



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 113087823 A

(43)申请公布日 2021.07.09

(21)申请号 202010018131.8

(22)申请日 2020.01.08

(71)申请人 中国科学院上海有机化学研究所
地址 200032 上海市徐汇区零陵路345号

(72)发明人 姜标 曹星欣 姜海霞 刘俊义
邢萍 李金华

(74)专利代理机构 上海弼兴律师事务所 31283
代理人 薛琦 刘奉丽

(51)Int.Cl.

- C08F 110/02(2006.01)
- C08F 210/16(2006.01)
- C08F 210/14(2006.01)
- C08F 210/00(2006.01)
- C08F 38/00(2006.01)
- C08F 4/649(2006.01)

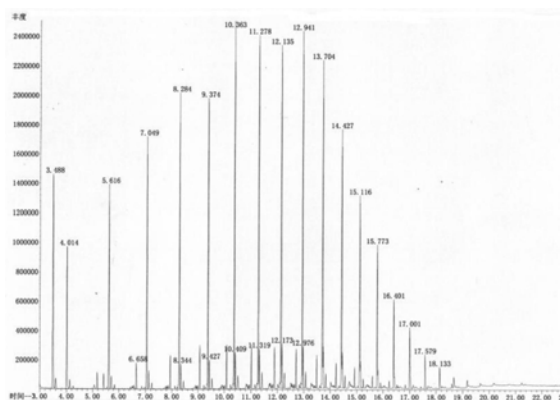
权利要求书3页 说明书12页 附图7页

(54)发明名称

一种含氟代醇负载物的催化剂及其制备方法、应用

(57)摘要

本发明公开了一种含氟代醇负载物的催化剂及其制备方法、应用。该催化剂以卤化镁为载体，以烷基铝化合物为活化剂，以氟代醇为电子供体，负载过渡金属化合物，氟代醇为脂肪族含氟的醇类化合物且为一元醇。该催化剂表现出了出色的烯烃聚合能力，对于原料 α -烯烃种类、数目没有要求，可用于聚合多种混合 α -烯烃，是一种广谱、适应性强的能够聚合多种混合 α -烯烃催化剂；其催化效果不仅仅可以实现超高分子量聚烯烃的高效制备，更加可以实现长碳链 α -烯烃高效共聚，得到高分子量、高支化度聚烯烃。该催化剂制备方法，反应条件温和，操作简单，催化剂产品有效含量可控易得。



1. 一种含氟代醇负载物的催化剂,其特征在于,所述含氟代醇负载物的催化剂以卤化镁为载体,以烷基铝化合物为活化剂,以氟代醇为电子供体,负载过渡金属化合物;

其中,所述的氟代醇为脂肪族含氟的醇化合物,所述氟代醇为一元醇。

2. 如权利要求1所述的含氟代醇负载物的催化剂,其特征在于,所述卤化镁为氯化镁和/或溴化镁,优选氯化镁;

和/或,所述烷基铝化合物为三甲基铝、三乙基铝、三己基铝、三正辛基铝、三正丁基铝、三正己基铝和甲基铝氧烷中的一种或多种,优选三乙基铝;

和/或,所述过渡金属化合物为 $TiCl_4$ 和/或 $TiCl_3$;

和/或,所述过渡金属化合物中,过渡金属为钛、锆、钪、钒或铬,优选钛;

和/或,所述的氟代醇中,氟原子的个数为2~18,优选3~17,例如4、5、6、7、8、9、10、12或者15;

和/或,所述脂肪族含氟的醇化合物为常温下为液态的含氟的直链醇化合物,优选为 C_2 - C_8 脂肪族氟代醇化合物,进一步优选为 C_2 - C_6 脂肪族氟代醇化合物,更优选为 C_2 - C_6 脂肪族多氟或全氟取代醇化合物。

3. 如权利要求1所述的含氟代醇负载物的催化剂,其特征在于,所述氟代醇选自三氟乙醇、四氟丙醇、六氟异丙醇、三氟丁醇、六氟丁醇、六氟戊醇、八氟戊醇、六氟甲基戊醇和全氟己醇中的一种或多种,优选为四氟丙醇和六氟丁醇的混合物,四氟丙醇、八氟戊醇和六氟甲基戊醇的混合物,三氟乙醇、六氟戊醇和六氟异丙醇的混合物,三氟乙醇和全氟己醇的混合物,三氟乙醇和四氟丙醇的混合物,或者三氟乙醇;

当所述氟代醇为四氟丙醇和六氟丁醇的混合物时,四氟丙醇和六氟丁醇的体积比为1:(1.5~1.8);

当所述氟代醇为四氟丙醇、八氟戊醇和六氟甲基戊醇的混合物时,四氟丙醇、八氟戊醇和六氟甲基戊醇的体积比为1:(0.8~1.2):(0.8~1.2);

当所述氟代醇为三氟乙醇、六氟戊醇和六氟异丙醇的混合物时,三氟乙醇、六氟戊醇和六氟异丙醇的体积比为1:(0.8~1.2):(0.8~1.2);

当所述氟代醇为三氟乙醇和全氟己醇的混合物时,三氟乙醇和全氟己醇的体积比为1:(0.8~1.2);

当所述氟代醇为三氟乙醇和四氟丙醇的混合物时,三氟乙醇和四氟丙醇的体积比为1:(0.8~1.2)。

4. 如权利要求1所述的含氟代醇负载物的催化剂,其特征在于,所述含氟代醇负载物的催化剂中,过渡金属、镁原子、铝原子和氟原子之间的重量比为(0.01~1):(1.0~3.8):(0.03~1.6):1,优选0.027:3.681:1.455:1、0.012:1.260:0.596:1、0.574:2.505:0.042:1、0.709:2.059:0.044:1或者0.911:2.354:0.042:1;

和/或,所述含氟代醇负载物的催化剂中,过渡金属的含量为0.1-10wt%,优选0.14-10wt%,更优选3-10wt%,例如3.61wt%、4.66wt%、6.35wt%或者6.69wt%;

和/或,所述含氟代醇负载物的催化剂中,镁的含量为14-25wt%,优选14.23-23.92wt%,例如17.28wt%、18.43wt%、20.34wt%或者20.54wt%;

和/或,所述含氟代醇负载物的催化剂中,氟的含量为2-20wt%,优选2-11.29wt%,例如5.58wt%、6.46wt%、7.34wt%、8.12wt%、8.95wt%或者10wt%;

和/或,所述含氟代醇负载物的催化剂中,铝的含量为0.1-10wt%,优选为0.1-8.12wt%,更优选为0.1-6.37wt%,例如0.31wt%、0.34wt%、0.37wt%、0.39wt%、2wt%、4wt%或者6wt%。

5.一种如权利要求1~4任一项所述的含氟代醇负载物的催化剂的制备方法,其包括以下步骤:

(1)在惰性气体保护下,将所述烷基铝化合物活化后的卤化镁溶液与所述氟代醇混合反应后,形成卤化镁-氟代醇复合物;

(2)在惰性气体保护下,将所述卤化镁-氟代醇复合物与所述过渡金属化合物混合反应后,得含氟代醇负载物的催化剂。

6.如权利要求5所述的含氟代醇负载物的催化剂的制备方法,其特征在于,步骤(1)或步骤(2)中,所述惰性气体为氩气、氖气、氙气、氮气中的一种或多种;

和/或,步骤(1)中,所述卤化镁和所述烷基铝化合物的摩尔比为1:(0.1~3),优选1:(0.5~2);

和/或,步骤(1)中,所述卤化镁和所述氟代醇的摩尔比为1:(0.1~3),优选1:(0.5~1);

和/或,步骤(1)中,所述混合反应为加热回流反应;

和/或,步骤(1)中,所述混合反应的温度为50~100°C,优选70°C;

和/或,步骤(1)中,所述混合反应的时间为1~5h,优选3h;

和/或,步骤(1)中,优选将步骤(1)所得产物进行后处理,所述后处理为静置、去除上层溶剂后得淤浆,再用惰性溶剂洗涤。

7.如权利要求5所述的含氟代醇负载物的催化剂的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,所述活化的操作按下述步骤进行:在惰性气体保护下,向原料卤化镁溶液中滴加所述烷基铝化合物后,活化反应后即得活化后的卤化镁溶液;其中,所述活化反应优选为加热回流反应;

和/或,步骤(1)中,载体卤化镁在活化前,先用所述氟代醇进行预处理;所述预处理的步骤优选包括下述步骤:在惰性气体保护下,将原料卤化镁溶液与所述氟代醇进行混合反应即可;

所述预处理过程中的操作和条件如权利要求6中步骤(1)中活化后的卤化镁溶液与所述氟代醇混合反应的操作和条件。

8.如权利要求5所述的含氟代醇负载物的催化剂的制备方法,其特征在于,步骤(2)中,所述卤化镁和所述过渡金属化合物的摩尔比为1:(0.1~15),优选1:(4~12);

和/或,步骤(2)中,所述混合反应为加热回流反应;

和/或,步骤(2)中,所述混合反应的温度为50~100°C,优选80°C;

和/或,步骤(2)中,所述混合反应的时间为3~10h,优选5h;

和/或,步骤(2)中,将步骤(1)所得产物进行后处理,所述后处理为静置、去除上层溶剂后得淤浆,再用惰性溶剂洗涤;

和/或,步骤(2)中,将所述混合反应获得的产品进行干燥处理;

和/或,步骤(2)中,在所述混合反应之前,先采用烷基铝化合物对所述卤化镁-氟代醇复合物进行再次活化;所述再次活化的操作和条件与步骤(1)的所述活化的操作和条件均

相同。

9. 一种如权利要求1~4任一项所述的氟代醇作为给电子体在齐格勒纳塔催化剂中的应用。

10. 一种如权利要求1~4任一项所述的含氟代醇负载物的催化剂在烯烃和/或炔烃聚合领域中的应用；

所述烯烃为乙烯和/或 α -烯烃；其中，所述 α -烯烃中，碳原子数为3~n，n为大于3的整数，优选为3~25；所述 α -烯烃优选为1-丙烯、1-己烯、1-丁烯、1-辛烯、1-癸烯和1-十八烯中的一种或多种；或者，所述 α -烯烃优选为费托合成联产中C₅-C₂₅煤制 α -烯烃、C₅-C₉煤制 α -烯烃、C₉-C₁₁煤制 α -烯烃、C₁₁-C₁₅煤制 α -烯烃、C₁₆-C₂₀煤制 α -烯烃或者C₂₀-C₂₅煤制 α -烯烃；

所述炔烃优选为乙炔和/或丙炔。

一种含氟代醇负载物的催化剂及其制备方法、应用

技术领域

[0001] 本发明涉及烯烃催化聚合领域,具体涉及一种烯烃聚合用的齐格勒-纳塔(ziiegler-natta)催化剂及其制备方法,尤其涉及一种新型含氟代醇类给电子体的催化剂及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 随着环保型理念的深入,人们的环保意识越来越强,聚烯烃的市场也越来越大。由于聚烯烃具有环保这一特性,被人们视为最理想的新型高分子材料,广泛应用于电子行业、农林领域、医疗领域、汽车领域、通讯领域、加工领域等。

[0003] 聚烯烃的产量和增长速度的提高主要得益于催化剂性能的优化,齐格勒纳塔催化剂的出现引领了催化剂时代的发展历程。

[0004] 齐格勒纳塔催化剂更新换代的重要指标就是不同种类的给电子体的使用,其对催化剂性能的影响宏观上主要表现在改变催化剂活性、聚合物堆密度、聚合物分子量及其分布等,但从微观上讲,给电子体改变了催化剂中活性中心的种类和数量,提高了立构选择性,同时影响 $MgCl_2$ 微晶结构和形态等作用,因此给电子体的开发是齐格勒纳塔催化剂发展的核心之一。

[0005] 从给电子体的发展历程来看,内给电子体的发展大致经历为:(1)羧酸单酯类化合物,如对甲基苯甲酸乙酯;(2)羧酸二酯类化合物,如亚苯基二苯甲酸酯及脂肪族的丙二酸酯、戊二酸酯和琥珀酸酯;(3)二醚,如1,3-丙二醚;(4)二醇酯、醇酸二酯和二酮;(5)酮-醚、酮-酯和醚-酯。

[0006] 上述给电子体的发展,使得齐格勒纳塔催化剂不断更新,伴随着聚合技术的改进,完善了聚合物的种类。但是对于长碳链 α -烯烃(C_5 及以上)的聚合,必须存在短链 α -烯烃(C_4 及以下)的单体,特别是需要乙烯参与共聚,才可以高效得到高分子量高支化度聚烯烃。这是因为在现有的催化剂和聚烯烃合成工艺中,加入的短链 α -烯烃活性高,可以迅速捕捉到催化剂,并产生更高的活性中心,进一步引发长链 α -烯烃参与共聚。这种共单体增强效应导致催化剂中某种休眠的活性中心重新活化,增加聚合活性。另外,短链 α -碳烯烃在高速聚合过程中也可以轻易进入晶格,表现为晶胞的膨胀和晶胞参数的明显增大,因此短碳链 α -烯烃的加入使高分子分子链的排布变得疏松、链的规整性被破坏、结晶度下降、支化度增加。

[0007] 而仅对于长碳链 α -烯烃(C_5 及以上)的聚合反应,在通常的催化剂和催化聚合工艺中,因为催化剂体系空间位阻等作用,阻止了长碳链 α -烯烃单体向空位上的插入,从而阻止聚合的发生;或者长碳链 α -烯烃单体竞争催化剂活性中心,使得所得的共聚物分子量较低,反应时间延长。

[0008] 在利用齐格纳塔催化剂聚合中,大部分的催化剂只对单一,或两种至三种 α -烯可以起到聚合效果,没有催化剂写可以聚合多种混合烯的。例如发明专利申请CN97196859.4文中提到使用齐格纳塔催化剂聚合乙烯、1-戊烯和 α -烯烃,并对 α -烯烃做了要求,该 α -烯烃

必须是比1-戊烯多一个碳或少一个碳的烯烃。

[0009] 因此齐格勒纳塔催化剂制备上的开拓性工作仍有改进余地,开发一种具有新型内给电子的催化剂,可以实现长碳链 α -烯烃(例如 C_5 及以上)高效聚合得到高分子量、高支化度聚烯烃,或者适合多种混合 α -烯烃聚合具有重要意义。

发明内容

[0010] 本发明实际解决的技术问题是克服了现有技术中仅对于长碳链 α -烯烃(C_5 及以上)的聚合反应时,由于催化剂空间位阻等作用阻止聚合的发生,或者由于长碳链 α -烯烃单体竞争催化剂活性中心,使得所得共聚物分子量较低、反应时间延长的缺陷,以及现有技术中并没有适合多种混合 α -烯烃聚合的催化剂的缺陷,提供了一种含氟代醇类负载物的催化剂及其制备方法、应用。

[0011] 供电子体是指它容易失去电子,从而形成稳定的满电子轨道状态,而氟原子最外层电子数为7并且原子半径小,所以它很容易捕获其他原子的电子,形成8电子满轨道的稳定态,因为容易得电子,而使自己对外显电负性,所以一般认为氟原子容易抢夺其他原子的电子。因此通常因为氟原子的强电负性,本领域技术人员并不容易想到将氟原子作为电子供体。本发明人意外的发现,将氟代醇作为内部电子供体引入到齐格勒纳塔催化剂中,却表现出了出色的烯烃聚合能力,不仅可以实现超高分子量聚烯烃的高效制备,而且可以实现长碳链 α -烯烃(C_5 及以上)高效共聚,得到高分子量、高支化度聚烯烃。另外,本发明的催化剂对原料 α -烯烃种类、数目没有要求,可用于聚合多种混合 α -烯烃,是一种广谱、适应性强的能够聚合多种混合 α -烯烃催化剂。

[0012] 本发明的催化剂中,氟代醇的羟基和氟基团具有较强的与镁离子络合的能力,并且性质稳定,不易离去。同时氟代醇中每个分子可以同时和一个或多个Mg配位,使得所制得的载体有更大比表面积,催化剂活性中心更好的分散。

[0013] 本发明通过以下技术方案解决上述技术问题。

[0014] 本发明提供了一种含氟代醇类负载物的催化剂,所述含氟代醇类负载物的催化剂以卤化镁为载体,以烷基铝化合物为活化剂,以氟代醇为电子供体,负载过渡金属化合物;

[0015] 其中,所述的氟代醇为脂肪族含氟的醇类化合物,所述氟代醇为一元醇。

[0016] 本发明中,所述卤化镁可为本领域常规的卤化镁,优选氯化镁和/或溴化镁,更优选氯化镁。

[0017] 本发明中,所述烷基铝化合物可为本领域常规,优选为三甲基铝、三乙基铝、三己基铝、三正辛基铝、三正丁基铝、三正己基铝和甲基铝氧烷中的一种或多种,例如三乙基铝。

[0018] 本发明中,所述过渡金属化合物可为本领域常规的第4-6副族的过渡金属卤代物,优选 $TiCl_4$ 和/或 $TiCl_3$ 。

[0019] 本发明中,所述过渡金属化合物中,过渡金属的种类可为本领域常规的第4-6副族的任意一种过渡金属,优选包括钛、锆、钪、钒或铬,更优选钛。

[0020] 本发明中,所述的氟代醇中,氟原子的个数可为 $1\sim n$, n 为不为零的整数,优选为 $2\sim 18$,例如2、3、4、5、6、7、8、9、10、12、15、或者17。

[0021] 本发明中,所述脂肪族含氟的醇类化合物一般是指分子中的碳原子连接成链状(开链化合物)的含氟的醇类化合物,即含氟的直链的醇类化合物,优选为常温下为液态的

含氟的直链醇类化合物,更优选为C₂-C₈脂肪族氟代醇类化合物,进一步优选为C₂-C₆脂肪族氟代醇类化合物,更优选为C₂-C₆脂肪族多氟或全氟取代醇类化合物。

[0022] 所述氟代醇优选选自三氟乙醇、四氟丙醇、六氟异丙醇、三氟丁醇、六氟丁醇、六氟戊醇、八氟戊醇、六氟甲基戊醇和全氟己醇中的一种或多种,更优选为四氟丙醇和六氟丁醇的混合物,四氟丙醇、八氟戊醇和六氟甲基戊醇的混合物,三氟乙醇、六氟戊醇和六氟异丙醇的混合物,三氟乙醇和全氟己醇的混合物,三氟乙醇和四氟丙醇的混合物,或者三氟乙醇。

[0023] 当所述氟代醇为四氟丙醇和六氟丁醇的混合物时,四氟丙醇和六氟丁醇的体积比优选为1:(1.5~1.8),例如1:1.67。

[0024] 当所述氟代醇为四氟丙醇、八氟戊醇和六氟甲基戊醇的混合物时,四氟丙醇、八氟戊醇和六氟甲基戊醇的体积比优选为1:(0.8~1.2):(0.8~1.2),例如1:1:1。

[0025] 当所述氟代醇为三氟乙醇、六氟戊醇和六氟异丙醇的混合物时,三氟乙醇、六氟戊醇和六氟异丙醇的体积比优选为1:(0.8~1.2):(0.8~1.2),例如1:1:1。

[0026] 当所述氟代醇为三氟乙醇和全氟己醇的混合物时,三氟乙醇和全氟己醇的体积比优选为1:(0.8~1.2),例如1:1。

[0027] 当所述氟代醇为三氟乙醇和四氟丙醇的混合物时,三氟乙醇和四氟丙醇的体积比优选为1:(0.8~1.2),例如1:1。

[0028] 本发明中,所述一元醇一般是指分子内仅含有一个羟基的醇。

[0029] 本发明中,所述含氟代醇类负载物的催化剂中,过渡金属、镁原子、铝原子和氟原子之间的重量比优选为(0.01~1):(1.0~3.8):(0.03~1.6):1,例如0.027:3.681:1.455:1、0.012:1.260:0.596:1、0.574:2.505:0.042:1、0.709:2.059:0.044:1或者0.911:2.354:0.042:1。

[0030] 本发明中,所述含氟代醇类负载物的催化剂中,过渡金属的含量可为本领域常规,优选为0.1-10wt%,更优选为0.14-10wt%,进一步优选3-10wt%,例如3.61wt%、4.66wt%、6.35wt%或者6.69wt%。

[0031] 本发明中,所述含氟代醇类负载物的催化剂中,镁的含量可为本领域常规,优选为14-25wt%,更优选14.23-23.92wt%,例如17.28wt%、18.43wt%、20.34wt%或者20.54wt%。

[0032] 本发明中,所述含氟代醇类负载物的催化剂中,氟的含量可为本领域常规,优选为2-20wt%,更优选为2-11.29wt%,例如5.58wt%、6.46wt%、7.34wt%、8.12wt%、8.95wt%或者10wt%。

[0033] 本发明中,所述含氟代醇类负载物的催化剂中,铝的含量可为本领域常规,优选为0.1-10wt%,更优选为0.1-8.12wt%,进一步优选为0.1-6.37wt%,例如0.31wt%、0.34wt%、0.37wt%、0.39wt%、2wt%、4wt%或者6wt%。

[0034] 本发明还提供了一种所述含氟代醇类负载物的催化剂的制备方法,其包括以下步骤:

[0035] (1) 在惰性气体保护下,将所述烷基铝化合物活化后的卤化镁溶液与所述氟代醇混合反应后,形成卤化镁-氟代醇复合物;

[0036] (2) 在惰性气体保护下,将所述卤化镁-氟代醇复合物与所述过渡金属化合物混合

反应后,得含氟代醇类负载物的催化剂。

[0037] 步骤(1)或步骤(2)中,所述惰性气体一般是指不参与化学反应的气氛,不限于氩气、氦气、氙气等惰性气体,还可为氮气。根据本领域常识可知,本发明的混合反应在无水条件下进行。

[0038] 步骤(1)中,所述卤化镁和所述烷基铝化合物的摩尔比可为本领域常规,优选1:(0.1~3),更优选为1:(0.5~2),例如1:0.57。

[0039] 步骤(1)中,所述卤化镁和所述氟代醇的摩尔比优选为1:(0.1~3),优选1:(0.5~1),例如1:0.51、1:0.6、1:0.698、1:0.72或者1:0.86。

[0040] 步骤(1)中,所述活化的操作和条件可为本领域常规,优选按下述步骤进行:在惰性气体保护下,向原料卤化镁溶液中滴加所述烷基铝化合物后,活化反应后即得活化后的卤化镁溶液。

[0041] 其中,所述惰性气体如前所述。

[0042] 其中,所述原料卤化镁溶液中的溶剂可为本领域常规能够溶解固体氧化镁、不参与体系反应的惰性溶剂,例如四氢呋喃、己烷和庚烷中的一种或多种。所述己烷可为正己烷、2-甲基戊烷、3-甲基戊烷、2,3-二甲基丁烷和2,2-二甲基丁烷中的一种或多种,例如正己烷。所述庚烷可为正庚烷。

[0043] 其中,所述滴加的操作和条件可为本领域常规,例如可在冰水浴下滴加,一方面保证烷基铝化合物不会在加入过程中变坏,再一方面可以降低反应的剧烈程度。所述烷基铝化合物一般以烷基铝化合物溶液的形式进行滴加。所述烷基铝化合物溶液中,所述烷基铝化合物的浓度可为本领域常规,例如1mol/L。所述烷基铝化合物溶液中的溶剂可为常规惰性有机溶剂,例如正己烷。所述滴加完毕后,升温至室温后,加热回流进行后续活化反应。

[0044] 其中,所述活化反应的操作和条件可为本领域常规,优选为加热回流反应。例如当惰性溶剂为正己烷时,在70℃下活化2~4h。

[0045] 其中,所述活化反应后一般进行后处理。所述后处理的操作和条件可为本领域常规,一般为静置、去除上层溶剂后得淤浆,再用惰性溶剂洗涤即可。所述惰性溶剂的种类如前所述。所述惰性溶剂的种类如前所述。所述洗涤的次数优选不少于3次。每次洗涤时,惰性溶剂的用量优选与反应溶液的体积量相等。

[0046] 步骤(1)中,载体卤化镁在活化前,优选先用所述氟代醇进行预处理。所述预处理的过程中,氟代醇先与载体卤化镁充分混合,实现了氟代醇中的羟基、氟基团与镁离子稳定络合,从而减少了过渡金属化合物与镁原子接触形成无规活性中心的可能,影响了过渡金属在催化剂中的分布,活化了载体卤化镁。所述预处理的步骤包括下述步骤:在惰性气体保护下,将原料卤化镁溶液与所述氟代醇进行混合反应即可。

[0047] 其中,所述惰性气体如前所述。所述混合反应的操作和条件、原料卤化镁与氟代醇摩尔比均与步骤(1)中活化后的卤化镁溶液与所述氟代醇混合反应相同。所述混合反应后一般进行后处理。所述后处理的操作和条件可为本领域常规,一般为静置、去除上层溶剂后得淤浆,再用惰性溶剂(具体种类如前所述)洗涤即可。所述惰性溶剂的种类如前所述。所述洗涤的次数优选不少于3次。每次洗涤时,惰性溶剂的用量优选与反应溶液的体积量相等。

[0048] 步骤(1)中,所述混合反应的操作和条件可为本领域常规,优选为加热回流反应。所述混合反应的温度优选为50~100℃,例如70℃。所述混合反应的时间优选为1~5h,例如

3h。

[0049] 步骤(1)中,所述混合反应的过程中,部分氟代醇会与负载在卤化镁载体上的烷基铝反应从而络合在载体上,另一部分氟代醇又与镁离子稳定络合,形成更大比表面积的活性载体。

[0050] 步骤(2)中,所述卤化镁和所述过渡金属化合物的摩尔比优选为1:(0.1~15),更优选1:(4~12),例如1:4.34、1:8.68或者1:13。

[0051] 步骤(2)中,所述过渡金属化合物的作用一是将过量未发生络合的氟代醇洗涤去除,作用二是与络合在载体上的氟代醇、醇铝反应,生成更多元利于催化活性的络合物。

[0052] 步骤(2)中,所述混合反应的操作和条件可为本领域常规,优选为加热回流反应。所述混合反应的温度优选为50~100℃,例如80℃。所述混合反应的时间优选为3~10h,例如5h。

[0053] 步骤(1)或者步骤(2)中,优选将所得产物进行后处理的操作。所述后处理的操作和条件可为本领域常规,一般为静置、去除上层溶剂后得淤浆,再用惰性溶剂洗涤即可。所述惰性溶剂的种类如前所述。所述洗涤的次数优选不少于3次。每次洗涤时,惰性溶剂的用量优选与反应溶液的体积量相等。

[0054] 步骤(2)中,优选,将所述混合反应获得的产品进行干燥处理,即可。

[0055] 步骤(2)中,在所述混合反应之前,优选先采用烷基铝化合物对所述卤化镁-氟代醇复合物进行再次活化。所述再次活化的操作和条件与步骤(1)的所述活化的操作和条件均相同。

[0056] 本发明还提供了一种如前所述的氟代醇作为给电子体在齐格勒纳塔催化剂中的应用。

[0057] 本发明还提供了一种所述含氟代醇类负载物的催化剂在烯烃和/或炔烃聚合领域中的应用。

[0058] 本发明中,所述烯烃一般为乙烯和/或 α -烯烃。所述 α -烯烃一般是指双键在分子链端部的单烯烃,分子式是 $R-CH=CH_2$,其中R为烷基。

[0059] 其中,所述 α -烯烃中,碳原子数可为3~n,n为大于3的整数,优选为3~25。所述 α -烯烃可为1-丙烯、1-己烯、1-丁烯、1-辛烯、1-癸烯和1-十八烯中的一种或多种。

[0060] 所述 α -烯烃可为费托合成联产中 C_5-C_{25} 煤制 α -烯烃、 C_5-C_9 煤制 α -烯烃、 C_9-C_{11} 煤制 α -烯烃、 $C_{11}-C_{15}$ 煤制 α -烯烃、 $C_{16}-C_{20}$ 煤制 α -烯烃或者 $C_{20}-C_{25}$ 煤制 α -烯烃。根据本领域常识可知,所述 C_5-C_{25} 煤制 α -烯烃、 C_5-C_9 煤制 α -烯烃、 C_9-C_{11} 煤制 α -烯烃、 $C_{11}-C_{15}$ 煤制 α -烯烃、 $C_{16}-C_{20}$ 煤制 α -烯烃或者 $C_{20}-C_{25}$ 煤制 α -烯烃在进行聚合反应前需通过本领域常规方法去除导致催化剂失活的杂质。

[0061] 所述煤制 α -烯烃进行聚合反应前,一般需去除含氧化合物。所述去除含氧化合物的方法可为本领域常规的化学脱除法和/或固体吸附法,例如可采用中国专利申请CN201410341583.4中公开的含氧化合物的脱除方法,或者采用下述方法去除含氧化合物:硅胶装柱,直接用黄色煤制 α -烯烃进行洗脱,洗脱至无色即可,分析测试结果显示含氧杂质含量小于150ppm。

[0062] 本发明中,所述炔烃一般是指含有分子中含有碳碳三键的碳氢化合物的总称,是一种不饱和的脂肪烃,直链炔烃的分子通式为 C_nH_{2n-2} (其中n为非1正整数),例如乙炔

(C₂H₂), 丙炔 (C₃H₄) 等。

[0063] 在符合本领域常识的基础上, 上述各优选条件, 可任意组合, 即得本发明各较佳实例。

[0064] 本发明所用试剂和原料均市售可得。

[0065] 本发明的积极进步效果在于:

[0066] 本发明含氟代醇类给电子体的催化剂, 以氟代醇作为内部电子供体, 该催化剂表现出了出色的烯烃聚合能力, 其催化效果不仅仅可以实现超高分子量聚烯烃的高效制备, 更加可以实现长碳链 α -烯烃 (C₅及以上) 高效共聚, 得到高分子量、高支化度聚烯烃。催化剂制备方法, 反应条件温和, 操作简单, 催化剂产品有效含量可控易得。

[0067] 此外, 本发明的催化剂对于原料 α -烯烃种类、数目没有要求, 可用于聚合多种混合 α -烯烃, 是一种广谱、适应性强的能够聚合多种混合 α -烯烃催化剂, 并且所得聚合物具有高分子量, 高支化度的特点。在聚合 α -烯烃过程中, 可根据实际需求加入不同比例的乙烯, 获得不同硬度、粘度的块状聚烯烃。

附图说明

[0068] 图1为实施例11的原料全段C₅-C₂₅煤制 α -烯烃的气相色谱分析图。

[0069] 图2为实施例11产物的气相色谱分析图。

[0070] 图3为实施例12的原料C₁₆-C₂₀煤制 α -烯烃的气相色谱分析图。

[0071] 图4为实施例12产物的气相色谱分析图。

[0072] 图5为实施例7产物的照片。

[0073] 图6为实施例9产物的照片。

[0074] 图7为实施例10产物的照片。

[0075] 图8为实施例11产物的照片。

[0076] 图9为实施例12产物的照片。

[0077] 图10为实施例13产物的照片。

具体实施方式

[0078] 下面通过实施例的方式进一步说明本发明, 但并不因此将本发明限制在所述的实施例范围之中。下列实施例中未注明具体条件的实验方法, 按照常规方法和条件, 或按照商品说明书选择。

[0079] 下述实施中, 分子量、PDI (M_w/M_n)、Bulk CH₃/1000C值采用高温GPC凝胶色谱仪- (沃特世Polymer Char CFC) 测得。玻璃化温度采用差示扫描量热仪测试。元素分析采用元素分析组电感耦合等离子发射光谱仪-利曼 (Leeman) 测试。转化率是通过GC谱图计算的, 因为原料中烷烃不参与反应, 以烷烃的丰度为标定值, 比较原料谱图中烷烃与烯烃的百分比当成1的话, 再比较产物GC谱图中烷烃与残余烯烃丰度的比, 可以推算出烯烃的转化率。

[0080] 下述实施例中, 由山西省潞安集团提供费托合成联产中C₅-C₂₅煤制 α -烯烃 (煤制 α -烯烃中, 正构 α -烯烃的含量可为45-70%, 含氧化合物的含量可为0.1-4.5%), 首先, 通过本领域常规方法去除导致催化剂失活的杂质。其次, 采用本领域常规方法去除C₅-C₂₅煤制 α -烯烃中的含氧化合物: 例如中国专利申请CN201410341583.4中公开的含氧化合物的脱除方

法,或者采用下述方法去除含氧化合物:250g硅胶装柱,直接用黄色含杂C₅-C₂₅煤制 α -烯烃(含4.5%含氧杂质)进行洗脱,柱体积470mL,洗脱670mL无色C₅-C₂₅煤制 α -烯烃,分析测试结果显示含氧杂质含量小于150ppm。

[0081] 采用蒸馏的方法对除氧化合物后的C₅-C₂₅煤制 α -烯烃进行馏分切割,获得不同沸程的馏分段。具体沸程、压力以及获得的馏分段中成分如表1所示:

[0082] 表1

油浴温度℃	沸程 °C	压力	α -烯烃成分
158	58-65	常压	C ₅ \C ₆ \C ₇ \C ₈
160	70-82	常压	C ₅ \C ₆ \C ₇ \C ₈ \C ₉
185	80-88	常压	C ₆ \C ₇ \C ₈ \C ₉
[0083] 190	90-100	常压	C ₇ \ C ₈ \ C ₉ \ C ₁₀
205-210	98-110	常压	C ₈ \ C ₉ \ C ₁₀
210-220	108-124	常压	C ₈ \ C ₉ \ C ₁₀ \ C ₁₁
225	140	常压	C ₈ \ C ₉ \ C ₁₀ \ C ₁₁ \ C ₁₂
120	72-78	4mbar	C ₉ \ C ₁₀ \ C ₁₁ \ C ₁₂
130-140	90-100	4mbar	C ₁₀ \ C ₁₁ \ C ₁₂ \ C ₁₃
140-150	98-100	4mbar	C ₁₀ \ C ₁₁ \ C ₁₂ \ C ₁₃
155-160	108-122	1mbar	C ₁₂ \ C ₁₃ \ C ₁₄
165-170	126-130	1mbar	C ₁₂ \ C ₁₃ \ C ₁₄ \ C ₁₅
[0084] 173-185	124-145	1mbar	C ₁₃ \ C ₁₄ \ C ₁₅ \ C ₁₆
190-195	147-150	1mbar	C ₁₄ \ C ₁₅ \ C ₁₆ \ C ₁₇
200	154-160	1mbar	C ₁₅ \ C ₁₆ \ C ₁₇
210	158-180	1mbar	C ₁₆ \ C ₁₇ \ C ₁₈
230	>180	1mbar	C ₁₆ -C ₂₀
残余			C ₂₀ 以上

[0085] 实施例7-23的聚合反应一般在惰性气氛和无水条件下进行。惰性气体不限于氦气、氖气、氩气等惰性气体,还可为氮气,采用的溶剂一般均经过本领域常规的除水、除氧过程。

[0086] 实施例1

[0087] 齐格勒纳塔催化剂的制备:

[0088] (1) 氮气保护下,在冰水浴下,向21mmol无水氯化镁的四氢呋喃悬浮液(2g/50mL)中滴加12mmol三乙基铝(1M正己烷溶液)12mL,滴加完毕后恢复至室温,加热至70℃活化反应3小时后,静置,吸除上层的四氢呋喃溶液,得淤浆液;其中,卤化镁和烷基铝化合物的摩

尔比为1:0.57;

[0089] (2) 向上述淤浆液中加入0.6mL四氟丙醇(6.72mmol)、0.7mL(5.99mmol)六氟丁醇混合液,70°C混合反应3小时;其中,卤化镁和氟代醇的摩尔比为1:0.6

[0090] (3) 再加入30mL TiCl_4 (273.6mmol, 卤化镁和过渡金属化合物的摩尔比为1:13), 80°C回流反应5小时, 静置冷却至室温, 沉降, 用四氢呋喃洗涤, 得到土黄色淤浆; 抽干四氢呋喃, 最终得到土黄色粉末。

[0091] 实施例2

[0092] 除了将实施例1的氟代醇替换为0.6mL四氟丙醇(6.72mmol)、0.6mL八氟戊醇(4.31mmol)、0.6mL六氟甲基戊醇(4.23mmol)以外, 其它参数及条件均按照实施例1进行(21mmol无水氯化镁), 制备齐格勒纳塔催化剂。其中, 卤化镁和氟代醇的摩尔比为1:0.72

[0093] 实施例3

[0094] 齐格勒纳塔催化剂的制备:

[0095] (1) 氮气保护下, 在冰水浴下, 向21mmol无水氯化镁的正己烷悬浮液12mmol(2g/50mL)中滴加三乙基铝(1M正己烷溶液)12mL, 滴加完毕后恢复至室温, 加热至70°C活化反应3小时后, 静置, 吸除上层的正己烷溶液后, 分别采用50mL正己烷(无水处理)洗涤三次, 得淤浆液; 其中, 卤化镁和烷基铝化合物的摩尔比为1:0.57;

[0096] (2) 向上述淤浆液中加入0.6mL三氟乙醇(7.95mmol)、0.6mL六氟戊醇(4.54mmol)、0.6mL六氟异丙醇(5.70mmol)混合液, 70°C混合反应3小时, 用正己烷(无水处理)洗涤淤浆; 其中, 卤化镁和氟代醇的摩尔比为1:0.86;

[0097] (3) 再加入10mL TiCl_4 (91.21mmol, 卤化镁和过渡金属化合物的摩尔比为1:4.34), 80°C回流反应3小时, 跟踪元素含量, 静置冷却至室温, 沉降, 用正己烷洗涤, 进一步跟踪元素含量, 得到土黄色淤浆; 抽干正己烷, 最终得到土黄色粉末。

[0098] 实施例4

[0099] 除了将实施例3的氟代醇替换0.6mL三氟乙醇(7.95mmol)和0.6mL全氟己醇(2.84mmol)混合液以外, 其它参数及条件均按照实施例3进行, 制备齐格勒纳塔催化剂。其中, 卤化镁和氟代醇的摩尔比为1:0.51。

[0100] 实施例5

[0101] 齐格勒纳塔催化剂的制备:

[0102] (1) 氮气保护下, 向无水氯化镁的正己烷悬浮液21mmol(2g/50mL)中加入0.6mL三氟乙醇(7.95mmol)、0.6mL四氟丙醇(6.72mmol)混合液, 70°C混合反应3小时, 静置, 吸除上层的正己烷溶液, 分别采用50mL正己烷(无水处理)洗涤三次; 其中, 卤化镁和氟代醇的摩尔比为1:0.698;

[0103] (2) 冰水浴下, 滴加12mmol三乙基铝(1M正己烷溶液)12mL, 滴加完毕后恢复至室温, 加热至70°C活化反应3小时后, 分别采用50mL正己烷(无水处理)洗涤三次, 得淤浆液; 其中, 卤化镁和烷基铝化合物的摩尔比为1:0.57;

[0104] (3) 氮气保护下, 向无水氯化镁的正己烷悬浮液21mmol(2g/50mL)中加入0.6mL三氟乙醇(7.95mmol)、0.6mL四氟丙醇(6.72mmol)混合液, 70°C混合反应3小时, 静置, 吸除上层的正己烷溶液, 分别采用50mL正己烷(无水处理)洗涤三次; 其中, 卤化镁和氟代醇的摩尔比为1:0.698;

[0105] (4) 冰水浴下,滴加12mmol三乙基铝(1M正己烷溶液)12mL,滴加完毕后恢复至室温,加热至70℃活化反应3小时后,分别采用50mL正己烷(无水处理)洗涤三次,得淤浆液;其中,卤化镁和烷基铝化合物的摩尔比为1:0.57;

[0106] (5) 再加入20mL TiCl_4 (182.41mmol, 卤化镁和过渡金属化合物的摩尔比为1:8.68) 80℃回流反应3小时,跟踪元素含量,静置冷却至室温,沉降,用正己烷洗涤,进一步跟踪元素含量,得到土黄色淤浆;抽干正己烷,最终得到土黄色粉末。

[0107] 实施例6

[0108] 除了将实施例5的步骤(1)和步骤(3)中的两个氟代醇分别替换1.5mL三氟乙醇以外(即未添加四氟丙醇),其它参数及条件均按照实施例5进行,制备齐格勒纳塔催化剂。

[0109] 实施例7

[0110] 实施例1中制备的齐格勒纳塔催化剂的应用:

[0111] 氮气吹扫反应釜,加入正己烷溶剂400mL,0.1g实施例1中制备的齐格勒纳塔催化剂,0.3mL三乙基铝溶液(1M正己烷溶液),通入20atm乙烯,80℃混合反应,乙烯迅速聚合反应,至乙烯压力为0,乙醇淬灭反应,得白色固体粉末。

[0112] 实施例8

[0113] 实施例3中制备的齐格勒纳塔催化剂的应用:

[0114] 氮气吹扫反应釜,加入正己烷溶剂400mL,0.1g实施例3中制备的齐格勒纳塔催化剂钛含量为,0.3mL三乙基铝溶液(1M正己烷溶液),通入6atm乙烯,70℃混合反应,乙烯迅速聚合反应,至乙烯压力为0,乙醇淬灭反应,得白色固体粉末。

[0115] 实施例9

[0116] 实施例1中制备的齐格勒纳塔催化剂的应用:

[0117] 氮气吹扫反应釜,加入1-辛烯20mL,50mg实施例1中制备的齐格勒纳塔催化剂,0.12mL三乙基铝溶液(1M正己烷溶液),60℃混合反应,体系成黑色,几分钟后呈胶状,乙醇淬灭反应,得白色胶体。

[0118] 实施例10

[0119] 实施例5中制备的齐格勒纳塔催化剂的应用:

[0120] 氮气吹扫反应釜,加入10mL 1-己烯、10mL 1-辛烯、10mL 1-十八烯、50mg实施例5中制备的齐格勒纳塔催化剂,0.13mL三乙基铝溶液(1M正己烷溶液),80℃混合反应,体系呈黑色,反应放热,几分钟后体系呈胶状,乙醇淬灭反应,得白色较透明胶体。

[0121] 实施例11

[0122] 实施例5中制备的齐格勒纳塔催化剂的应用:

[0123] (1) 由山西省潞安集团提供费托合成联产中全段 $\text{C}_5\text{-C}_{25}$ 煤制 α -烯烃;

[0124] (2) 采用本领域常规的化学脱除法或固体吸附法对前述原料去除含氧化合物;

[0125] (3) 氮气吹扫反应釜,加入除含氧化物等杂质后的全段 $\text{C}_5\text{-C}_{25}$ 煤制 α -烯烃350mL,0.1g实施例5中制备的齐格勒纳塔催化剂,0.5mL三乙基铝溶液(1M正己烷溶液),80℃混合反应,体系呈黑色,反应放热,约30min后,体系温度平稳,2小时后体系呈胶状,乙醇淬灭反应,得白色较透明胶体。

[0126] 实施例12

[0127] 实施例4中制备的齐格勒纳塔催化剂的应用:

[0128] 氮气吹扫反应釜,加入处理含氧化物等杂质后的C₁₆-C₂₀煤制 α -烯烃的馏分段300mL,0.3g实施例4中制备的齐格勒纳塔催化剂,1.8mL三乙基铝溶液(1M正己烷溶液),室温混合反应,体系呈黑色,反应放热,约30min后,体系温度平稳,反应2小时,乙醇淬灭反应,得白色胶体。

[0129] 实施例13

[0130] 实施例4中制备的齐格勒纳塔催化剂的应用:

[0131] 氮气吹扫反应釜,加入1-己烯10mL,0.5g实施例3中制备的齐格勒纳塔催化剂,0.5mL三乙基铝溶液(1M正己烷溶液),通入17atm乙烯,85℃混合反应,乙烯迅速聚合反应,至乙烯压力为0,乙醇淬灭反应,得白色固体颗粒。

[0132] 实施例14

[0133] 聚合反应

[0134] 氮气吹扫反应釜,加入C₅-C₉煤制 α -烯烃的馏分段300mL,0.2g实施例2中制备的齐格勒纳塔催化剂,1.2mL三乙基铝溶液(1M正己烷溶液),80℃搅拌,体系呈黑色,反应放热,约30min后,体系温度平稳,2小时后体系呈胶状,乙醇淬灭反应,得白色胶体。

[0135] 实施例15

[0136] 聚合反应

[0137] 氮气吹扫反应釜,加入C₈-C₁₀煤制 α -烯烃的馏分段350mL,0.1g实施例1中制备的齐格勒纳塔催化剂,0.5mL三乙基铝溶液(1M正己烷溶液),80℃搅拌,体系呈黑色,反应放热,约30min后,体系温度平稳,2小时后体系呈胶状,乙醇淬灭反应,得白色胶体。

[0138] 实施例16

[0139] 聚合反应

[0140] 氮气吹扫反应釜,加入全段C₅-C₂₅煤制 α -烯烃350mL,0.1g实施例1中制备的齐格勒纳塔催化剂,0.6mL三乙基铝溶液(1M正己烷溶液),80℃搅拌,体系呈黑色,反应放热,约30min后,体系温度平稳,2小时后体系呈胶状,乙醇淬灭反应,得白色较透明胶体。

[0141] 实施例17

[0142] 聚合反应

[0143] 氮气吹扫反应釜,加入C₉-C₁₃煤制 α -烯烃的馏分段60mL,0.013g实施例3中制备的齐格勒纳塔催化剂,0.075mL三乙基铝溶液(1M正己烷溶液),60℃搅拌,体系呈黑色,反应放热,约30min后,体系温度平稳,2小时后体系呈胶状,乙醇淬灭反应,得白色胶体。

[0144] 实施例18

[0145] 聚合反应

[0146] 氮气吹扫反应釜,加入C₁₀-C₁₄煤制 α -烯烃的馏分段400mL,0.09g实施例3中制备的齐格勒纳塔催化剂,0.6mL三乙基铝溶液(1M正己烷溶液),60℃搅拌,体系呈灰黑色,逐渐呈胶状,室温搅拌过夜,乙醇淬灭反应,得白色胶体。

[0147] 实施例19

[0148] 聚合反应

[0149] 氮气吹扫反应釜,加入C₁₆-C₂₀煤制 α -烯烃的馏分段300mL,0.3g实施例4中制备的齐格勒纳塔催化剂,1.8mL三乙基铝溶液(1M正己烷溶液),室温搅拌,体系呈黑色,反应放热,约30min后,体系温度平稳,2小时后乙醇淬灭反应,得白色胶体。

[0150] 实施例20

[0151] 聚合反应

[0152] 将实施例4中制备的齐格勒纳塔催化剂,氮气保护下,球磨研磨,粉碎至平均粒径 $59.39\mu\text{m}$ ($D_{10}:4.177\mu\text{m}$, $D_{50}:39.54\mu\text{m}$, $D_{90}:153.8\mu\text{m}$),待用。

[0153] 氮气吹扫反应釜,加入处理后的全段 C_5-C_{25} 煤制 α -烯烃700mL,0.1g上述粉碎后的齐格勒纳塔催化剂,0.5mL三乙基铝溶液(1M正己烷溶液),60℃搅拌,体系呈黑色,反应放热,约30min后,体系温度平稳,2小时后体系呈胶状,乙醇淬灭反应,得白色较透明胶体。

[0154] 实施例21

[0155] 聚合反应

[0156] 将实施例3中制备的齐格勒纳塔催化剂,氮气保护下,球磨研磨,粉碎至平均粒径 $53.02\mu\text{m}$ ($D_{10}:3.844\mu\text{m}$, $D_{50}:30.83\mu\text{m}$, $D_{90}:164.3\mu\text{m}$),待用。

[0157] 氮气吹扫反应釜,40mL处理后的正己烷中加入0.1g上述粉碎后的齐格勒纳塔催化剂,5mL全段 C_5-C_{25} 煤制 α -烯烃,0.5mL三乙基铝溶液(1M正己烷溶液),70℃搅拌,体系呈黑色,约30min后,体系为均匀悬浊液。再加入460mL全段 C_5-C_{25} 煤制 α -烯烃,70℃反应1小时,体系粘稠,呈胶状,乙醇淬灭反应,得白色较透明胶体。

[0158] 实施例22

[0159] 聚合反应

[0160] 将实施例3中制备的齐格勒纳塔催化剂,氮气保护下,球磨研磨,粉碎至平均粒径 $53.02\mu\text{m}$ ($d_{10}:3.844\mu\text{m}$, $d_{50}:30.83\mu\text{m}$, $d_{90}:164.3\mu\text{m}$),待用。

[0161] 氮气吹扫反应釜,400mL处理后的正己烷中加入0.1g上述粉碎后的齐格勒纳塔催化剂,32mL全段 C_5-C_{25} 煤制 α -烯烃,0.6mL三乙基铝溶液(1M正己烷溶液),室温搅拌,体系呈黑色,约30min后,体系为均匀悬浊液。再加入560mL全段 C_5-C_{25} 煤制 α -烯烃,室温反应1小时,体系粘稠,呈胶状,乙醇淬灭反应,得白色较透明胶体。

[0162] 实施例23

[0163] 聚合反应

[0164] 将实施例3中制备的齐格勒纳塔催化剂,氮气保护下,球磨研磨,粉碎至平均粒径 $53.02\mu\text{m}$ ($d_{10}:3.844\mu\text{m}$, $d_{50}:30.83\mu\text{m}$, $d_{90}:164.3\mu\text{m}$),待用。

[0165] 氮气吹扫反应釜,200mL处理后的正己烷中加入0.1g上述粉碎后的齐格勒纳塔催化剂,40mL全段 C_5-C_{25} 煤制 α -烯烃,0.5mL三乙基铝溶液(1M正己烷溶液),冰水浴搅拌,体系呈黑色,约30min后,体系为均匀悬浊液。再加入400mL全段 C_5-C_{25} 煤制 α -烯烃,冰水浴反应1小时,体系粘稠,呈胶状,乙醇淬灭反应,得白色较透明胶体。

[0166] 效果实施例1

[0167] 将实施例1~6制备的催化剂进行元素分析,结果如表2所示:

[0168] 表2

[0169]

元素分析	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6
钛含量wt%	0.15	0.14	3.61	4.66	6.35	6.69
镁含量wt%	20.54	14.23	23.92	20.34	18.43	17.28
铝含量wt%	8.12	6.73	0.37	0.34	0.39	0.31
氟含量wt%	5.58	11.29	6.46	8.12	8.95	7.34

[0170] 将实施例7~23制得的高聚物进行检测分析,结果如表3所示:

[0171] 表3

[0172]

项目	重均分子量 M_w	转化率	PDI	Bulk $CH_3/1000C$ 值	Tg
实施例7	4.96×10^5 道尔顿	/	16.34	3.497	132.38°C
实施例8	11.38×10^5 道尔顿	/	32.21	4.745	133.49°C
实施例9	7.7×10^5 道尔顿	/	18.67	75	122°C
实施例10	6.5×10^5 道尔顿	/	13.07	75	-27°C、2°C
实施例11	388.393千道尔顿	/	13.53	74.445	-37.02°C
实施例12	420.166千道尔顿	/	16.42	45.328	-3.77°C、35°C
实施例13	436.456千道尔顿	/	21.88	152.037	120.75°C
实施例14	153.866千道尔顿	100%	/	130.765	-53.76°C, -61.2°C
实施例15	162.671千道尔顿	93%	/	125.89	/
实施例16	165.48千道尔顿	95%	/	76.239	-39.83°C
实施例17	453.317千道尔顿	86%	/	69.767	-58.35°C, 12.18°C
实施例18	556.143千道尔顿	85%	/	59.431	-40.57°C, 19.12°C
实施例19	446.534千道尔顿	90%	/	33.146	15.79°C, 23.88°C, 48.98°C
实施例20	613.188千道尔顿	89%	/	78.057	-39.93°C
实施例21	993.412千道尔顿	95%	/	77.353	-39.06°C
实施例22	1267.069千道尔顿	91%	/	77.424	0.89°C
实施例23	1218.472千道尔顿	95%	/	67.528	56.87°C, 12.10°C, 21.2°C

[0173] 效果实施例2

[0174] 图1为实施例11的原料全段 C_5-C_{25} 煤制 α -烯烃的气相色谱分析图。横坐标为保留时间,单位为min,纵坐标表示离子的强度,一般用相对丰度表示,即以最强峰(基峰)为100,其他的峰则以此为标准,确定其相对强度。图1中,与时间12.074min成对出现的峰位置为12.134min,与12.940min成对出现的峰位置为12.884min,与13.702min成对出现的峰位置为13.651min,与15.769min成对出现的峰位置为15.732min,与16.397min成对出现的峰位置为16.364min,与时间16.999min成对出现的峰位置为16.969min。

[0175] 图2为实施例11产物的气相色谱分析图。由图1-2可知,实施例11的原料全段 C_5-C_{25} 煤制 α -烯烃谱图中,丰度高的峰都是2个一组挨的很近出现的,一个是烷烃,一个是烯烃;产物谱图中,丰度高的峰只剩了一根烷烃的信号峰,说明原料里的烯烃已经参与聚合反应了。

[0176] 图3为实施例12的原料 $C_{16}-C_{20}$ 煤制 α -烯烃的气相色谱分析图。图3中,与12.104min成对出现的峰位置为12.165min,与峰位置14.409min成对出现的峰位置为14.455min。

[0177] 图4为实施例12产物的气相色谱分析图。

[0178] 图5为实施例7产物的照片。

[0179] 图6为实施例9产物的照片。

[0180] 图7为实施例10产物的照片。

[0181] 图8为实施例11产物的照片。

[0182] 图9为实施例12产物的照片。

[0183] 图10为实施例13产物的照片。

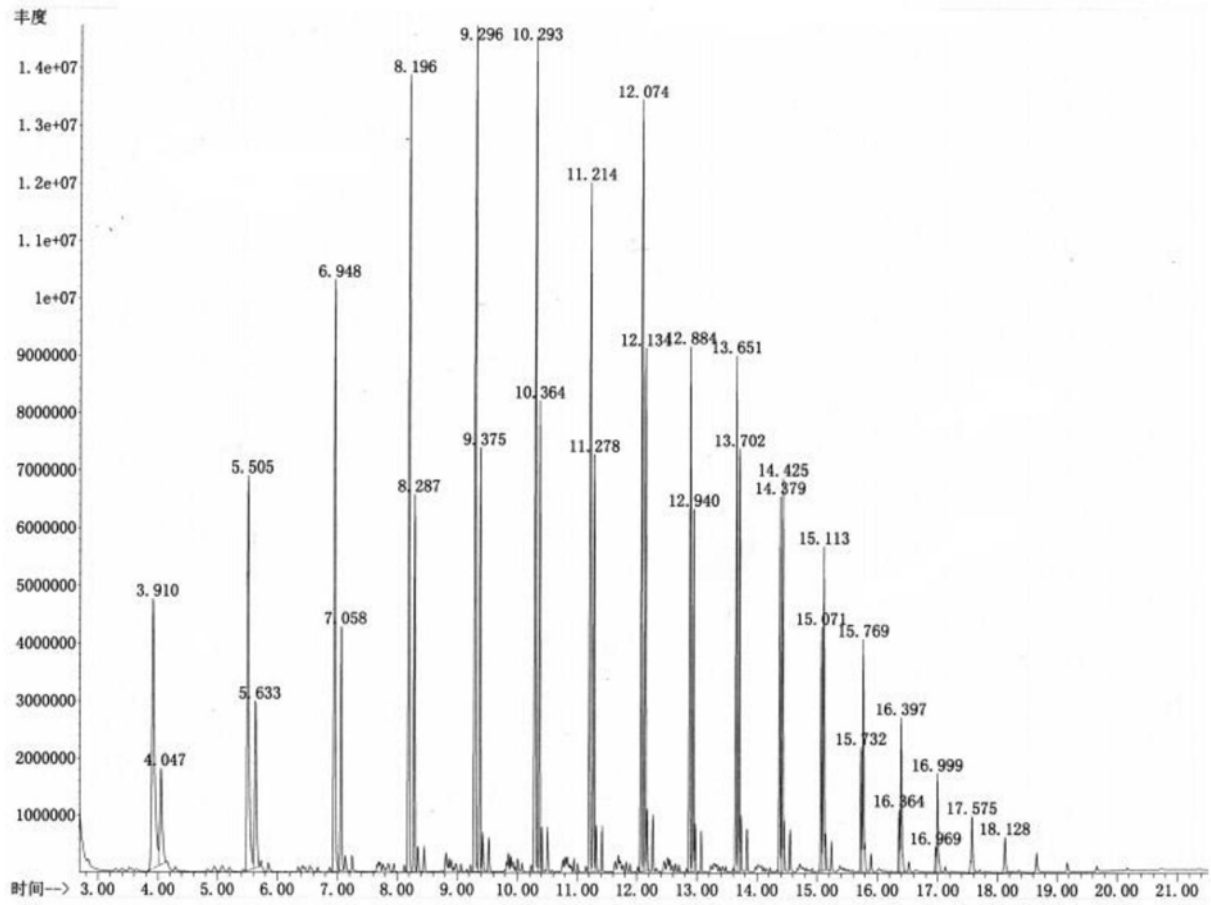


图1

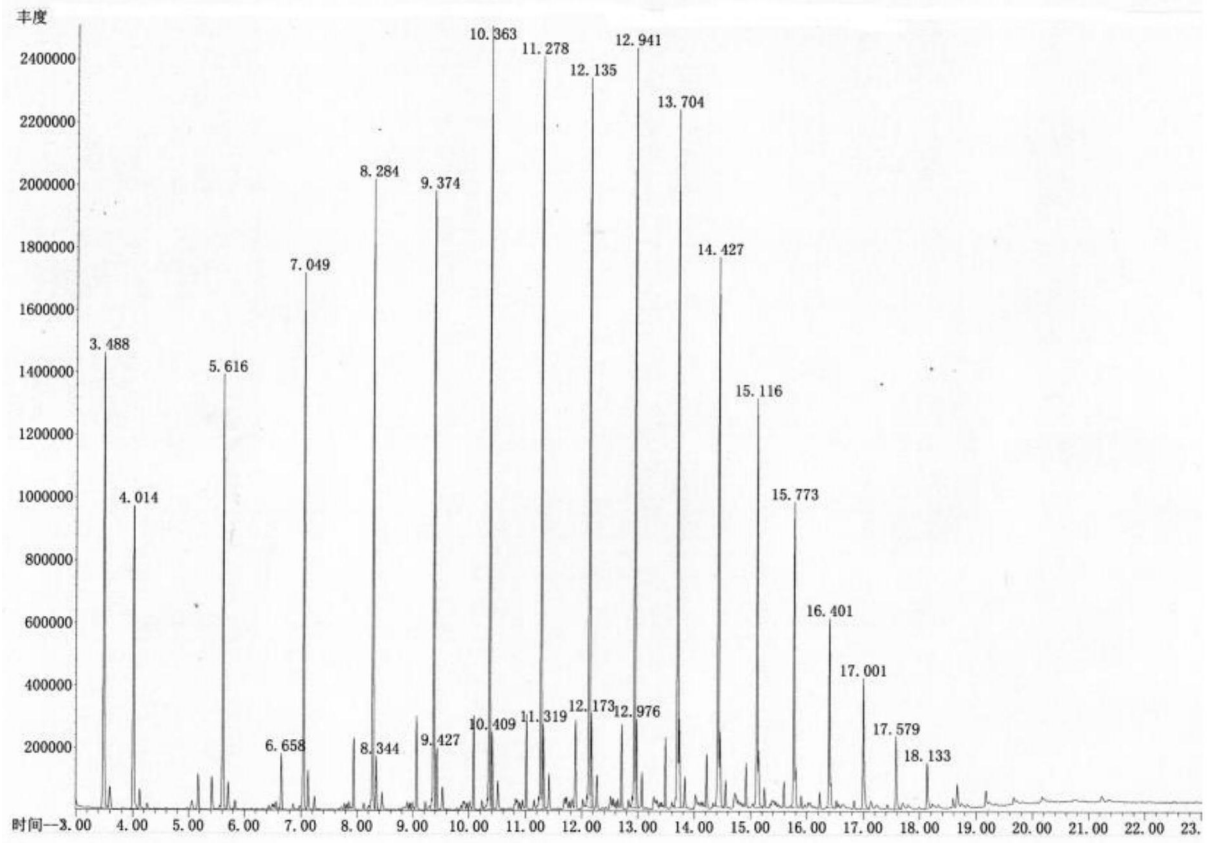


图2

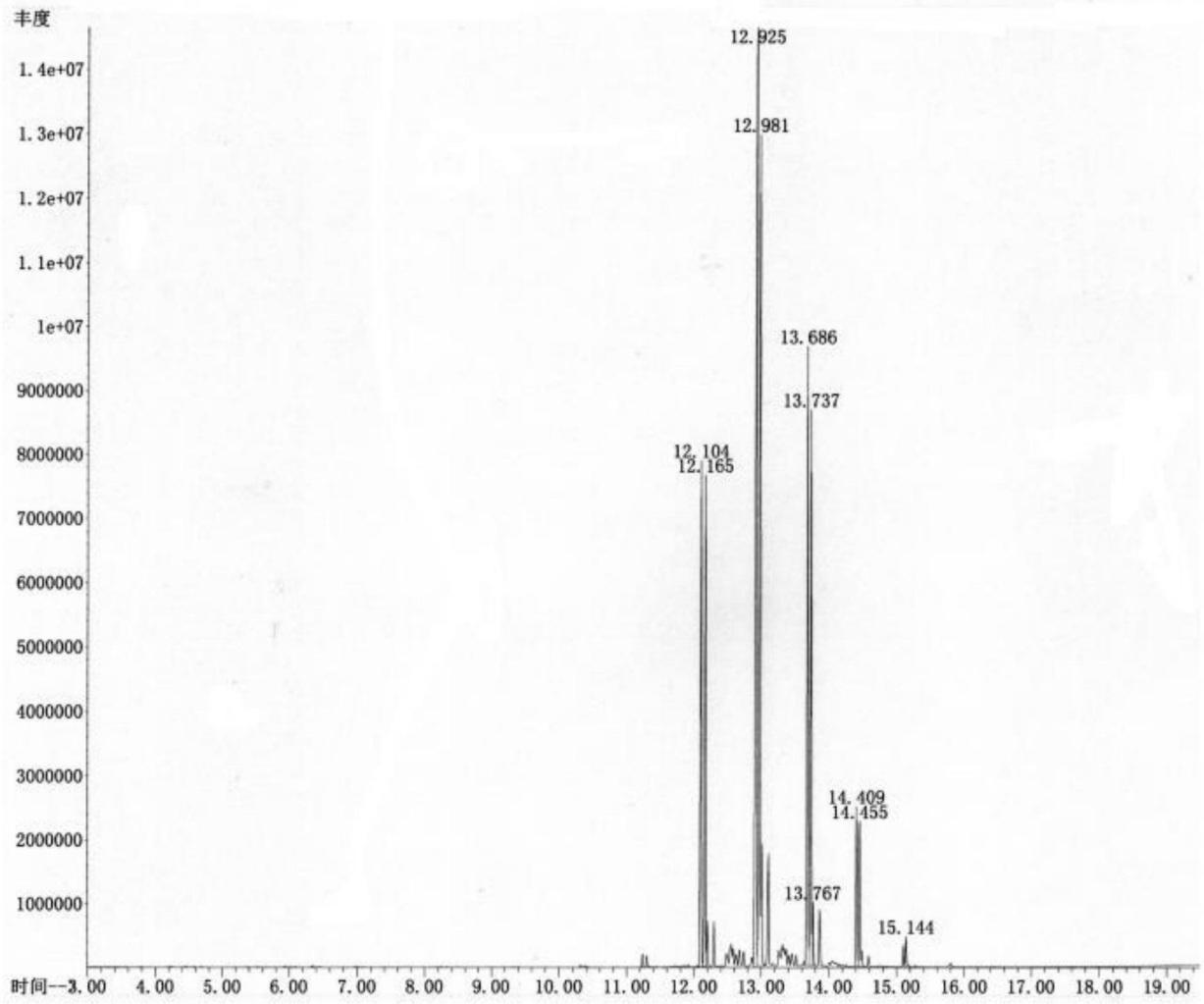


图3

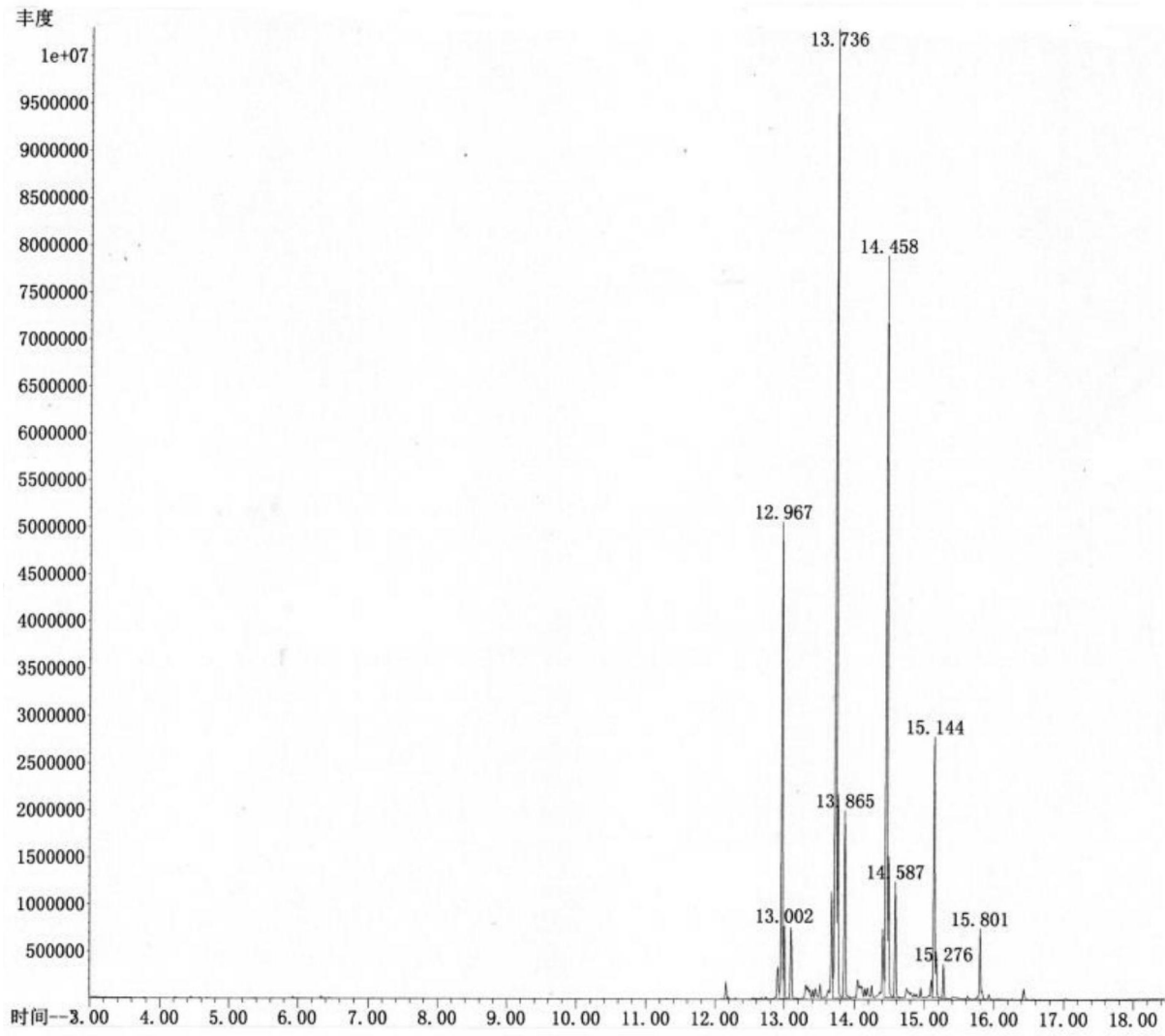


图4



图5



图6

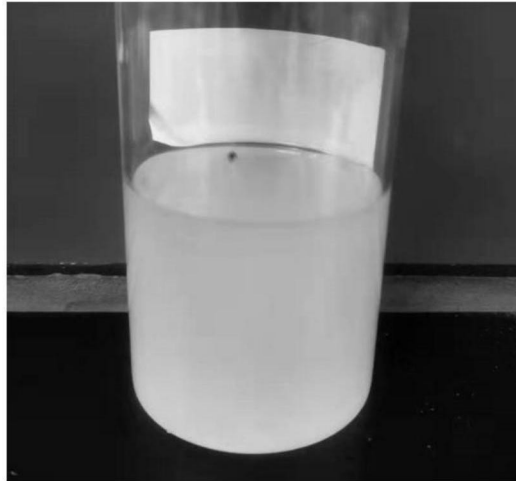


图7



图8



图9



图10