,3,3,3-四氟丙烯、六氟丙烯三聚体等等,以及它们的组合。

[0056] 另一方面,含氟化合物可包括(或基本上由下列组成、或由下列组成):四氟甲烷、

三氟甲烷、二氟甲烷、氟代甲烷、六氟乙烷、五氟乙烷、四氟乙烷、三氟乙烷、二氟乙烷、八氟丙烷、全氟己烷、全氟苯、五氟二甲基醚、双(二氟甲基)醚、甲基三氟甲基醚、三氟乙基甲基醚、全氟乙酸酐、三氟乙醇、四氟化硅(SiF₄)、氟化氢(HF)、氟气(F₂)、三氟化硼(BF₃)等等,以及它们的混合物或组合。例如,含氟化合物可包括(或基本上由下列组成、或由下列组成):四氟甲烷;可选地,三氟甲烷;可选地,二氟甲烷;可选地,氟代甲烷;可选地,六氟乙烷;可选地,五氟乙烷;可选地,四氟乙烷;可选地,三氟乙烷;可选地,二氟乙烷;可选地,八氟丙烷;可选地,全氟己烷;可选地,全氟苯;可选地,五氟二甲基醚;可选地,双(二氟甲基)醚;可选地,甲基三氟甲基醚;可选地,三氟乙基甲基醚;可选地,全氟乙酸酐;可选地,三氟乙醇;可选地,四氟化硅;可选地,氟化氢;或可选地,氟气。

[0057] 仍另一方面,含氟化合物可包括四氟乙烷、全氟己烷、全氟乙酸酐等等,或它们的任何组合。仍另一方面,含氟化合物可包括四氟乙烷,或可选地,含氟化合物可包括全氟己烷。

[0058] 根据本发明的一些方面,氟化固体氧化物可以是或可包括氟化氧化铝、氟化二氧化硅-氧化铝、氟化二氧化硅-氧化锆、氟化二氧化硅-二氧化钛、氟化二氧化硅涂覆的氧化铝等等或它们的组合。在其它方面,氟化固体氧化物可包括(或基本上由下列组成、或由下列组成):氟化氧化铝;可选地,氟化二氧化硅-氧化铝;可选地,氟化二氧化硅-氧化锆;可选地,氟化二氧化硅-二氧化钛;或可选地,氟化二氧化硅涂覆的氧化铝。

[0059] 基于氟化固体氧化物的总重量氟化固体氧化物通常可包含大约1至大约20wt.%的氟(F)。在本文提供的具体方面中,基于氟化固体氧化物的总重量氟化固体氧化物可包含大约3至大约15wt.%的氟、大约3至大约10wt.%的氟、大约4至大约12wt.%的氟、大约5至大约12wt.%的氟或大约5至大约10wt.%的氟。

[0060] 任选地,氟化固体氧化物可在该方法中的任何阶段用金属如过渡金属浸渍,以及使用本领域技术人员已知的各种技术和方法预浸渍固体氧化物,或者后浸渍氟化固体氧化物。金属可以是来自周期表的3族至11族的过渡金属,如钛、锆、钪、钒、钼、钨、铁、钴、镍、铜、钨、钇、镧等等或它们的组合。例如,氟化固体氧化物可单独地或组合地用钛、锆、钪、钒、镍等等浸渍。如果使用,基于含金属的氟化固体氧化物的总重量,氟化固体氧化物中的过渡金属的重量百分比常常可在大约0.01至大约10wt.%、大约0.1至大约9wt.%、大约0.1至大约5wt.%、大约0.1至大约3wt.%或大约0.3至大约2wt.%的范围内。

[0061] 在本文考虑的各方面中,用于生产氟化固体氧化物的方法可以在较高温度的煅烧随后较低温度的氟化执行。尽管不希望被理论限制,但是申请人相信首先在较高温度煅烧固体氧化物,随后是较低温度的氟化步骤可产生具有更高孔体积、更高表面积和/或更高所得催化剂活性的氟化固体氧化物。因此,在本发明的一方面,峰值氟化温度可低于峰值煅烧温度至少约50°C。另一方面,峰值氟化温度可小于峰值煅烧温度至少约60°C、至少约75°C、至少约85°C、至少约100°C或至少约150°C。仍另一方面,峰值氟化温度可低于峰值煅烧温度大约50°C至大约600°C,或低于峰值煅烧温度大约60°C至大约600°C。仍另一方面,峰值氟化温度可低于峰值煅烧温度大约50°C至大约400°C、大约60°C至大约300°C、大约75°C至大约400°C、大约75°C至大约300°C、大约85°C至大约250°C或大约100°C至大约200°C。例如,峰值煅烧温度和峰值氟化温度的代表性并且非限制性实例可包括下列:750°C的峰值煅烧温度和500°C的峰值氟化温度、750°C的峰值煅烧温度和600°C的峰值氟化温度、700°C的峰值煅

烧温度和500℃的峰值氟化温度、800℃的峰值煅烧温度和500℃的峰值氟化温度或600℃的峰值煅烧温度和500℃的峰值氟化温度等等。

[0062] 本发明的氟化固体氧化物通常可具有至少约250m²/g并且更通常地至少约300m²/g的表面积(例如,使用BET方法确定)。例如,具有超过310m²/g、超过325m²/g或超过350m²/g的表面积的氟化固体氧化物可使用本文公开的方法生产。氟化固体氧化物的表面积的典型范围可包括但不限于下列:大约250至大约1000m²/g、大约300至大约1000m²/g、大约275至大约700m²/g、大约300至大约650m²/g、大约300至大约500m²/g或大约325至大约700m²/g等等。

[0063] 在具体方面,由本文公开的方法(例如,峰值氟化温度低于峰值煅烧温度最少大约50℃)生产的氟化固体氧化物的表面积可大于通过在峰值煅烧温度下而不是在峰值氟化温度下执行接触步骤(氟化步骤)获得的氟化固体氧化物的表面积至少约5%。在该方面,用于生产氟化固体氧化物的任何其它条件对于该比较保持恒定,例如,相同的煅烧时间、相同的煅烧气氛、相同的接触/氟化时间等。因此,本文公开的方法可提供比其中峰值氟化温度未小于峰值煅烧温度至少50℃的方法具有更高表面积的氟化固体氧化物。通常地,由本文公开的方法(在X的峰值煅烧温度下和低于X至少50℃的峰值氟化温度下)生产的氟化固体氧化物的表面积可大于通过在X的相同峰值煅烧温度下执行接触步骤(氟化步骤)获得的氟化固体氧化物的表面积至少约5%,但是在一些方面,表面积可大于至少约6%、大于至少约7%、大于至少约8%、大于至少约9%、大于至少约10%等,如大于大约5-20%、大于大约5-15%或大于大约5-12%。

[0064] 本发明的氟化固体氧化物通常可具有至少约1mL/g并且更常常地至少约1.3mL/g的孔体积(例如使用t-制图方法)。例如,具有超过1.4mL/g、超过1.5mL/g或超过1.7mL/g的孔体积的氟化固体氧化物可使用本文公开的方法生产。氟化固体氧化物的孔体积的典型范围可包括但不限于下列范围:大约1至大约2mL/g、大约1.2至大约2mL/g、大约1.3至大约2mL/g、大约1.3至大约1.8mL/g或大约1.3至大约1.7mL/g等等。

[0065] 本文公开的氟化固体氧化物通常可具有大约10微米至大约200微米范围的平均颗粒大小。在本发明的一些方面,平均颗粒大小可落入大约25微米至大约150微米的范围内。例如,氟化固体氧化物的平均颗粒大小可在大约40至大约120微米的范围内。

[0066] 在本文考虑的各方面中,用于生产氟化固体氧化物的方法可进一步包括在煅烧步骤之前执行的一个或多个任选的步骤,和/或在煅烧步骤之后但是在氟化步骤之前执行的一个或多个任选的中间步骤,和/或在氟化步骤之后执行的一个或多个任选的步骤。作为非限制性实例,净化步骤可在煅烧步骤之后执行,并且该净化步骤可包括将煅烧的固体氧化物与包括(或基本上由下列组成,或由下列组成)惰性气体如氩、氦、氙或氮气或它们的混合物的净化流接触。净化步骤可在峰值煅烧温度下、在环境温度下执行,和/或用于从峰值煅烧温度转换至环境温度。作为另一非限制性实例,存储步骤可在氟化步骤之后进行,并且该存储步骤可包括将氟化固体氧化物与包括(或基本上由下列组成,或由下列组成)惰性气体如氩、氦、氙或氮气或它们的混合物的存储气流接触。例如,可在从峰值氟化温度冷却至环境温度的同时和/或在氟化固体氧化物用于催化剂系统之前在其存储期间执行存储步骤。

[0067] 催化剂组合物

[0068] 本文公开的催化剂组合物采用氟化固体氧化物活化剂-载体,并且氟化固体氧化物可使用本文所述的任何方法生产。根据本发明的一个方面,提供了可包括过渡金属化合

物和氟化固体氧化物的催化剂组合物。根据本发明的这个和其它方面,考虑本文公开的催化剂组合物可包含不止一种过渡金属化合物和/或不止一种固体氧化物活化剂-载体。

[0069] 过渡金属化合物可包括例如来自元素周期表IIIB-VIIIB族的过渡金属(一种或不止一种)。一方面,过渡金属化合物可包括III、IV、V或VI族过渡金属,或两种或更多种过渡金属的组合。在其它方面,过渡金属化合物可包括铬、钛、锆、钨、钼或它们的组合,或可包括铬、钛、锆、钨或它们的组合。因此,过渡金属化合物可单独地或组合地包括铬、或钛、或锆、或钨。过渡金属化合物可包括例如茂金属化合物和/或铬化合物。

[0070] 熟练技术人员已知的各种过渡金属型催化剂系统在烯烃聚合中是有用的。这些包括但不限于齐格勒-纳塔型催化剂系统(例如,齐格勒型催化剂系统)、铬型催化剂系统、茂金属型催化剂系统、菲利浦催化剂系统、巴拉德催化剂系统、配位化合物催化剂系统、后茂金属催化剂系统等等,包括它们的组合。本文生产的氟化固体氧化物可代替活化剂、和/或载体、和/或通常用于这种催化剂系统的载体(carrier)。其中可采用氟化固体氧化物的代表性和非限制性的过渡金属型催化剂系统的实例包括美国专利号3,887,494、3,119,569、4,053,436、4,981,831、4,364,842、4,444,965、4,364,855、4,504,638、4,364,854、4,444,964、4,444,962、3,976,632、4,248,735、4,297,460、4,397,766、2,825,721、3,225,023、3,226,205、3,622,521、3,625,864、3,900,457、4,301,034、4,547,557、4,339,559、4,806,513、5,037,911、5,219,817、5,221,654、4,081,407、4,296,001、4,392,990、4,405,501、4,151,122、4,247,421、4,460,756、4,182,815、4,735,931、4,820,785、4,988,657、5,436,305、5,610,247、5,627,247、3,242,099、4,808,561、5,275,992、5,237,025、5,244,990、5,179,178、4,855,271、5,179,178、5,275,992、3,900,457、4,939,217、5,210,352、5,436,305、5,401,817、5,631,335、5,571,880、5,191,132、5,480,848、5,399,636、5,565,592、5,347,026、5,594,078、5,498,581、5,496,781、5,563,284、5,554,795、5,420,320、5,451,649、5,541,272、5,705,478、5,631,203、5,654,454、5,705,579、5,668,230、6,300,271、6,831,141、6,653,416、6,613,712、7,294,599、6,355,594、6,395,666、6,833,338、7,417,097、6,548,442、7,312,283、7,226,886和7,619,047中公开的那些,其中的每一篇通过引用以其整体并入本文。

[0071] 在本发明的一些方面,可采用任选的助催化剂。例如,包括过渡金属化合物(例如,茂金属化合物)和氟化固体氧化物的催化剂组合物可进一步包括任选的助催化剂。在该方面,适合的助催化剂可包括但不限于有机铝化合物、铝氧烷化合物、有机锌化合物、有机硼或有机硼酸盐化合物、电离化离子化合物等等或它们的组合。不止一种助催化剂可存在于催化剂组合物中。这种助催化剂的实例公开在例如美国专利号3,242,099、4,794,096、4,808,561、5,576,259、5,807,938、5,919,983和8,114,946中,其公开内容通过引用以其整体并入本文。

[0072] 本发明进一步包括制造本文公开的催化剂组合物的方法,如例如以任何顺序或次序接触各个催化剂组分。在某些情况下预接触催化剂组合物的一些组分或以特定顺序或次序接触催化剂组合物的组分可能是有益的。

[0073] 本发明的催化剂组合物的催化剂活性一般是每小时每克氟化固体氧化物(FSO)大于大约500克烯烃聚合物(均聚物、共聚物等,依上下文要求)。该活性可被缩写为gP/gAS/hr。另一方面,所述催化剂活性可大于大约1000gP/gAS/hr、大于大约2500gP/gAS/hr、或大

于大约5000gP/gAS/hr。仍有另一方面,本发明的催化剂组合物以具有大于大约6000gP/gAS/hr、或大于大约8000gP/gAS/hr的活性为特征。仍有另一方面,所述催化剂活性大于大约10000gP/gAS/hr。在使用异丁烷作为稀释剂的淤浆聚合条件下,在大约95℃的聚合温度和大约400psig的反应器压力下测定该活性。反应器压力主要由单体压力例如乙烯压力来控制,但是反应器压力的其他贡献者包括氢气(如果使用氢气)、异丁烷蒸汽和共聚单体气体或蒸汽(如果使用共聚单体)。

[0074] 在具体方面中,含有由本文公开的方法(在X的峰值煅烧温度和低于X至少50℃的峰值氟化温度下)生产的氟化固体氧化物的催化剂系统的催化剂活性可大于含有通过在X的相同峰值煅烧温度下而不是在峰值氟化温度下执行接触步骤(氟化步骤)获得的氟化固体氧化物的类似催化剂系统的催化剂活性至少约5%。在该方面,用于生产氟化固体氧化物的任何其它条件和用于生产聚合物的任何聚合条件对于该比较保持恒定。例如,条件可在随后的实施例7-17中描述。

[0075] 因此,本文公开的方法可提供氟化固体氧化物,其产生具有比其中峰值氟化温度未低于峰值煅烧温度至少50℃的方法更高活性的催化剂系统。通常地,含有由本文公开的方法生产的氟化固体氧化物的催化剂系统的催化剂活性可大于含有通过在峰值煅烧温度下执行接触步骤(氟化步骤)获得的氟化固体氧化物的类似催化剂系统的催化剂活性至少约5%,但是在一些方面,催化剂活性可大于至少约7%、大于至少约10%、大于至少约12%、大于至少约15%、大于至少约20%等,如大于大约5-100%、大于大约7-75%或大于大约10-50%。

[0076] 烯烃单体和烯烃聚合物

[0077] 本文考虑的烯烃单体通常包括每分子具有2至30个碳原子并且具有至少一个烯烃双键的烯烃化合物。包括使用单一烯烃如乙烯、丙烯、丁烯、己烯、辛烯等等的均聚过程,以及使用烯烃单体与至少一种不同的烯烃化合物的反应的共聚、三聚等。如先前公开的,聚合过程也应当包括低聚过程。

[0078] 作为实例,任何所得的乙烯共聚物、三元共聚物等通常可包含较大量的乙烯(>50摩尔百分比)以及较小量的共聚单体(<50摩尔百分比)。可与乙烯共聚的共聚单体通常在其分子链中具有3至20个碳原子或3至10个碳原子。

[0079] 无环、环状、多环、末端(α)、中间、直链的、支链的、取代的、未取代的、官能化的和非官能化的烯烃可以被用在本发明中。例如,可被聚合以生产烯烃聚合物的典型不饱和化合物可包括但不限于乙烯、丙烯、1-丁烯、2-丁烯、3-甲基-1-丁烯、异丁烯、1-戊烯、2-戊烯、3-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、2-己烯、3-己烯、3-乙基-1-己烯、1-庚烯、2-庚烯、3-庚烯、四种正辛烯(the four normal octenes)(1-辛烯)、四种正壬烯(the four normal nonenes)、五种正癸烯(the five normal decenes)等等或这些化合物的两种或更多种的混合物。环状和双环烯烃,包括但不限于环戊烯、环己烯、降冰片烯、降冰片二烯等等,也可以被如上所述聚合。苯乙烯也可被用作单体或用作共聚单体。一方面,烯烃单体可以是 C_2 - C_{20} 烯烃;可选地, C_2 - $C_{20\alpha}$ -烯烃;可选地, C_2 - C_{12} 烯烃;可选地, C_2 - $C_{10\alpha}$ -烯烃;可选地,乙烯、丙烯、1-丁烯、1-己烯或1-辛烯;可选地,乙烯或丙烯;可选地,乙烯;或可选地,丙烯。

[0080] 当期望共聚物(或可选地,三元共聚物)时,烯烃单体可以是例如乙烯或丙烯,其与至少一种共聚单体(例如, C_2 - $C_{20\alpha}$ -烯烃、 C_3 - $C_{20\alpha}$ -烯烃等)共聚。根据一方面,聚合过程中的烯烃单体可以是乙烯。在该方面,适合的烯烃共聚单体的实例可包括但不限于丙烯、1-丁

烯、2-丁烯、3-甲基-1-丁烯、异丁烯、1-戊烯、2-戊烯、3-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、2-己烯、3-乙基-1-己烯、1-庚烯、2-庚烯、3-庚烯、1-辛烯、1-癸烯、苯乙烯等等或它们的组合。根据一方面,共聚单体可包括 α -烯烃(例如, C_3 - C_{10} α -烯烃),同时另一方面,共聚单体可包括1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、苯乙烯或它们的任何组合。例如,共聚单体可包括1-丁烯、1-己烯、1-辛烯或它们的组合。

[0081] 通常地,基于单体和共聚单体的总重量引入聚合反应器以生产共聚物的共聚单体的量可以是大约0.01至大约50重量百分比的共聚单体。根据另一方面,基于单体和共聚单体的总重量引入聚合反应器的共聚单体的量可以是大约0.01至大约40重量百分比的共聚单体。仍另一方面,基于单体和共聚单体的总重量引入聚合反应器的共聚单体的量可以是大约0.1至大约35重量百分比的共聚单体。仍另一方面,基于单体和共聚单体的总重量引入聚合反应器的共聚单体的量可以是大约0.5至大约20重量百分比的共聚单体。

[0082] 尽管不意欲被该理论限制,但在支化、取代的或官能化烯烃被用作反应物的情况下,认为,位阻可以阻止和/或减慢聚合过程。因此,预期距离碳-碳双键一定程度的烯烃的支化和/或环状部分(一个或多个)将不会以处于更接近碳-碳双键的相同烯烃取代基可能会阻碍该反应的方式阻碍反应。

[0083] 根据一方面,至少一种单体/反应物可以是乙烯,因此聚合反应可以是仅包括乙烯的均聚,与不同的无环、环状、末端、中间、直链的、支链的、取代的或未取代的烯烃的共聚反应。此外,本文公开的方法对于烯烃意欲还包括二烯烃化合物,其包括但不限于1,3-丁二烯、异戊二烯、1,4-戊二烯、1,5-己二烯等等。

[0084] 本文包括的烯烃聚合物可包括本文所述的由任何烯烃单体(以及任选的共聚单体(一种或多种))生产的任何聚合物(或低聚物)。例如,烯烃聚合物可包括乙烯均聚物、丙烯均聚物、乙烯共聚物(例如,乙烯/ α -烯烃、乙烯/1-丁烯、乙烯/1-己烯、乙烯/1-辛烯等)、丙烯共聚物、乙烯三元共聚物、丙烯三元共聚物等等,包括它们的组合。一方面,烯烃聚合物可具有单峰分子量分布,而另一方面,烯烃聚合物可具有双峰或多峰分子量分布。

[0085] 聚合反应器系统

[0086] 公开的催化剂系统意欲用于使用各种类型的聚合反应器、聚合反应器系统和聚合反应条件的任何烯烃聚合过程。如本文使用,“聚合反应器”包括能够聚合(包括低聚)烯烃单体和共聚单体(一种或不止一种共聚单体)以生产均聚物、共聚物、三元共聚物等等的任何聚合反应器。各种类型的聚合反应器包括可被称为间歇式反应器、淤浆反应器、气相反应器、溶液反应器、高压反应器、管状反应器或高压釜反应器等或它们的组合的那些。各种反应器类型的聚合条件是本领域技术人员众所周知的。气相反应器可包括流化床反应器或多级卧式反应器。淤浆反应器可以包括立式回路(vertical loops)或卧式回路(horizontal loops)。高压反应器可以包括高压釜或管状反应器。反应器类型可以包括分批的或连续的过程。连续的过程可以使用间歇的或者连续的产品排放。聚合反应器系统和过程还可以包括部分地或完全地直接再循环未反应的单体、未反应的共聚单体和/或稀释剂。

[0087] 聚合反应器系统可包括单个反应器或相同或不同类型的多个反应器(2个反应器、不止2个反应器等)。例如,聚合反应器系统可包括淤浆反应器、气相反应器、溶液反应器或这些反应器的两种或更多种的组合。在多个反应器中的聚合物的生产可以包括在至少两个

独立的聚合反应器中的几个阶段,所述至少两个独立的聚合反应器通过转移设备而相互连接,这使得将由第一聚合反应器产生的聚合物转移至第二反应器是可能的。在一个反应器中的期望聚合条件可不同于其他反应器(一个或多个)的操作条件。可选地,多个反应器中的聚合可包括聚合物从一个反应器手动转移至随后的反应器,以进行连续的聚合。多个反应器系统可包括任何组合,其包括但不限于多个回路反应器、多个气相反应器、回路和气相反应器的组合、多个高压反应器或者高压反应器与回路和/或气相反应器的组合。多个反应器可以串联、并联或串联和并联操作。

[0088] 根据一方面,聚合反应器系统可包括至少一个回路淤浆反应器,其包括立式或卧式回路。单体、稀释液、催化剂和共聚单体可以被连续进料至聚合发生的回路反应器中。通常,连续过程可以包括连续引入单体/共聚单体、催化剂和稀释剂至聚合反应器并从该反应器连续除去包含聚合物颗粒和稀释剂的悬浮液。反应器流出物可以被闪蒸,以从包含稀释剂、单体和/或共聚单体的液体中移走固体聚合物。各种技术可被用于该分离步骤,其包括但不限于可包括加热和减压的任何组合的闪蒸;通过旋风分离器或旋液分离器中的旋风作用分离;或者通过离心分离。

[0089] 典型的淤浆聚合方法(也被称为粒形过程(Particle form process))被公开在例如美国专利号3,248,179、4,501,885、5,565,175、5,575,979、6,239,235、6,262,191和6,833,415中,其每一个通过引用以其全部并入本文。

[0090] 用在淤浆聚合中的合适的稀释剂包括但不限于被聚合的单体和在反应条件下为液体的烃类。适合的稀释剂的实例包括但不限于烃类如丙烷、环己烷、异丁烷、正丁烷、正戊烷、异戊烷、新戊烷和正己烷。一些回路聚合反应可以在不使用稀释剂的本体条件(bulk condition)下发生。一个实例是如在美国专利号5,455,314中公开的丙烯单体聚合,其通过引用以其全部并入本文。

[0091] 根据仍又一方面,聚合反应器系统可以包括至少一个气相反应器(例如,流化床反应器)。此类反应器系统可以使用连续的循环流,该循环流含有一种或多种单体,在催化剂存在下在聚合条件下连续地循环通过流化床。循环流可以从流化床中退出,并且再循环返回到反应器中。同时,聚合物产物可以从反应器中取出,并且新的或者新鲜的单体可以被加入以置换被聚合的单体。此类气相反应器可以包括烯烃的多步气相聚合的过程,其中烯烃在至少两个独立的气相聚合区中以气相被聚合,同时将在第一聚合区中所形成的含催化剂的聚合物送到第二聚合区中。一种类型的气相反应器被公开在美国专利号5,352,749、4,588,790和5,436,304中,它们的每一个通过引用以其全部并入本文。

[0092] 根据仍又一方面,聚合反应器系统可包括高压聚合反应器,例如可包括管状反应器或者高压釜反应器。管状反应器可以具有几个区,新鲜的单体、引发剂或催化剂被加入到那里。单体被携带在惰性气流中,并在反应器的一个区处引入。引发剂、催化剂和/或催化剂组分可以被携带在气流中,并在反应器的另一个区处被引入。气流被混合以进行聚合。可以适当地利用热和压力,以获得最佳的聚合反应条件。

[0093] 根据仍又一方面,聚合反应器系统可以包括溶液聚合反应器,其中通过合适的搅拌或其它方法,单体/共聚单体可以与催化剂组合物接触。可以使用包括惰性有机稀释剂或过量单体的载体。如果期望,在存在或缺乏液体物质的情况下,可以使单体/共聚单体以气相与催化反应产物接触。聚合区可以被保持在将导致在反应介质中形成聚合物溶液的温度

和压力下。可以使用搅拌,以获得更好的温度控制,并且在整个聚合区维持均匀的聚合混合物。合适的方法被用于驱散聚合的放热。

[0094] 聚合反应器系统可以进一步包括至少一个原料进料系统、至少一个催化剂或催化剂组分的进料系统、和/或至少一个聚合物回收系统的任何组合。适合的反应器系统可以进一步包括用于原料纯化、催化剂贮存和制备、挤出(extrusion)、反应器冷却、聚合物回收、分级(fractionation)、再循环、贮存、输出(load out)、实验室分析和过程控制的系统。取决于烯烃聚合物的期望性质,根据需要可将氢加入聚合反应器(例如,连续地、脉冲地等)。

[0095] 为了效率和提供期望的树脂性质可控制的聚合条件可包括温度、压力和各种反应物的浓度。聚合温度可影响催化剂产率、聚合物分子量和分子量分布。根据吉布斯自由能方程,适当的聚合温度可以是在解聚温度之下的任何温度。典型地,这包括从大约60°C至大约280°C,例如从大约70°C至大约110°C,这取决于聚合反应器的类型。在一些反应器系统中,聚合温度一般可以在大约70°C至大约90°C或大约75°C至大约85°C的范围内。

[0096] 根据反应器和聚合类型,适合的压力也将改变。回路反应器的液相聚合的压力典型可以在1000psig以下。气相聚合的压力可以在200到500psig范围。在管状或高压釜反应器中的高压聚合通常在大约20,000到75,000psig下运行。聚合反应器也可在通常更高温度和压力下发生的超临界区域操作。压力/温度图的临界点之上(超临界相)的操作可提供优点。

[0097] 本发明还涉及并且包括由本文公开的任何聚合过程产生的聚合物。制品可由根据本发明产生的聚合物形成,和/或可包括根据本发明产生的聚合物。

[0098] 实施例

[0099] 本发明通过下面的实施例被进一步阐明,所述实施例不以任何方式被解释为对本发明的范围加以限定。各种各样的其它方面、实施方式、修改和其等价物,在阅读本文的说明书之后,其可以使本领域普通技术人员在不背离本发明的精神或者所附权利要求书的范围的情况下想到它们。

[0100] 实施例1-6

[0101] 在实施例1-6中,进行实验以确定(i)固体氧化物上浸渍的氟的量和(ii)固体氧化物的所得表面积上的峰值氟化温度的影响。将大约10g的二氧化硅-氧化铝固体氧化物(W.R.Grace13-120,30%的氧化铝、最初380m²/g的表面积和1.3mL/g的孔体积)放置在底部装配有烧结的石英分布盘的立式2-英寸直径的石英管中。然后,将干燥空气通过分布盘从管的底部加入,以便以0.1ft/sec的气体速度流化固体氧化物。将管放置在电炉中,并且使温度以400°C/小时升高至750°C,在该温度下保持三小时。然后,将温度改变至期望的峰值氟化温度,在该温度下,通过以产生基于固体氧化物总重量的0wt.%(无全氟己烷)、2.5wt.%或5wt.%的氟的量注入全氟己烷蒸汽,氟处理煅烧的固体氧化物。全氟己烷蒸发至干燥空气中并且与固体氧化物的反应花费大约5分钟。然后,固体氧化物(或氟化固体氧化物)在峰值氟化温度下保持1小时,冷却并在干燥氮气下储存。峰值氟化温度和氟含量在表I中总结。

[0102] 图1图解了在使用峰值氟化温度后实施例1-6中每一个的所得表面积(由BET方法确定),并且以wt.%F显示在表I中。所有样品首先在750°C下煅烧,然后经过相同或更低的峰值氟化温度。通常地,如图1中所示,表面积随着峰值氟化温度升高而降低。另外,表面积随右wt.%F增加而降低,但是该降低在较低的峰值氟化温度下更小。在零F负载下,例如,随着

峰值氟化温度从500℃升高至750℃,表面积仅最低限度地降低。但是,随着F负载从0%F增加至5%F,在750℃下的氟化大大地降低了表面积。在750℃的峰值氟化温度下施加5%F产生大约260m²/g的表面积,而在500℃的峰值氟化温度下施加5%F产生大约292m²/g表面积,增加超过12%。因此,通过百先在更高温度下煅烧然后在更低温度下氟化,出乎意料地实现了更高的表面积。

[0103] 表I. 实施例1-6.

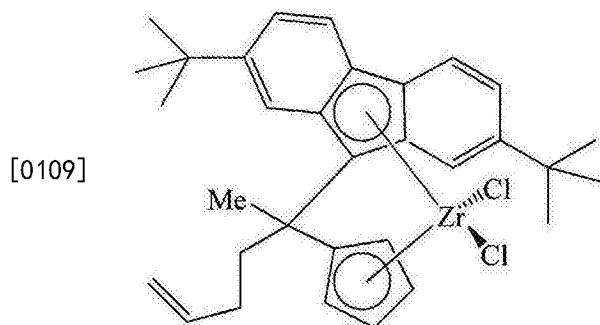
实施例	重量% 氟	峰值氟化 温度 (°C)
1	0	500
2	0	750
3	2.5	500
4	2.5	750
5	5	500
6	5	750

[0105] 实施例7-17

[0106] 在实施例7-17中,进行实验以确定不同峰值煅烧温度、峰值氟化温度和含氟化合物对含有氟化固体氧化物的催化剂系统的所得催化剂活性的影响。实施例7-17的某些性质在表II中总结。

[0107] 如下进行聚合实验。首先,将10g二氧化硅涂覆的氧化铝样品(Sasol, 28%的二氧化硅和72%的氧化铝,最初420m²/g的表面积和1.6mL/g的孔体积)在表II中示出的温度下使用与上述实施例1-6基本相同的程序煅烧和氟化。测试几个不同的含氟化合物(FC1—全氟乙酸相;FC2—全氟己烷;FC3—Tenon;FC4—四氟乙烷),每个通过蒸发含氟化合物进入干燥空气流用于在峰值氟化温度下流化固体氧化物大约5min的时间段(氟化步骤的总持续时间是1小时)。在FC3的情况中,将固体Tenon的进料在氟化温度——在该温度下固体Tenon分解释放含氟分解产物——下放置在固体氧化物流化床中。在一些情况中,氟化步骤中获得的出气通过0.1N的NaOH溶液起泡,以捕获未与固体氧化物反应的任何F,并且然后该F浓度通过离子色谱法在喷射溶液中确定。

[0108] 在2.2L不锈钢高压釜反应器中评估聚合催化剂活性,该高压釜反应器装备有以400rpm旋转的船用螺旋桨(mmine propeller)和反应器温度控制系统。在用干燥氮气净化反应器后,将大约0.03g的各个氟化固体氧化物加入反应器中。然后,将甲苯中的茂金属溶液加入(3mg的以下示出的化合物),随后加入0.5mL的1M三异丁基铝助催化剂。



[0110] 关闭反应器,并加入1L的异丁烷液体。将温度升高至95°C的期望聚合温度,并且按需要供应乙烯,以维持400psig的恒定压力30分钟的实验持续时间。随后将反应器排放并冷却,并且将聚合物产物干燥并称重。确定催化剂的基本活性为每小时进料的每g氟化固体氧化物生产的PE的克数(g/g/hr)。因为实验在不同时间执行,提及在接近每个实验的时间点下执行的“对照”聚合组用于标准化基本催化剂活性。因此,每个实验的催化剂活性被转换为基于对照组的活性的百分比的催化剂活性。

[0111] 对照组的氟化固体氧化物使用与实施例7-17相同的二氧化硅涂覆的氧化铝,但是二氧化硅涂覆的氧化铝用二氟化铵的醇溶液浸渍,基于固体氧化物的重量产生7wt.%的F。在干燥空气中在600°C下如实施例1-6中所述煅烧3小时后,冷却氟化固体氧化物对照并在干燥氮气下储存。以与实施例7-17相同的方式测试聚合催化剂活性。

[0112] 表II总结了实施例7-17的某些方面。wt.%F是基于氟化固体氧化物的重量。对于所测试的样品,通过氟化固体氧化物保持的wt.%F(并且未存在于出气中并且在NaOH溶液中捕获的)出乎意料地在99%和100%之间,表示所有或实质上所有来自含氟化合物的F被浸渍固体氧化物并且未损失在出气中。最令人惊讶的是,当固体氧化物最初在较高温度下煅烧并且然后在较低温度下氟化物处理时,获得最高的催化剂活性(为对照的活性的百分比)。例如,实施例11、14、15和17每个显示了出乎意料的优越催化剂活性,峰值氟化温度低于峰值煅烧温度100°C至300°C。另外,来自含氟化合物的所有F被吸收在固体氧化物载体上。表II还提出,在相同的峰值煅烧和氟化温度下,含氟化合物FC4比FC1和FC2产生更高的催化剂活性(参见实施例7、8和16)。

[0113]

表II. 实施例7-17。

实施例	含氟 化合物	峰值煅烧温度 (°C)	峰值氟化温度 (°C)	重量% 氟	重量% 保持的氟	催化剂活性 (对照的%)
7	FC1	600	600	6.7	100	89
8	FC2	600	600	6.7	100	84
9	FC1	600	400	6.7	99.8	89
10	FC2	600	300	6.7	100	5
11	FC2	700	500	8.1	100	107
12	FC1	600	150	6.7	--	1
13	FC3	600	400	6.7	99.1	--
14	FC2	750	600	6.7	--	170
15	FC4	600	500	6.9	100	129
16	FC4	600	600	6.9	100	118
17	FC4	800	500	10.0	100	151

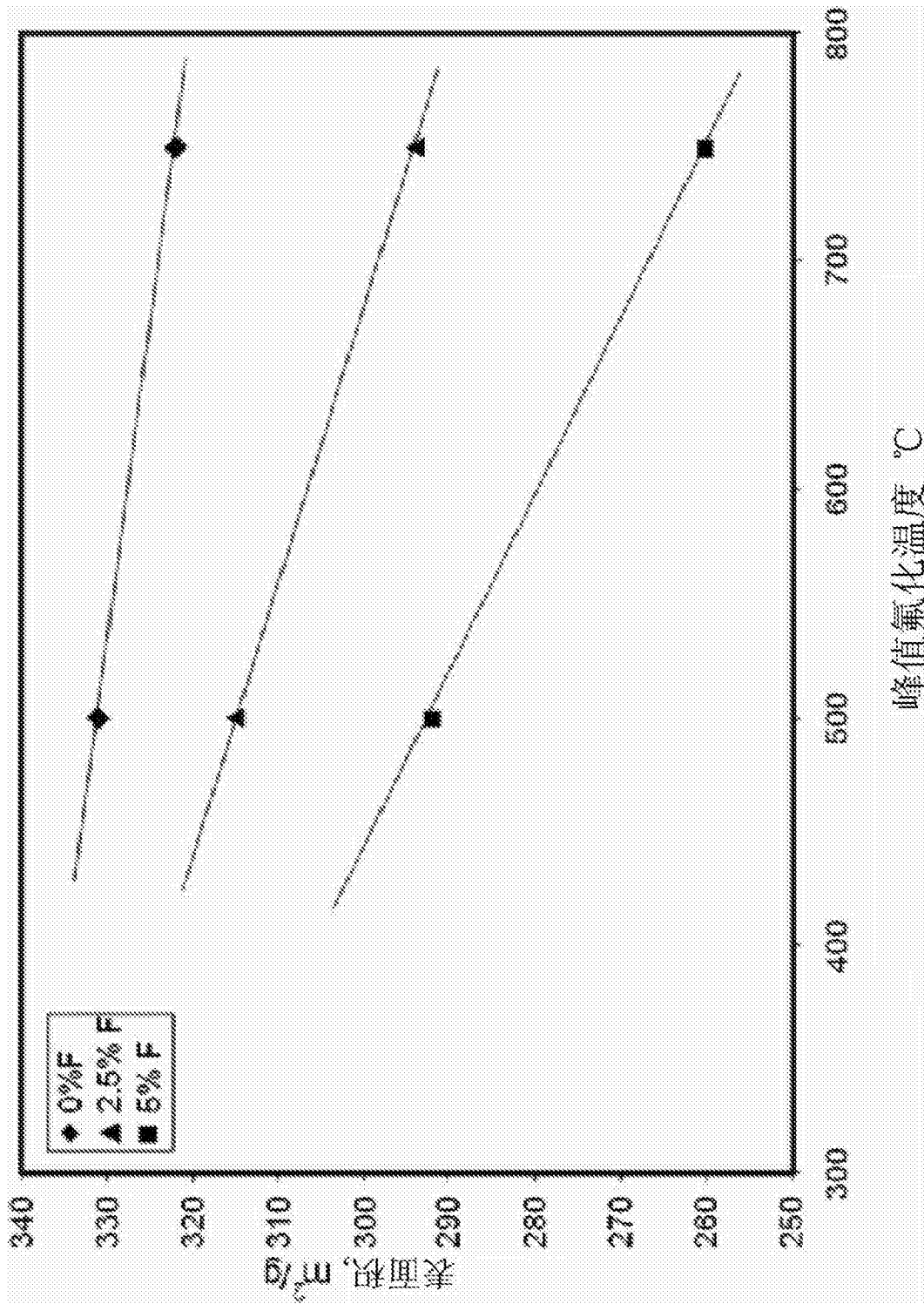


图1