



(19) **DANMARK**



(12) **FREMLÆGGELSESSKRIFT** (11) **149078 B**

DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET

(21) Patentansøgning nr.: 1169/77

(51) Int.Cl.⁴: **C 08 F 4/24**

(22) Indleveringsdag: 17 mar 1977

C 08 F 10/02

(41) Alm. tilgængelig: 19 sep 1977

(44) Fremlagt: 13 jan 1986

(86) International ansøgning nr.: –

(30) Prioritet: 18 mar 1976 US 667935

(71) Ansøger: *PHILLIPS PETROLEUM COMPANY; Bartlesville, US.

(72) Opfinder: James Newton *Short; US, Donald Reinhold *Witt; US.

(74) Fuldmægtig: Ingeniørfirmaet Budde, Schou & Co

(54) **Fremgangsmåde til fremstilling af en på silicium-oxid afsat chromoxidholdig ethylen-polymerisationskatalysator samt fremgangsmåde til polymerisation af ethylen**

DN 149078 B

0

Opfindelsen angår en fremgangsmåde til fremstilling af en på siliciumoxid afsat chromoxid-holdig ethylenpolymerisations-katalysator ved dannelse af en siliciumoxid-hydrogel, hvorfra fjernes uønskede ioner, hvorpå vand fjernes enten ved ekstraktion med en organisk oxygenforbindelse, der er i det mindste delvis blandbar med vand, eller ved azeotrop destillation i blanding med en sådan organisk oxygenforbindelse, hvorefter ethvert overskud af organisk oxygenforbindelse fjernes, og der udglødes til aktivering efter tilsætning af chromoxid eller en chromforbindelse, der kan udglødes dertil. Herved fjernes vand fra en hydrogel, og der fremstilles en tørret porøs katalysatorbærer, på hvilken er afsat en chromoxidholdig katalysator til brug ved fremstillingen af ethylenpolymere.

15

Fremstillingen af chromholdige polymerisationskatalysatorer understøttet på substrater fremstillet ud fra hydrogeler er velkendt. Fremstillingen af hydrogeler og fjernelsen af vand derfra til dannelse af disse substrater er beskrevet mange steder. Imprægneringen af polymerisationskatalysatorer på understøttende substrater er også velkendt. Hidtil har fremstillingen af chromholdige katalysatorer imprægneret på bærere til brug ved polymerisation af ethylenpolymere dog ikke vist sig at føre til polymere med et så højt smelteindeks som 6,6.

25

Fra tysk offentliggørelsesskrift nr. 2.422.064 kendes således en fremgangsmåde til fremstilling af en på siliciumoxid afsat chromoxidkatalysator til olefinpolymerisation ved inkorporering af en chromforbindelse, hvor i det mindste en del af chromet er hexavalent, og som gennemføres ved, at chromet indarbejdes i kiselsyrebæreren, medens denne endnu foreligger i form af en hydrogel. Denne ældes, og alkalimetalioner fjernes derfra, og hydrogelen overføres til en xerogel ved behandling med en vandopløselig organisk oxygenforbindelse under fjernelse af vand derfra efterfulgt af opvarmning af den opståede masse til omdannelse af chrom til chromoxid. Som organisk

35

0 oxygenholdig forbindelse nævnes ethylacetat og acetone.
De herved opnåede katalysatorer lader dog stadig noget
tilbage at ønske, idet de ved ethylenpolymerisation gi-
ver polymerisater med et lavere smelteindeks på 5,5.

5 I USA patentskrift nr. 3.980.249 beskrives også
en fremgangsmåde til fremstilling af en xerogel, der anven-
des som katalysatorbærer ved ethylenpolymerisation. Ved
denne fremgangsmåde fås en bærer med store porer ved de-
hydratisering af hydrogelen under anvendelse af ethvert op-
10 løsningsmiddel, i hvilket vand er delvis opløseligt, som
dehydratiserende behandlingsmiddel. Det har dog senere vist
sig, at det anvendte opløsningsmiddel ved en sådan behand-
ling af hydrogelbærere til fjernelse af vand derfra tyde-
ligt påvirker smelteindekset hos den ved polymerisations-
15 reaktionen fremstillede polymer, hvor der anvendes en ka-
talyator understøttet på en bærer fremstillet ud fra hydro-
gelen.

US-patentskrift nr. 3.890.249 beskriver, hvorle-
des pentanol-2, 2-methyl-propanol-1, 2-methyl-butanol-3,
20 butanol-1, pentanol-3, isobutanol og lignende kan anven-
des som opløsningsmiddel ved omdannelsen af en hydrogel til
en xerogel under fremstilling af en katalysator, som er vel-
egnet til brug ved de forskellige typer olefinpolymerisa-
tion. Imidlertid har det nu vist sig, at man ikke kan
25 anvende en hvilken som helst aliphatisk alkohol som opløs-
ningsmiddel til fjernelse af vand fra en hydrogel ved frem-
bringelsen af en katalysator til specifik brug ved poly-
merisation af ethylen, og nærværende opfindelse bygger på
erkendelsen af, at anvendelsen af ganske bestemte alipha-
30 tiske alkoholer tillader frembringelse af en ethylenpoly-
merisationskatalysator, som ved forsøg har vist sig effek-
tiv til frembringelse af ethylenpolymere med et smelte-
indeks på 6,6 eller derover. Den foreliggende opfindelse
skal således ses specielt i tilvejebringelsen af en kata-
35 lysator beregnet til anvendelse ved polymerisation af
ethylenpolymere med højere smelteindeks end hidtil muligt.

0

Af de data, som er anført nedenfor i beskrivelsen i tabellerne IA og IB ses, at der er afprøvet sytten forskellige opløsningsmidler til fjernelse af vand fra en hydrogel ved fremstillingen af en ethylenpolymerisationskatalysator. Ud af disse sytten opløsningsmidler, som har været anvendt både ved azeotrop destillation og ved kontinuerlig ekstraktion, har kun fem specifikke aliphatiske alkoholer vist sig at give de med den foreliggende opfindelse tilsigtede særlige resultater i henseende til at tilvejebringe en katalysator, som kan anvendes ved ethylenpolymerisation under fremstilling af en polymer med et smelteindeks på over 6,6. Alle disse fem alkoholer er anført i den kendetegnende del af krav 1. Herudover, har 2-pentanol, der er omtalt i US-patentskrift nr. 3.890.249, ved omdannelse af en hydrogel til en xerogel vist sig at give samme fordel ved denne fremgangsmåde, men dette fremgår ikke af US-patentskriftet.

Det skal i denne sammenhæng bemærkes, at ved den nu foretagne afprøvning af aliphatiske alkoholer til den foreliggende opfindelses formål kan man ikke drage nogen systematisk konklusion i retning af, hvilke specifikke alkoholer og tilsvarende oxygenholdige organiske forbindelser, man kan anvende, og derfor er der da heller ikke anført nogen generisk formel for sådanne oxygenholdige organiske forbindelser i kravets kendetegnende del. En fagmand kan nemlig ikke på forhånd danne sig et fornuftigt billede af, hvilke blandt disse forbindelser, man kan påregne, vil vise anvendelighed ved en sådan fremgangsmåde. Dette ses f.eks. af, at selv så nært beslægtede forbindelser som 3-methyl-1-butanol og 2-methyl-1-butanol udviser helt forskellige egenskaber, idet førstnævnte er velegnet til den foreliggende opfindelses formål, hvorimod sidstnævnte er uanvendelig ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen (jfr. tabel IA nr. 9 og 10). Også ved sammenstilling af de øvrige resultater i tabellerne IA og IB ses, at man tilsyneladende ikke kan komme frem til nogen forudsigelighed om, hvilke specifikke alkoholer, som måtte være anven-

0

delig ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, og hvilke er helt uanvendelige. Endvidere bemærkes, at US-patentskriftet anfører brugen af alkoholer sammen med ketoner og aliphatiske estere blandt andre mulige typer opløsningsmidler til fjernelse af vand fra hydrogeler ved fremstilling af katalysatorbærere.

Som det dog nu er påvist, er disse øvrige opløsningsmidler slet ikke anvendelige ved fremgangsmåden ifølge den foreliggende opfindelse. US-patentskriftet indeholder heller ikke nogen angivelse af, at netop 2-pentanol eller nogen af de andre alkoholer skulle frembyde særlige fordele fremfor de omtalte øvrige typer opløsningsmidler.

I overensstemmelse hermed er fremgangsmåden ifølge opfindelsen ejendommelig ved, at den organiske oxygenforbindelse er 1-pentanol, 3-methyl-1-butanol, 4-methyl-2-pentanol, 2,2-dimethyl-1-propanol og/eller 1-hexanol.

De fremstillede ethylenpolymere er faste harpikser med høj molekylvægt, der kan støbes, ekstruderes osv. til nyttige produkter.

Hydrogelerne, der anvendes ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, er sædvanligvis uorganiske silicageler, der kan omdannes til anvendelige katalysatorbærere. Sådanne siliciumoxidholdige hydrogeler er f.eks. siliciumoxid, siliciumoxid-aluminiumoxid, siliciumoxid-chromoxid, siliciumoxid-magnesiumoxid, siliciumoxid-titanoxid, silicium-zirconiumoxid og siliciumoxid-chromoxid-titanoxid. Siliciumoxidindholdet i de forskellige cogeler, tergeler osv. på tør basis varierer fortrinsvis fra ca. 80 til ca. 99,8 vægt%, især fra ca. 90 til ca. 98 vægt%.

Samme fordele opnås, når ifølge opfindelsen hydrogelen også indeholder titaniumoxid.

De siliciumoxid-holdige hydrogeler, der anvendes ifølge opfindelsen, fremstilles fortrinsvis ved indføring af en vandig opløsning af et silicat, f.eks. natriumsilicat, kaliumsilicat eller lithiumsilicat, i en vandig opløsning af en syre, f.eks. en carboxylsyre, mineralsyre,

0

et syresalt, f.eks. ammoniumsulfat, og carbondioxid, under betingelser egnet til dannelse af en hydrogel. Ved fremstilling af cogeler og tergeler kan der inkorporeres en passende mængde af et egnet vandopløseligt salt af katalytisk eller aktiverende natur i enten silicatopløsningen eller syreopløsningen. Syreopløsningen kan f.eks. indeholde chromtrioxid eller chromnitrat. Alternativt kan en siliciumoxidhydrogel, efter ældning og vask til fjernelse af opløselige urenheder, imprægneres med en vandig opløsning af den ønskede katalytiske chromforbindelse før alkoholbehandlingen. Et eksempel på en sådan forbindelse er chromacetat.

Den dannede hydrogel ældes i mindst 1 time ved forøget temperatur, dvs. 60-95°C, hvorpå opløselige urenheder, såsom natriumsulfat, udvaskes ved udbytning med en fortyndet vandig opløsning af ammoniumnitrat, således som det er velkendt inden for teknikken. Mængden af interfererende ion eller ioner er sædvanligvis mindre end 0,1 vægt% baseret på den tørre vægt af gelen, når denne behandling følges. Den behandlede hydrogel kan yderligere vaskes med destilleret vand eller deioniseret vand. Den rensede hydrogel er derpå klar til alkoholbehandlingen ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen.

De ifølge opfindelsen anvendte alkoholer er mættede aliphatiske alkoholer indeholdende 5 og 6 carbonatomer pr. molekyle valgt blandt 1-pentanol, 3-methyl-1-butanol, 4-methyl-2-pentanol, 2,2-dimethyl-1-propanol og 1-hexanol. Behandlingsprocessen til fjernelse af vand fra hydrogelen kan udføres med den valgte alkohol ved azeotrop destillation eller ved anvendelse af portionsvis eller kontinuerlig væske-fase-ekstraktion ved omkring stuetemperatur, dvs. ca. 25°C, og et passende tryk eller fortrinsvis ved forøget temperatur og tryk. Trykområdet kan variere fra ca. 6,9 til 3447 kPa, fortrinsvis fra 69-1725 kPa, og temperaturen kan variere fra 16 til 177°C, fortrinsvis fra 66 til 138°C. En nærmere beskrivelse af en sådan fremgangsmåde findes iøvrigt i ovennævnte USA-patentskrift nr. 3.890.249.

0

Efter alkoholbehandlingen udvindes den behandlede gel, og alkoholen fjernes ved f.eks. afdampning eller flashdestillering. Tilsætningen af chromforbindelsen kan om ønsket udføres ved imprægnering med en ikke-vandig opløsning, f.eks. en carbonhydridopløsning af tert.butylchromat. Hvadenten chrom tilsættes på dette trin under fremstillingen eller under et tidligere trin, skal mængden holdes inden for området fra ca. 0,1 til ca. 10 vægt% chrom beregnet som chromoxid, baseret på hele katalysatormaterialets vægt, skønt mængder på så meget som 50 vægt% nok kan anvendes, men det er rent spild. Vandige opløsninger anvendes ikke i kontakt med den behandlede tørre gel, fordi vand vil være skadeligt for den porøse struktur og herved påvirke ydeevnen hos den ud fra den behandlede gel dannede katalysator for ethylenpolymerisation til højt smelteindeks i partikelform. Højt smelteindeks betyder i denne forbindelse en værdi over ca. 6,6 bestemt ifølge proceduren ASTM D1238-62T, udførelse E. Det tørrede produkt, som fås efter alkoholbehandlingen og imprægneringen med en ikke-vandig opløsning af chromforbindelsen, udglødes derpå i en hovedsagelig tør, molært oxygenholdig gas, f.eks. luft, ved en temperatur mellem ca. 177 og 1093°C i en periode, der er tilstrækkelig lang til at aktivere katalysatoren til polymerisation, således at mindst en del af chromet er i det hexavalente trin, f.eks. fra ca. 1 til 50 timer. Det udvundne produkt anvendes derpå ved polymerisationsprocessen.

Opfindelsen angår også en fremgangsmåde til polymerisation af ethylen i nærværelse af en chromoxid-holdig katalysator ved en temperatur fra 38 til 121°C, og denne fremgangsmåde er ejendommelig ved det i krav 4's kendetegnende del anførte.

Suspensionspolymerisationsprocessen, som de understøttede katalysatorer ifølge denne opfindelse er særlig velegnede til, er beskrevet nærmere i USA-patentskrift nr. 3.098.917 og 3.662.521. Polymerisationstemperaturen andrager som nævnt fra 38 til 121°C under anvendelse af tryk

0 fra ca. 688 til ca. 4826 kPa eller højere, og katalysatorkoncentrationen er på ca. 0,001 til ca. 10 vægt% baseret på vægten af reaktorindholdet. Reaktionen udføres i et flydende carbonhydridfortyndingsmiddel, således at
5 den fremstillede polymer fås i fast partikelform, da hovedsagelig al den dannede polymer er uopløselig i fortyndingsmidlet. Fortyndingsmidlet er en paraffin eller cycloparaffin med 3-12 carbonatomer pr. molekyle. Eksempler på sådanne fortyndingsmidler omfatter f.eks. propan, isobutan, n-
10 -decan og cyclohexan. Hydrogen kan eventuelt være til stede i reaktoren, skønt dets nærværelse ikke er nødvendig til gennemførelse af fremstillingen af ethylenpolymere med højt smelteindeks i fremgangsmåden ifølge opfindelsen ved hjælp af katalysatoren fremstillet ifølge opfindelsen. Begge aspekter af opfindelsen belyses iøvrigt nærmere i det følgende eksempel, hvor forsøg nr. 1-9 og 15-17 samt 18-22 og
15 25 er kontrolforsøg, der belyser kendt teknik, medens forsøg 10-14 samt 23-24 viser fremgangsmåden ifølge opfindelsen.

20

Eksempel

En opløsning af natriumsilicat sættes til en omrørt opløsning af svovlsyre, der indeholder opløst titanylsulfat til dannelse af en hydrogel-cogel ved ca. 21°C
25 og en pH-værdi på ca. 6,8. Indholdet af fast stof i hydrogelen er ca. 8 vægt%. På tør basis indeholder den rensede siliciumoxid-titanoxid-cogel 2,5 vægt% titan, beregnet som metal, og vejer 11,8 kg. Hydrogelen lagres i 4 timer ved 77°C, vaskes gentagne gange med en vandig opløsning indeholdende 1 vægt% ammoniumnitrat til et lavere natriumindhold på 0,1 vægt%, og til slut vaskes den med deioniseret vand. Hydrogelen imprægneres med en vandig opløsning af chromacetat, tilstrækkeligt til at give 1 vægt% chrom, beregnet som metal, på tør basis af hele katalysatormaterialets vægt. Den rensede hydrogel, der nu indeholder chromforbindelsen, er sammensat af 13,2 vægt% faste stoffer og
35

0

86,8 vægt% vand. Den opdeles i et antal portioner, der hver individuelt behandles med en specifik organisk forbindelse til i alt væsentligt at fjerne molekylært vand bundet til hydrogelen.

5

To procedurer anvendes til fraskillelse af vand fra hydrogelen. Ved den ene procedure fyldes 70 g af en prøve i en destillationsbeholder sammen med den organiske forbindelse, og der foretages azeotrop destillation, indtil den kondenserende væske er klar, hvilket viser, at der ikke udskilles mere vand. Den nødvendige tid til at nå dette punkt noteres. Den fraskilte organiske væske tilbageføres til kolonnens center under fraskillelsen. Derefter lades opløsningsmidlet, der er tilbage i beholderen, koge af, og derpå indsamles det tørre pulverformige produkt. Ved den anden procedure sættes 200 g af hydrogelprøven og ekstraktionsvæsken til et ekstraktionssystem af rustfrit stål under anvendelse af en 3,2 cm rørsektion forsynet med en termobeholder og en porøs bærer for hydrogellejet. Der findes desuden organer til opvarmning af rørsektionen, til cirkulering af væske, til afkøling af afløbet fra lejet og til fraskillelse af vand fra afløbet ved hjælp af en konventionel faseseparator. I hver forsøg cirkuleres den valgte organiske væske gennem hydrogellejet ved en temperatur på 104°C, et tryk på 379 kPa og med en hastighed på 1400 ml/time. Afløbsstrømmen afkøles til 16°C og ledes gennem faseseparatoren. Vandfasen bortkastes, og den organiske fase mættes med vand ved denne temperatur og opvarmes og recirkuleres til hydrogellejet. Processen fortsættes, indtil der fås en enkelfaset, klar væskestrøm gennem faseseparatoren. Den nødvendige tid, til at dette skete, noteres. På samme tid standses cirkulationen, og den resterende væske udluftes. Der udvindes et tørt pulverformigt produkt.

20

25

30

35

Hver behandlet prøve aktiveres ved udglødning ved 871°C i 5 timer i et fluidiseret leje, og en portion heraf anvendes ved en partikelform-polymerisationsproces til polymerisation af ethylen. Der benyttes en rustfri omrørt

0 reaktorbeholder indeholdende 568 g isobutan som fortyn-
dingsmiddel. I hvert tilfælde foretages reaktionen ved
110°C og 3792 kPa i fraværelse af hydrogen. I hvert enkelt
tilfælde måles smelteindekset af den udvundne polymer, ved
5 en produktivitet på 500 g polymer pr. gram katalysator,
ifølge proceduren ifølge ASTM D1238-62T, afsnit E (en-
hed g/10 min). De opnåede resultater er angivet neden-
for i tabel I A, der gælder for katalysatorer fremstil-
let ved den her beskrevne metode under anvendelse af de
10 anførte respektive organiske oxygenholdige opløsnings-
midler ved hhv. azeotrop destillation, og i tabel I B
for kontinuerlig ekstraktion.

TABEL I A
Smelteindeks målt på suspensionspolymeriseret ethylenpolymer
fremstillet med azeotrop tørret katalysator

Forsøg nr.	Anvendt organisk forbindelse	Bemærkninger	Vand- (a) fjernelse tid (minutter)	Polyethylen- smelteindeks
1	ethylacetat (standard)	kontrol	100	6,3
2	butylacetat	"	31	4,3
3	amylacetat	"	25	3,4
4	methylisobutylketon	"	31	4,9
5	2-pentanon	"	40	5,9
6	3-pentanon	"	40	4,7
7	n-butanol	"	26	4,8
8	isobutanol	"	39	4,9
9	2-methyl-1-butanol	"	31	6,4
10	3-methyl-1-butanol	iflg. opfind.	30	7,2
11	2,2-dimethyl-1-propanol	"	41	6,7
12	1-pentanol	"	30	7,2
13	4-methyl-2-pentanol	"	35-40	6,8
14	1-hexanol	"	20	6,9
15	2-ethyl-1-butanol	kontrol	35	6,0
16	cyclohexanol	"	60	5,2
17	2-ethyl-hexanol	"	29	5,3

(a) Vandfjernelsestiden beregnes som den tid, der går fra vasken begynder at fylde modtagerbeholderen, indtil den indkommende væske i modtagerbeholderen er klar.

TABEL I B

Smelteindeks målt på suspensionspolymeriseret ethylenpolymer fremstillet med kontinuerligt ekstraheret katalysator

Forsøg nr.	Anvendt organisk forbindelse	Bemærkninger	Vand- (a) fjernelse tid (minutter)	Polyethylen-smelteindeks
18	ethylacetat (standard)	kontrol	105	6,4
19	isopropylether	"	450	1,1
20	diethylketon	"	245	6,1
21	4-methyl-2-pentanon	"	285	5,5
22	isobutanol	"	30	5,8
23	3-methyl-1-butanol	iflg. opfind.	105	7,5
24	4-methyl-2-pentanol	"	200	7,1
25	cyclohexanol	kontrol	60	4,6

(a) Vandfjernelsestiden beregnes som tiden, fra vasken begynder at pumpes gennem den opvarmede sektion indeholdende prøven, indtil det afkølede afløb er klart.

0

Ethylacetat er tidligere blevet vist at være egnet til enten azeotrop destillation eller kontinuerlig ekstraktion til fjernelse af vand fra siliciumoxid-titanoxid-hydrogeler ved fremstilling af en katalysator til brug ved polymerisering af ethylen. Et smelteindeks på ca. 6,4 herved er dog hidtil blevet betragtet som højdepunkt.

En undersøgelse af resultaterne angivet i de ovenstående tabeller I A og I B viser nu, at de alkoholer, der specificeres ved fremgangsmåden ifølge den foreliggende opfindelse, angivet i forsøg 10-14 og 23-24, er overlegne i forhold til ethylacetatresultaterne fra forsøg 1 og 18, der repræsenterer det bedste af den kendte teknik. Af de fem C_5 -alkoholer, der er undersøgt, er 2-methyl-1-butanol, forsøg 9, dog ækvivalent med ethylacetat med hensyn til ydeevnen. De andre fire C_5 -alkoholer giver dog endnu bedre resultater, nemlig en ethylenpolymer udvisende smelteindekser fra 6,7 til 7,2. To C_6 -alkoholer, 1-hexanol (forsøg 14) og 4-methyl-2-pentanol (forsøg 13) giver også bedre resultater, mens 2-ethyl-1-butanol (forsøg 15) og cyclohexanol (forsøg 16) giver dårligere resultater end ethylacetat. I forsøg 17 er en C_8 -alkohol undersøgt og viser sig at give resultater, der også er dårligere end med ethylacetat.

De ovenfor anførte resultater viser også, at azeotrop destillation og kontinuerlig ekstraktion giver katalysatorer, ved hvis brug der fås sammenlignelige resultater baseret på smelteindekset af de polymere, der fremstilles hermed. 3-methyl-3-butanol anvendt til behandling af hydrogelen giver således ved en azeotrop destillation (forsøg 10) en katalysator, med hvilken der fås en polymer med et smelteindeks på 7,2, og ved kontinuerlig ekstraktion (forsøg 23) leverer det samme opløsningsmiddel en katalysator, ved brugen af hvilken der fås en polymer med et smelteindeks på 7,5. Mindre tid er imidlertid sædvanligvis nødvendig til azeotrop destillation.

Kontrolforsøgene er gennemført under anvendelse af andre, lignende alkoholer og ketoner med fra 4 til 7

0

carbonatomer pr. molekyle. De opnåede resultater viser, at disse opløsningsmidler alle er dårligere end ethylacetat til fremstilling af katalysatormaterialer til brug ved fremstilling af polyethylen med højt smelteindeks. Skønt ethvert opløsningsmiddel, i hvilket vand er delvis opløselig, i ovennævnte US-patentskrift nr. 3.890.249 og tysk offentliggørelsesskrift nr. 2.422.064 anføres som anvendelige ved behandling af en hydrogel til fjernelse af vand til dannelse af katalysatorbærere med store porer, har de ovenfor beskrevne specifikke opløsningsmidler vist sig at være bedre anvendelige ved dehydratisering til fremstilling af understøttede katalysatorer, da disse er i stand til ved polymerisation at give ethylen med særlig højt smelteindeks, som ikke tidligere har kunnet realiseres.

10

0

P A T E N T K R A V.

1. Fremgangsmåde til fremstilling af en på siliciumoxid afsat chromoxid-holdig ethylenpolymerisations-katalysator ved dannelse af en siliciumoxidhydrogel, hvorfra fjernes uønskede ioner, hvorpå vand fjernes enten ved ekstraktion med en organisk oxygenforbindelse, der er i det mindste delvis blandbar med vand, eller ved azeotrop destillation i blanding med en sådan organisk oxygenforbindelse, hvorefter ethvert overskud af organisk oxygenforbindelse fjernes, og der udglødes til aktivering efter tilsætning af chromoxid eller en chromforbindelse, der kan udglødes dertil, k e n d e t e g n e t ved, at den organiske oxygenforbindelse er 1-pentanol, 3-methyl-1-butanol, 4-methyl-2-pentanol, 2,2-dimethyl-1-propanol og/eller 1-hexanol.

15

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at siliciumindholdet i hydrogelen er fra 80 til 99,8 vægtprocent (på tør basis).

3. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t ved, at hydrogelen også indeholder titanoxid.

20

4. Fremgangsmåde til polymerisation af ethylen i nærværelse af en chromoxid-holdig katalysator ved en temperatur fra 38-121°C, k e n d e t e g n e t ved, at der anvendes en chromoxid-holdig katalysator, som er fremstillet ved fremgangsmåden ifølge ethvert af kravene 1-3.

25

Fremdragne publikationer:

DE fremlæggeskrift nr. 2422 064

US patent nr. 3890249.