



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) . Int. Cl.

<i>B01J 31/34</i> (2006.01)	(45) 공고일자	2007년01월16일
<i>B01J 23/26</i> (2006.01)	(11) 등록번호	10-0668563
<i>B01J 31/26</i> (2006.01)	(24) 등록일자	2007년01월08일
<i>B01J 21/12</i> (2006.01)		

(21) 출원번호	10-2005-7012051	(65) 공개번호	10-2005-0088472
(22) 출원일자	2005년06월24일	(43) 공개일자	2005년09월06일
심사청구일자	2005년06월28일		
번역문 제출일자	2005년06월24일		
(86) 국제출원번호	PCT/US2003/040138	(87) 국제공개번호	WO 2004/060923
국제출원일자	2003년12월05일	국제공개일자	2004년07월22일

(30) 우선권주장	10/716,291 60/436,790	2003년11월20일 2002년12월27일	미국(US) 미국(US)
------------	--------------------------	----------------------------	------------------

(73) 특허권자
유니베이션 테크놀로지즈, 엘엘씨
미국 텍사스 77056 휴스톤 슈트 1950 산 펠리페 5555

(72) 발명자
칸, 케빈, 조세프
미국 05883 뉴저지주 로키 힐 몽고메리 애브뉴 31

장, 밍후이
미국 08844 뉴저지주 힐스보로 이거 레인 5

세발로스-캔도우, 조스, 퍼난도
미국 25314 웨스트 버지니아주 찰스頓 코벤트리 레인 1518

무어하우스, 존, 에이치.
미국 08824 뉴저지주 켄들 파크 콘스타블 로드 17

구드, 마크, 지.
미국 25526 웨스트 버지니아주 허리케인 메도우브루크 서클 17

질커, 다니엘, 피.
미국 25314 웨스트 버지니아주 찰스頓 존슨 로드 1336

아페세치, 마리아
미국 08807 뉴저지주 브리지沃터 위클로우 웨이 404

(74) 대리인
장수길
김영

심사관 : 이영완

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 광범위한 분자량 폴리에틸렌의 제조

(57) 요약

본 발명은 크롬계 촉매의 성능을 개선시키기 위해 알루미늄 알킬 활성화제 및 조촉매를 사용하는 것에 관한 것이다. 알루미늄 알킬은 목적하는 생산성을 가지면서 중합체 분자량의 가변적 조절, 측쇄 분지화의 조절을 가능하게 하며, 촉매에 직접 또는 반응기에 별도로 적용될 수 있다. 알킬 알루미늄 화합물을 반응기에 직접 (동일계내) 첨가함으로써 유도 시간이 제거된다.

대표도

도 1

특허청구의 범위

청구항 1.

산화크롬;

(a) 약 1.1 내지 약 1.8 cm³/g의 기공 용적 및 약 245 내지 약 375 m²/g의 표면적을 갖는 실리카, (b) 약 2.4 내지 약 3.7 cm³/g의 기공 용적 및 약 410 내지 약 620 m²/g의 표면적을 갖는 실리카 및 (c) 약 0.9 내지 약 1.4 cm³/g의 기공 용적 및 약 390 내지 약 590 m²/g의 표면적을 갖는 실리카로 이루어진 군에서 선택된 실리카를 포함하는 실리카-함유 지지체; 및

중합 반응기에 동일계내 (in situ) 첨가되는 유기알루미늄 화합물

을 포함하며, 약 400 내지 약 860 °C에서 활성화되는 지지된 크롬 촉매.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 유기알루미늄 화합물이 알킬 알루미늄 알콕시드 화합물인 촉매.

청구항 3.

삭제

청구항 4.

삭제

청구항 5.

삭제

청구항 6.

삭제

청구항 7.

삭제

청구항 8.

삭제

청구항 9.

삭제

청구항 10.

삭제

청구항 11.

삭제

청구항 12.

삭제

청구항 13.

삭제

청구항 14.

삭제

청구항 15.

삭제

청구항 16.

제1항에 있어서, 상기 유기알루미늄 화합물이 알킬 알루미늄 화합물인 촉매.

청구항 17.

제1항에 있어서, 티타늄 테트라이소프로포시드를 더 포함하는 촉매.

청구항 18.

제1항에 있어서, 산화크롬이 실릴크로메이트인 촉매.

청구항 19.

제1항에 있어서, 실리카가 약 2.4 내지 약 3.7 cm³/g의 기공 용적 및 약 410 내지 약 620 m²/g의 표면적을 갖는 것인 촉매.

청구항 20.

에틸렌을 중합 조건하에서, 제1항, 제2항 및 제16항 내지 제19항 중 어느 한 항의 촉매 시스템과 접촉시키는 단계를 포함하는 에틸렌 중합체의 제조 방법.

청구항 21.

제20항에 있어서, 알킬 알루미늄 알콕시드를 약 0.1:1 내지 약 10:1의 알루미늄 당량 대 크롬 당량의 최종비를 나타내는 양으로 첨가하여 촉매 활성, 생성되는 에틸렌 중합체의 중합체 측쇄 분자화, 중합체 M_z/M_w , 중합체 M_w/M_n , 중합체 밀도 및 중합체 분자량 중 하나 이상을 조절하는 것을 더 포함하는 방법.

청구항 22.

제21항에 있어서, 중합체 $M_w/M_n \geq 16$ 이상이고 중합체 M_z/M_w 가 6 이상인 방법.

청구항 23.

제20항에 있어서, 상기 중합이 기상 중합인 방법.

청구항 24.

제20항에 있어서, 8을 초과하는 공간-시간 수율 값에서 중합을 수행하고; 트리에틸 알루미늄의 부재하에 동일한 크롬 촉매 시스템으로 중합시키고 동일한 공간-시간 수율 값, 에틸렌 부분압, H_2/C_2 기체 몰비 및 공단량체 대 C_2 기체 몰비를 이용하여 동일한 중합체 분자량 및 밀도로 에틸렌 중합체를 생산할 때의 반응 온도보다 2.5 °C 이상 더 높은 반응 온도와 3000 kg 중합체/kg 촉매를 초과하는 촉매 생산성으로 중합을 작동시키는 것을 더 포함하는 방법.

청구항 25.

제24항에 있어서, 반응기가 응축 방식으로 작동되는 것인 방법.

청구항 26.

제24항 또는 제25항에 있어서, 촉매 생산성 및 반응 온도 요건이 충족된 후에 산소를 첨가하여 에틸렌 중합체의 분자량 또는 분자량 분포를 변화시키는 방법.

청구항 27.

제20항의 방법에 의해 제조된 폴리에틸렌 중합체.

청구항 28.

삭제

청구항 29.

삭제

청구항 30.

삭제

청구항 31.

삭제

청구항 32.
삭제

청구항 33.
삭제

청구항 34.
삭제

청구항 35.
삭제

청구항 36.
삭제

청구항 37.
삭제

청구항 38.
삭제

청구항 39.
삭제

청구항 40.
삭제

청구항 41.
삭제

청구항 42.
삭제

청구항 43.
삭제

청구항 44.
삭제

청구항 45.
삭제

청구항 46.
삭제

청구항 47.
삭제

청구항 48.
삭제

청구항 49.

삭제

청구항 50.

삭제

청구항 51.

삭제

청구항 52.

삭제

청구항 53.

삭제

청구항 54.

삭제

청구항 55.

삭제

청구항 56.

삭제

명세서**기술분야**

본 발명은 크롬계 촉매를 알루미늄 알킬 활성화제와 함께 사용하는 것에 관한 것이다. 알루미늄 알킬은 목적하는 생산성을 가지면서 중합체 분자량, 분자량 분포 및 측쇄 분지화의 조절을 가능하게 한다. 알루미늄 알킬은 촉매에 직접 또는 반응기에 별도로 적용될 수 있다.

배경기술

에틸렌 중합체는 각종 성형품에 대한 수지 재료로서 일반적으로 널리 사용되어 왔으며 성형 방법 및 목적에 따라서 다른 특성이 요구된다. 예를 들면, 비교적 낮은 분자량 및 좁은 분자량 분포를 가진 중합체는 사출 성형 방법에 의한 성형품에 적합하다. 한편, 비교적 높은 분자량 및 넓은 분자량 분포를 가진 중합체는 블로우 성형 또는 인플레이션 성형에 의한 성형 품에 적합하다. 많은 용도에서, 중간-내지-고 분자량 폴리에틸렌이 요망된다. 이러한 폴리에틸렌은 이러한 강도를 요구하는 용도 (예를 들면, 파이프 용도)에 충분한 강도를 가지며, 동시에 우수한 가공성 특징을 갖는다.

넓은 분자량 분포를 가진 에틸렌 중합체는 비활원 분위기에서 무기 산화물 담체 상에 담지된 크롬 화합물을 하소시켜 그것을 활성화하여 담지된 크롬 원자의 적어도 일부분이 당분야에서 통상적으로 필립스 촉매로 불리우는 6가 크롬 원자 (Cr^{+6})로 변환되도록 함으로써 얻어지는 크롬 촉매를 사용하여 얻어질 수 있다. 각각의 재료는 실리카 상에 함침되고, 유동화되고 산소 존재하에 약 400 내지 860 °C로 가열되어 크롬이 +3 산화 상태에서 +6 산화 상태로 변환된다. 고밀도 폴리에틸렌 용도에 사용되는 제2 크롬 촉매는 탈수된 실리카 상에 흡수되고 이후에 디에틸알루미늄 에톡시드 (DEALE)에 의해 환원되는 실릴크로메이트 (비스-트리페닐실릴 크로메이트)로 이루어진다. 이들 각각의 촉매에 의해 생산된 결과의 폴리에틸렌은 일부 중요한 특성 면에서 상이하다. 실리카-상-산화크롬 촉매는 활성 (g PE/g 촉매-시간)에 의해 측정되기도 하는 우수한 생산성 (g PE/g 촉매)을 갖지만, 목적하는 것보다는 낮은 분자량 분포를 가진 폴리에틸렌을 생산하게 한다. 실릴크로메이트계 촉매는 목적하는 분자량 특징 (2가지의 다른 분자량 집단을 나타내는, 분자량 분포 곡선 상에 고분자량 솔더를 가진 더 넓은 분자량 분포)을 가진 폴리에틸렌을 생산한다.

모노이 (Monoi)는 일본 특허 제200202412호에서 디알킬알루미늄 관능기 함유 알콕시드 (B) 및 트리알킬알루미늄 (C)을 비활원 조건하에서 소결시켜 제조한 무기 산화물 지지된 Cr+6-함유 고체 성분 (A)의 용도를 개시한다. 생성된 에틸렌 중합체는 우수한 환경 용력 내균열성 및 우수한 블로우 성형 내크리프성을 갖는 것으로 언급된다. 미국 특허 출원 2002042428호는 트리알킬알루미늄 화합물 담지된 크롬 촉매 (A)를 사용하는 수소 공존하의 에틸렌 중합 방법을 개시하며, 여기서 크롬 촉매는 비활원 분위기에서 무기 산화물 담체 상에 담지된 Cr 화합물을 하소-활성화하여 Cr 원자를 6가 상태로 변환시키고 그후에 A를 불활성 탄화수소 용매 중의 트리알킬알루미늄 화합물로 처리하고 단시간내에 용매를 제거함으로써 얻어진다.

하세베 (Hasebe) 등은 일본 특허 2001294612호에서 비활원 분위기에서 300 내지 1100 °C에서 하소된 무기 산화물-지지된 Cr 화합물, R_3-nAlL_n ($R=C1-12$ 알킬; $L=C1-8$ 알콕시, 폐녹시; $0 < n < 1$) 및 루이스 염기 유기 화합물을 함유하는 촉매를 개시한다. 이 촉매는 고분자량 및 좁은 분자량 분포를 가진 폴리올레핀을 생산하는 것으로 언급된다.

하세베 등은 일본 특허 2001198811호에서 산화 Cr (내화성 화합물 상에 지지되고 비활원 조건하에서 가열에 의해 활성화됨) 및 R_3-nAlL_n ($R=C1-6$ 알킬; $L=C1-8$ 알콕시, 폐녹시; $n>0.5$ 이지만 <1)을 함유하는 촉매를 이용한 올레핀의 중합을 개시한다. 에틸렌은 SiO_2 -지지된 CrO_3 및 0.9:1 MeOH-Et₃Al 혼합물의 반응 생성물의 존재하에 중합되어 2.16-kg 하중 하에 190 °C에서 0.18 g/10분의 용융 지수 및 1.6 mg/g-중합체의 1-헥센 함량을 가진 중합체를 제공한다.

다 (Da) 등은 중국 특허 제1214344호에서 표면 상에 히드록실기를 갖는 무기 산화물 지지체를 무기 크롬 화합물 수용액으로 함침시키고; 공기 중에서 건조시키고; 입자를 산소에서 활성화하고; 활성화된 촉매 중간체를 유기 알루미늄 화합물로 환원시킴으로써 제조된 에틸렌 기상 중합용 지지된 크롬계 촉매를 교시한다. 10 g의 상용 실리카겔을 0.05 mol/L CrO_3 수용액과 혼합하고, 80 내지 120 °C에서 12시간 동안 건조시키고, 200 °C에서 2시간 동안 및 600 °C에서 4시간 동안 베이킹하고, 디에틸에톡시알루미늄의 25% 헥산 용액으로 환원시켜 Cr 함량이 0.25%이고 Al/Cr 비가 3인 분말 촉매를 제공한다.

듀란드 (Durand) 등은 미국 특허 제5,075,395호에서 입상 지지체와 회합되어 열 처리에 의해 활성화된 산화크롬 화합물을 포함하는 촉매 (이 촉매는 예비중합체의 형태로 사용됨) 존재하에 유동층 중합 조건에서 에틸렌을 전하 분말과 접촉시키고 및(또는) 기계적으로 교반시킴으로써 에틸렌의 중합시의 유도 기간을 제거하는 방법을 교시한다. 듀란드 등의 방법은 유기알루미늄 화합물과 미리 접촉 처리한 전하 분말을 이용함으로써, 예비중합체 존재하에 에틸렌과 전하 분말을 접촉시킨 직후에 중합이 개시되도록 하는 것을 특징으로 한다.

크롬계 촉매작용의 특이한 점은 일반적으로 반응기 체류 시간이 증가할수록 분자량이 증가한다는 것이다. 따라서, 체류 시간의 증가는 산화크롬계 촉매로부터 더 높은 분자량의 중합체 생산을 가능하게 한다. 그러나, 반응기 체류 시간의 증가는 반응기 처리량의 감소 및 생산 비용의 증가를 나타낸다. 체류 시간의 감소는 어떠한 특별한 크롬계 촉매를 제외하고는 우수한 경제적 측면을 나타낼 수 있으며, 또한 더 낮은 중합체 분자량을 유도한다. 더 높은 분자량을 보존하기 위해, 반응기 온도를 감소시킬 수 있지만, 감소된 열 전달 및 더 낮은 생산 속도의 결과가 생긴다. 생성된 폴리에틸렌의 특징을 더 잘 조절하고, 그와 동시에 생산성을 보존 또는 개선하는 것이 크롬계 촉매 시스템에서 필요하다. 감소된 체류 시간으로 목적하는 분자량 및 촉매 활성을 보존하는 것이 바람직하다. 종래 기술이 필립스 유형 촉매와 유기알루미늄 화합물을 함께 사용하는 이러한 예 및 다른 예를 개시하고 있지만, 우수한 생산성을 갖는 촉매 시스템을 이용하여 중간-내지-고 분자량을 갖는 폴리에틸렌을 생산하면서 분자량 및 분자량 분포를 조정하고 측쇄 분지화를 조절할 수 있는 방법은 개시된 바가 없다. 추가로, 종래 기술은 더 많은 반응기 처리량 및 더 좁은 체류 시간 (중합체 분자량, 분자량 분포 및 촉매 생산성)에 직면하는 문제점을 포괄적으로 해결하기 위한 알루미늄 알킬의 동일계내 (반응기에 직접) 첨가의 이용을 전혀 교시한 바 없다. 본 발명은 이전에 종래 기술에서 해결되지 못한 크롬계 에틸렌 중합의 많은 단점들을 해결한다.

발명의 간단한 요약

본 발명은 우수한 생산성 및 중합체 분자량, 분자량 분포 및 측쇄 분지 형성의 가변적 조절을 제공하는 크롬계 촉매를 이용한, 높은 공간-시간 수율 작업 (더 좁은 체류 시간)에 사용될 수 있는 에틸렌의 중합 시스템 및 중합 방법에 관한 것이다.

본원에 사용된 관사 "a" 또는 "an"은 본원에서 하나 이상의 것으로 정의된다.

본원에 사용된, 촉매로의 성분의 첨가 방식에 관계되는 "동일계내 (in situ)"는 본원에서 반응기내의 촉매에 첨가되는 것으로 정의된다. 그러므로, 촉매 성분이 동일계내 첨가될 때, 그것은 반응기내의 나머지 촉매 성분들에 첨가되며 다른 촉매 성분들이 반응기로 운반되기 전에 그들과 배합되지 않는다. "반응기내"는 본원에서 "동일계내"와 동의어로서 상호교환적으로 사용된다.

본원에 사용된, 촉매로의 성분의 첨가 방식에 관계되는 "촉매내" 또는 "촉매상"은 촉매를 반응기에 도입하기 전에 촉매에 직접 첨가되는 것으로 정의된다. 그러므로, 성분이 "촉매내" 또는 "촉매상"으로 촉매에 첨가될 때, 그것은 집합체가 반응기로 운반되기 전에 다른 촉매 성분들에 첨가된다.

본원에 사용된, 용어 알킬 알루미늄은 R이 1 내지 12개의 탄소 알킬기일 수 있는 화학식 R_3Al 을 갖는 화합물로서 정의된다. R기들은 동일하거나 상이할 수 있다.

본원에 사용된, 용어 알킬 알루미늄 알콕시드는 화학식 $R_2-Al-OR$ (여기서, R은 탄소 원자수 1 내지 12의 알킬기일 수 있고, OR은 탄소 원자수 1 내지 12의 알콕시 또는 폐녹시기임)을 갖는 화합물로서 정의된다. R기들은 동일하거나 상이할 수 있다.

본원에 사용된 "DEALE"는 디에틸 알루미늄 에톡시드를 의미한다.

본원에 사용된 "TEAL"은 트리에틸 알루미늄을 의미한다.

본원에 사용된 "TEB"는 트리에틸 봉소를 의미한다.

본원에 사용된 "TIBA"는 트리-이소부틸 알루미늄을 의미한다.

본원에 사용된 "TNHAL"은 트리-n-헥실 알루미늄을 의미한다.

본원에 사용된 " M_w "은 중량 평균 분자량을 의미한다.

본원에 사용된 " M_n "은 수 평균 분자량을 의미한다.

본원에 사용된 " M_z "은 z-평균 분자량을 의미한다.

본원에 사용된 "분자량 분포"는 M_w/M_n 과 동일하다.

본 발명의 한 실시태양에서, 산화크롬; (a) 약 1.1 내지 1.8 cm^3/g 의 기공 용적 및 약 245 내지 375 m^2/g 의 표면적을 갖는 실리카, (b) 약 2.4 내지 3.7 cm^3/g 의 기공 용적 및 약 410 내지 620 m^2/g 의 표면적을 갖는 실리카 및 (c) 약 0.9 내지 1.4 cm^3/g 의 기공 용적 및 약 390 내지 590 m^2/g 의 표면적을 갖는 실리카로 이루어진 군에서 선택된 실리카를 포함하는 실리카-합유 지지체; 및 유기알루미늄 화합물을 포함하며, 400 내지 860 °C에서 활성화되는 지지된 크롬 촉매가 제공된다. 다른 실시태양에서, 유기알루미늄 화합물은 동일계내 첨가된다. 다른 실시태양에서, 실리카는 약 2.4 내지 3.7 cm^3/g 의 기공 용적 및 약 410 내지 620 m^2/g 의 표면적을 가지며 유기알루미늄 화합물이 알킬 알루미늄 알콕시드 화합물이다. 또 다른 실시태양에서, 유기알루미늄 화합물은 알킬 알루미늄 알콕시드 화합물이다. 바람직한 실시태양에서, 알킬 알루미늄 알콕시드 화합물은 디에틸 알루미늄 에톡시드이다. 또 다른 실시태양에서, 촉매는 알킬 알루미늄 알콕시드 화합물의 동일계내 첨가에 의해 형성된다. 바람직한 실시태양에서, 동일계내 첨가된 알킬 알루미늄 알콕시드는 디에틸 알루미늄 에톡시드이다. 한 실시태양에서, 지지된 촉매는 600 내지 860 °C에서 활성화된다. 또 다른 실시태양에서, 촉매는 또한 티타늄 테트라이소프로 폭시드를 포함한다. 또 다른 실시태양에서, 촉매 유기알루미늄 화합물은 알킬 알루미늄 화합물이다. 유기알루미늄 화합물이 알킬 알루미늄 화합물인 바람직한 실시태양에서, 알킬 알루미늄 화합물은 트리에틸 알루미늄, 트리-이소부틸 알루미늄 또는 트리-n-헥실 알루미늄이다. 바람직하게는, 알킬 알루미늄 화합물은 동일계내 첨가된다. 더욱 바람직하게는, 촉매는 트리에틸 알루미늄의 동일계내 첨가에 의해 형성된다.

또 다른 실시태양에서, 실릴크로메이트; (a) 약 1.1 내지 1.8 cm^3/g 의 기공 용적 및 약 245 내지 375 m^2/g 의 표면적을 갖는 실리카, (b) 약 2.4 내지 3.7 cm^3/g 의 기공 용적 및 약 410 내지 620 m^2/g 의 표면적을 갖는 실리카 및 (c) 약 0.9 내지 1.4 cm^3

/g의 기공 용적 및 약 390 내지 590 m³/g의 표면적을 갖는 실리카로 이루어진 군에서 선택된 실리카를 포함하는, 약 400 내지 860 °C에서 탈수된 실리카-함유 지지체; 및 유기알루미늄 화합물을 포함하며, 촉매가 유기알루미늄 화합물을 동일계내 첨가하는 방법에 의해 형성되는 지지된 크롬 촉매 시스템이 제공된다. 다른 실시태양에서, 유기알루미늄 화합물은 알킬 알루미늄 알콕시드 화합물이다. 또 다른 실시태양에서, 알킬 알루미늄 알콕시드 화합물은 디에틸 알루미늄 에톡시드이다. 또 다른 실시태양에서, 유기알루미늄 화합물은 알킬 알루미늄 화합물이다. 바람직한 실시태양에서, 알킬 알루미늄 화합물은 트리에틸 알루미늄, 트리-이소부틸 알루미늄 및 트리-n-헥실 알루미늄으로 이루어진 군에서 선택된다.

또 다른 실시태양에서, 실릴크로메이트; (a) 약 1.1 내지 1.8 cm³/g의 기공 용적 및 약 245 내지 375 m³/g의 표면적을 갖는 실리카, (b) 약 2.4 내지 3.7 cm³/g의 기공 용적 및 약 410 내지 620 m³/g의 표면적을 갖는 실리카 및 (c) 약 0.9 내지 1.4 cm³/g의 기공 용적 및 약 390 내지 590 m³/g의 표면적을 갖는 실리카로 이루어진 군에서 선택된 실리카를 포함하는, 약 400 내지 860 °C에서 탈수된 실리카-함유 지지체; 및 트리에틸 알루미늄, 트리-이소부틸 알루미늄 및 트리-n-헥실 알루미늄으로 이루어진 군에서 선택되는 유기알루미늄 화합물을 포함하며, 촉매가 유기알루미늄 화합물을 촉매내에 첨가하는 방법에 의해 형성되는 지지된 크롬 촉매 시스템이 제공된다.

또 다른 실시태양에서, 실릴크로메이트; 약 0.9 내지 1.4 cm³/g의 기공 용적 및 약 390 내지 590 m³/g의 표면적을 갖는 실리카로 이루어진 군에서 선택된 실리카를 포함하는, 약 400 내지 860 °C에서 탈수된 실리카-함유 지지체; 및 유기알루미늄 화합물을 포함하는 지지된 크롬 촉매 시스템이 제공된다.

또 다른 실시태양에서, 실릴크로메이트; (a) 약 1.1 내지 1.8 cm³/g의 기공 용적 및 약 245 내지 375 m³/g의 표면적을 갖는 실리카, (b) 약 2.4 내지 3.7 cm³/g의 기공 용적 및 약 410 내지 620 m³/g의 표면적을 갖는 실리카 및 (c) 약 0.9 내지 1.4 cm³/g의 기공 용적 및 약 390 내지 590 m³/g의 표면적을 갖는 실리카로 이루어진 군에서 선택된 실리카를 포함하는, 약 400 내지 860 °C에서 탈수된 실리카-함유 지지체; 및 트리에틸 봉소를 포함하며, 상기 트리에틸 봉소를 동일계내 첨가하는 방법에 의해 형성되는 지지된 크롬 촉매 시스템이 제공된다.

또 다른 실시태양에서, 에틸렌을 중합 조건하에서, 산화크롬, 알킬 알루미늄 및 (a) 약 1.1 내지 1.8 cm³/g의 기공 용적 및 약 245 내지 375 m³/g의 표면적을 갖는 실리카, (b) 약 2.4 내지 3.7 cm³/g의 기공 용적 및 약 410 내지 620 m³/g의 표면적을 갖는 실리카 및 (c) 약 0.9 내지 1.4 cm³/g의 기공 용적 및 약 390 내지 590 m³/g의 표면적을 갖는 실리카로 이루어진 군에서 선택된 실리카를 포함하는 실리카-함유 지지체를 포함하는 촉매 시스템과 접촉시키는 단계; 및 알킬 알루미늄 알콕시드를 0.1:1 내지 10:1의 알루미늄 당량 대 크롬 당량의 최종비를 나타내는 양으로 첨가하여 촉매 활성, 생성되는 에틸렌 중합체의 중합체 측쇄 분자화, 중합체 M_z/M_w, 중합체 M_w/M_n, 중합체 밀도 및 중합체 분자량 중 하나 이상을 조절하는 단계를 포함하는, 에틸렌 중합체의 제조 방법이 제공된다. 다른 실시태양에서, 알킬 알루미늄은 트리에틸 알루미늄, 트리-이소부틸 알루미늄 또는 트리-n-헥실 알루미늄이다. 바람직한 실시태양에서, 알킬 알루미늄 알콕시드는 디에틸 알루미늄 에톡시드이다. 또 다른 실시태양에서, 촉매 시스템은 티타늄 테트라이소프로록시드를 더 포함한다. 바람직한 실시태양에서, 중합은 기상 중합이다. 바람직한 실시태양에서, 디에틸 알루미늄 에톡시드의 첨가는 동일계내 첨가를 포함한다. 또 다른 실시태양에서, 디에틸 알루미늄 에톡시드의 첨가는 촉매 제조 동안 촉매에 직접 첨가하는 것을 포함한다. 또 다른 실시태양에서, 중합체 M_w/M_n은 16 이상이고 중합체 M_z/M_w은 6 이상이다.

또 다른 실시태양에서, 에틸렌을 중합 조건하에서, 실릴크로메이트; 및 (a) 약 1.1 내지 1.8 cm³/g의 기공 용적 및 약 245 내지 375 m³/g의 표면적을 갖는 실리카, (b) 약 2.4 내지 3.7 cm³/g의 기공 용적 및 약 410 내지 620 m³/g의 표면적을 갖는 실리카 및 (c) 약 0.9 내지 1.4 cm³/g의 기공 용적 및 약 390 내지 590 m³/g의 표면적을 갖는 실리카로 이루어진 군에서 선택된 실리카를 포함하며, 약 400 내지 860 °C에서 탈수된 실리카-함유 지지체를 포함하는 촉매 시스템과 접촉시키는 단계; 및 유기알루미늄 화합물을 0.1:1 내지 10:1의 알루미늄 당량 대 크롬 당량의 최종비를 나타내는 양으로 첨가하여 촉매 생성, 반응 유도 시간 및 생성되는 에틸렌 중합체의 중합체 분자량을 조절하는 단계를 포함하는, 에틸렌 중합체의 제조 방법이 제공된다. 바람직한 실시태양에서, 유기알루미늄 화합물의 첨가는 디에틸 알루미늄 에톡시드의 첨가를 포함한다. 또 다른 실시태양에서, 디에틸 알루미늄 에톡시드의 첨가는 디에틸 알루미늄 에톡시드의 동일계내 첨가를 포함한다. 또 다른 실시태양에서, 상기 디에틸 알루미늄 에톡시드의 첨가는 촉매 제조 동안 촉매에 직접 첨가하는 것을 포함한다. 바람직한 실시태양에서, 중합은 기상 중합이다. 바람직하게는, 실릴크로메이트는 약 0.15 내지 1.0 중량%의 크롬의 부하량으로 상기 실리카-함유 지지체 상에 부하된다. 또 다른 실시태양에서, 유기알루미늄 화합물의 첨가는 알킬 알루미늄 화합물의 첨가를 포함한다. 바람직하게는, 알킬 알루미늄 화합물은 트리에틸 알루미늄, 트리-이소부틸 알루미늄 및 트리-n-헥실 알루미늄으로 이루어진 군에서 선택된다.

또 다른 실시태양에서, 에틸렌을 중합 조건하에서, 실릴크로메이트; 및 (a) 약 1.1 내지 1.8 cm³/g의 기공 용적 및 약 245 내지 375 m³/g의 표면적을 갖는 실리카, (b) 약 2.4 내지 3.7 cm³/g의 기공 용적 및 약 410 내지 620 m³/g의 표면적을 갖는 실

리카 및 (c) 약 0.9 내지 1.4 cm³/g의 기공 용적 및 약 390 내지 590 m³/g의 표면적을 갖는 실리카로 이루어진 군에서 선택된 실리카를 포함하며, 약 400 내지 860 °C에서 탈수된 실리카-함유 지지체를 포함하는 촉매 시스템과 접촉시키는 단계; 및 조촉매를 0.1:1 내지 10:1의 알루미늄 당량 대 크롬 당량의 최종비를 나타내는 양으로 첨가하여 촉매 활성, 반응 유도 시간 및 생성되는 에틸렌 중합체의 중합체 분자량을 조절하는 단계를 포함하는, 에틸렌 중합체의 제조 방법이 제공된다. 또 다른 실시태양에서, 접촉 단계는 디에틸 알루미늄 에톡시드와 접촉시키는 것을 포함한다. 또 다른 실시태양에서, 조촉매는 트리에틸 알루미늄, 트리-이소부틸 알루미늄 및 트리-n-헥실 알루미늄으로 이루어진 군에서 선택된다. 또 다른 실시태양에서, 알루미늄 당량 대 크롬 당량의 비는 약 1:1 내지 약 3:1이다. 바람직한 실시태양에서, 중합은 기상 중합이다. 또 다른 실시태양에서, 촉매를 조촉매의 첨가 전에 알킬 알루미늄 또는 알킬 알루미늄 알콕시드로 촉매내 처리한다. 또 다른 특정 실시태양에서, 알킬 알루미늄 알콕시드는 디에틸 알루미늄 에톡시드이고, 알루미늄 당량 대 크롬 당량의 비는 약 1:1 내지 10:1이다.

본 발명의 또 다른 실시태양에서, 에틸렌을 중합 조건하에서, 산화크롬; 및 (a) 약 1.1 내지 1.8 cm³/g의 기공 용적 및 약 245 내지 375 m³/g의 표면적을 갖는 실리카, (b) 약 2.4 내지 3.7 cm³/g의 기공 용적 및 약 410 내지 620 m³/g의 표면적을 갖는 실리카 및 (c) 약 0.9 내지 1.4 cm³/g의 기공 용적 및 약 390 내지 590 m³/g의 표면적을 갖는 실리카로 이루어진 군에서 선택된 실리카를 포함하는 실리카-함유 지지체를 포함하는 촉매 시스템과 접촉시키는 단계; 및 조촉매를 0.1:1 내지 10:1의 알루미늄 당량 대 크롬 당량의 최종비를 나타내는 양으로 첨가하여 촉매 활성, 생성되는 에틸렌 중합체의 중합체 M_w/M_n 및 중합체 분자량을 조절하는 단계를 포함하는, 에틸렌 중합체의 제조 방법이 제공된다. 바람직한 실시태양에서, 조촉매는 트리에틸 알루미늄, 트리-이소부틸 알루미늄 및 트리-n-헥실 알루미늄으로 이루어진 군에서 선택된다. 특정 실시태양에서, 알루미늄 당량 대 크롬 당량의 비는 약 1:1 내지 약 3:1이다. 또 다른 실시태양에서, 중합은 기상 중합이다.

본 발명의 다른 실시태양은 에틸렌을 중합 조건하에서 크롬 촉매 시스템과 접촉시키고; 8을 초과하는 공간-시간 수율 값에서 중합을 수행하고; 트리에틸 알루미늄의 부재하에 동일한 크롬 촉매 시스템으로 중합시키고 동일한 공간-시간 수율 값, 에틸렌 부분압, H₂/C₂ 기체 몰비 및 공단량체 대 C₂ 기체 몰비를 이용하여 동일한 중합체 분자량 및 밀도로 에틸렌 중합체를 생산할 때의 반응 온도보다 2.5 °C 이상 더 높은 반응 온도와 3000 kg 중합체/kg 촉매를 초과하는 촉매 생산성으로 중합을 작동시키는 것을 포함하는, 반응기에서 에틸렌 중합체를 제조하는 방법이다.

상기한 바는 이어지는 발명의 상세한 설명이 더 잘 이해될 수 있도록 하기 위해 본 발명의 특징 및 기술적 이점을 다소 광범위하게 개략하였다. 본 발명의 청구 범위의 요지를 형성하는 본 발명의 추가의 특징 및 이점은 이후에 설명될 것이다. 개시된 개념 및 특정 실시태양은 본 발명의 동일한 목적을 수행하기 위한 다른 구조를 변형시키거나 설계하기 위한 기초로서 쉽게 이용될 수 있음을 당업자는 인식하여야 한다. 또한, 당업자는 이러한 동등한 구성이 첨부된 청구의 범위에 기재된 발명의 취지 및 영역에서 벗어나지 않음을 알아야 한다. 추가의 목적 및 이점과 함께, 조직 및 작동 방법 둘다에 대해 발명의 특징인 것으로 생각되는 새로운 특징은 첨부 도면과 연관지어 고려할 때 다음의 설명으로부터 더 잘 이해될 것이다. 그러나, 각 도면은 단지 예시 및 설명의 목적으로 제공되며 본 발명의 한계를 한정하기 위한 것은 아님을 분명하게 이해하여야 한다.

발명의 상세한 설명

본 발명은 공지된 장치 및 반응 조건을 이용한, 임의의 혼탁, 용액, 슬러리 또는 기상 공정에 의한 올레핀의 중합에 적용가능하며, 특정 유형의 중합 시스템에 제한되지 않는다. 일반적으로, 올레핀 중합 온도는 기압, 감압 또는 과압에서 약 0 내지 약 300 °C이다. 슬러리 또는 용액 중합 시스템은 감압 또는 과압과 약 40 내지 약 300 °C의 온도를 이용할 수 있다. 유용한 액상 중합 시스템은 미국 특허 제3,324,095호에 기재되어 있다. 액상 중합 시스템은 일반적으로 올레핀 단량체 및 촉매 조성물이 첨가되며 폴리올레핀을 용해 또는 혼탁시키기 위한 액상 반응 매질을 함유하는 반응기를 포함한다. 액상 반응 매질은 이용되는 중합 조건하에서 비반응성인 별크 액체 단량체 또는 불활성 액체 탄화수소로 이루어질 수 있다. 이러한 불활성 액체 탄화수소는 촉매 조성물 또는 공정에 의해 얻어지는 중합체에 대한 용매로서 기능하지 않아도 되지만, 그것은 일반적으로 중합에 이용되는 단량체에 대한 용매로서 작용한다. 이 목적에 적합한 불활성 액체 탄화수소 중에는 이소펜탄, 헥산, 시클로헥산, 헵탄, 벤젠, 틀루엔 등이 있다. 올레핀 단량체와 촉매 조성물 사이의 반응성 접촉은 일정한 교반 또는 휘저음에 의해 유지되어야 한다. 올레핀 중합체 생성물 및 미반응된 올레핀 단량체를 함유하는 반응 매질은 반응기로부터 연속적으로 회수된다. 올레핀 중합체 생성물은 분리되고, 미반응된 올레핀 단량체 및 액상 반응 매질은 반응기로 재순환된다.

그러나, 본 발명은 1 내지 1000 psi, 바람직하게는 50 내지 400 psi, 가장 바람직하게는 100 내지 300 psi의 과압, 및 30 내지 130 °C, 바람직하게는 65 내지 110 °C의 온도를 이용한 기상 중합 시스템에 특히 유용하다. 교반층 또는 유동층 기상 중합 시스템이 특히 유용하다. 일반적으로, 통상적인 기상, 유동층 공정은 1종 이상의 올레핀 단량체를 함유하는 스트림을

반응 조건하에서 촉매 조성물의 존재하에 고체 입자의 층을 혼탁된 상태로 유지하기에 충분한 속도로 유동층 반응기에 연속적으로 통과시킴으로써 수행된다. 미반응된 단량체를 함유하는 스트림은 반응기로부터 연속적으로 회수되고, 압축되고, 냉각되고, 임의로 부분적으로 또는 완전히 응축되고 반응기로 재순환된다. 생성물은 반응기로부터 회수되고 구성 단량체는 재순환 스트림에 첨가된다. 필요시에, 중합 시스템의 온도 조절을 위해 촉매 조성물 및 반응물에 불활성인 임의의 기체가 기체 스트림에 존재할 수도 있다. 또한, 미국 특히 제4,994,534호에 개시된 바와 같이 카본 블랙, 실리카, 점토 또는 활석과 같은 유동화 조제가 사용될 수도 있다.

중합 시스템은 단일 반응기 또는 일련의 2개 이상의 반응기를 포함할 수 있으며, 실질적으로 촉매 독이 없는 경우에 수행된다. 유기금속 화합물은 촉매 활성을 증가시키기 위해 독에 대한 소거제로서 이용될 수 있다. 소거제의 예는 금속 알킬, 바람직하게는 알루미늄 알킬이다.

통상의 보조제는 목적하는 폴리올레핀 형성에서의 촉매 조성물의 작업을 방해하지 않는다면 공정에 이용될 수 있다. 수소는 공정에서 사슬 이동제로서, 공급되는 총 단량체 몰 당 약 10 몰 이하의 수소의 양으로 이용될 수 있다.

본 발명에 따라 생산될 수 있는 폴리올레핀은 에틸렌 및 탄소 원자수 3 내지 약 20의 선형 또는 분지형 고급 알파-올레핀 단량체와 같은 올레핀 단량체로부터 제조되는 것을 포함하지만, 이에 한정되는 것은 아니다. 약 0.86 내지 약 0.95의 밀도를 가진, 에틸렌 및 이러한 고급 알파-올레핀 단량체의 단독중합체 또는 공중합체가 제조될 수 있다. 적합한 고급 알파-올레핀 단량체로는, 예를 들면 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 1-옥тен 및 3,5,5-트리메틸-1-헥센을 들 수 있다. 본 발명에 따른 올레핀 중합체는 공액 또는 비공액 디엔, 예를 들면 탄소 원자수 약 4 내지 약 20, 바람직하게는 4 내지 12의 선형, 분지형 또는 환식 탄화수소 디엔을 기반으로 하거나 함유할 수 있다. 바람직한 디엔으로는 1,4-펜타디엔, 1,5-헥사디엔, 5-비닐-2-노르보르넨, 1,7-옥타디엔, 비닐 시클로헥센, 디시클로펜타디엔, 부타디엔, 이소부틸렌, 이소프렌, 에틸리텐 노르보르넨 등을 들 수 있다. 비닐 불포화된 방향족 화합물, 예를 들면 스티렌 및 치환된 스티렌, 및 극성 비닐 단량체, 예를 들면 아크릴로니트릴, 말레산 에스테르, 비닐 아세테이트, 아크릴레이트 에스테르, 메타크릴레이트 에스테르, 비닐 트리알킬 실란 등이 또한 본 발명에 따라 중합될 수 있다. 본 발명에 따라 제조될 수 있는 특정 폴리올레핀으로는, 예를 들면 고밀도 폴리에틸렌, 중밀도 폴리에틸렌 (에틸렌-부텐 공중합체 및 에틸렌-헥센 공중합체 포함) 호모-폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌/프로필렌 고무 (EPR's), 에틸렌/프로필렌/디엔 삼원공중합체 (EPDM's), 폴리부타디엔, 폴리이소프렌 등을 들 수 있다.

실리카-상-환원된 산화크롬 촉매는 전형적으로 실리카-상-실릴크로메이트 촉매를 사용하여 형성되는 것의 특징을 가진 폴리에틸렌에 대한 개선된 촉매 시스템으로의 한 경로를 나타낸다. 임의의 이러한 촉매 시스템은 높은 공간-시간 수율 작업 (즉, 단위 반응기 시간 및 반응기 공간 당 생산되는 중합체를 최대화하는 작업) 중에 잘 기능하여, 더 짧은 체류 시간에 높은 촉매 활성을 가지면서 가능한 최대량의 폴리에틸렌이 생산되는 것이 요망된다. 산화크롬 촉매는 적절한 생산성 및 활성을 갖지만, 그것을 이용하여 생산되는 폴리에틸렌은 고분자량, 광범위한 분자량 분포 및 분자량 분포의 약간의 이봉구조의 존재가 필요한 많은 용도에 최적이 아니다.

1960년대 초반에 도입된 소위 필립스 촉매는 최초의 실리카-상-산화크롬 촉매였다. 촉매는 Cr^{+3} 종을 실리카내에 함침시키고, 이어서 약 400 내지 860 °C에서 실리카 기질을 유동화함으로써 형성된다. 이러한 조건하에서, Cr^{+3} 은 Cr^{+6} 으로 전환된다. 필립스 촉매는 또한 종래 기술에서 통상적으로 "무기 산화물-지지된 Cr^{+6} "으로서 칭해진다. 실리카-상-산화크롬 촉매가 우수한 생산성을 나타내긴 하지만, 그들은 비교적 좁은 분자량 분포를 갖는 폴리에틸렌을 생산한다. 소위 필립스 촉매 및 관련 촉매는 본원에서 "CrOx" 촉매로서 칭해진다. 도 1은 CrOx 촉매의 구조의 개략도를 제공한다. 실리카-상-실릴크로메이트 촉매는 상기 결함을 갖지 않는 폴리에틸렌을 생산하는 무기 산화물-지지된 Cr^{+6} 촉매의 한가지 유형이다. 실리카-상-실릴크로메이트 촉매는 본원에서 "SC" 촉매로서 칭해진다. 도 2는 SC형 촉매의 구조의 개략도를 제공한다. SC형 촉매는 전형적으로 반응기로의 첨가 전에 촉매 제조 단계 동안 DEALE와 같은 알루미늄 알킬로 환원된다. SC 촉매로 생산된 것에 더욱 가까운 분자량 및 분자량 분포를 가진 폴리에틸렌을 생산하면서 CrOx 촉매의 생산성을 보존하거나 개선시키는 것이 종래와 현재의 목표이다.

실리카 상에 지지된 Cr^{+6} 종을 이용하는 촉매에 대한 변화는 공지되어 있다. 한가지 특별한 변화는 활성화 전에 Cr^{+3} 종과 함께 실리카 상에 함침된 티타늄 테트라이소프로포시드 (TTIP)를 이용한다. 이러한 변화는 이후에 "Ti-CrOx" (티탄화 산화크롬)으로 칭해진다. 그러한 변형 결과 티탄화 없이 제조된 것에 비해 약간 더 넓은 분자량 분포를 가진 폴리에틸렌이 생산된다. 이러한 시스템이 실리카-상-실릴크로메이트형 촉매를 이용하여 제조되는 것의 경향을 가진 폴리에틸렌을 생산하긴 하지만, 실리카-상-실릴크로메이트로 얻어진 것에 더욱 가까운 분자량 및 분자량 분포에 대한 추가의 개선이 필요하다.

실시예

실시예 1 내지 53은 슬러리 중합 반응으로서 수행되었다. 실시예 54 내지 74는 기상 유동층 반응기에서 수행되었다.

일반적인 촉매 제조

달리 명시되지 않으면, 다음 실시예에 사용된 촉매는 모두 다음 절차에 의해 제조하였다.

일반적인 제조 A. 산화크롬 촉매 활성화: 촉매는 지지체 상에 이미 함침된 크롬으로 공급업자로부터 입수되었다. 촉매의 물리적 특성은 표 2에 기재되어 있다. 활성화는 건조 공기에서 규정된 온도에서 4시간 동안 기체를 촉매에 통과시켜 수행한다. 이는 일반적으로 관상로 (tube furnace)에서 수행한다. 그후에, 촉매는 사용할 때까지 질소하에 저장한다.

일반적인 제조 B. 산화크롬 촉매 환원: 전형적인 제조시에, 이미 활성화된 촉매 3 g을 불활성 분위기하에 교반 막대를 갖춘 50 mL 공기제거 기구 플라스크에 넣는다. 건조 탈기 혼합 35 mL를 첨가하고 혼합물을 50 °C로 가열한다. 그후에, 환원제를 시린지를 통해 첨가한다 (모든 시약은 혼합 중 20 내지 25 중량%이다). 30분 후에, 건조를 시작한다. 이는 고 진공하에 또는 질소 퍼지하면서 행할 수 있다. 촉매는 사용할 때까지 질소하에 저장한다.

일반적인 제조 C. SC형 촉매 제조. 모든 실리카를 사용 전에 탈수한다. 실리카 탈수는 건조 공기 또는 질소에서 규정된 온도에서 4시간 동안 기체를 촉매에 통과시켜 수행한다. 전형적인 제조시에, 미리 탈수된 실리카 3 g을 불활성 분위기하에 교반 막대를 갖춘 50 mL 공기제거 기구 플라스크에 넣는다. 건조 탈기 혼합 35 mL를 첨가하고 혼합물을 50 °C로 가열한다. 유기크롬 공급원 (트리페닐 실릴크로메이트 (TPSC))는 희석제의 첨가 전에, 동시에 또는 후에 첨가될 수 있다. 혼합물을 전형적으로 2시간 동안 교반한다 (언급된 경우, 교반은 10시간 동안 계속할 수 있다). 그후에, 환원제를 시린지를 통해 첨가한다 (모든 시약은 혼합 중 20 내지 25 중량%이다). 언급된 당량은 항상 시약 대 크롬의 비이다. 30분 후에, 건조를 시작한다. 이는 고 진공하에 또는 질소 퍼지하면서 행할 수 있다. 촉매는 사용할 때까지 질소하에 저장한다. 환원제가 첨가되지 않는 경우에, 건조는 크롬 공급원과 실리카를 상기한 바와 같이 혼합한 후에 시작한다.

촉매 설명

사용되는 경우, 첨가된 환원제 대 크롬의 비는 실시예에 기재되어 있다; "반응기내"는 시약이 촉매와 별도로 첨가되었음을 의미한다. "촉매내"는 시약이 촉매 제조 단계에서 첨가됨을 의미한다. 크롬에 대해 언급된 중량% 값은 대략적인 것이며, 실제 값은 ±50%이다. 이는 산화크롬 및 실릴크로메이트 촉매 둘다에 적용된다.

실시예 1: 촉매는 다비손 케미칼 (Davison Chemical)에 의해 공급되는, 다비손 955 실리카 상의 0.5 중량% 크롬으로 이루어지는 것으로 사용되었으며, 그 촉매는 825 °C에서 활성화되었다 (일반적인 제조 A). 실리카의 명세사항에 대해서는 표 2 참조.

실시예 2 내지 6: 촉매는 환원제가 일반적인 제조 B에서와 같이 촉매 제조 단계에서 첨가되는 것을 제외하고는 실시예 1에 사용된 것과 동일하다. 환원제의 혼합물이 사용될 때, 각각의 몰비는 1:1이다.

실시예 7: 촉매는 활성화 전에 티타늄 테트라이소프로포시드로 처리된 다비손 955 실리카 상의 0.5 중량% Cr로 이루어진다. 충분한 TTIP가 첨가되었으므로 활성화 후에 3.8 중량% Ti가 남았다 (TTIP 첨가를 위한 특정 절차에 대해서는 미국 특허 제4,011,382호 참조).

실시예 8 내지 9: 촉매는 환원제가 일반적인 제조 B에서와 같이 촉매 제조 단계에서 첨가되는 것을 제외하고는 실시예 7에 사용된 것과 동일하다.

실시예 10 내지 12: MS35100은 표 2에 명세사항이 열거된, PQ로부터 구입된 산화크롬 촉매이다. 그 촉매는 0.5 중량% Cr을 함유한다. 촉매는 700 °C에서 활성화되었다 (일반적인 제조 A). 사용되는 경우, 환원제를 일반적인 제조 B에서와 같이 촉매 제조 단계에서 첨가하였다.

실시예 13 내지 15: 촉매는 실시예 1에 사용된 것과 동일하며 일반적인 제조 B를 이용하여 환원제로서 DEALE를 첨가하였다.

실시예 16 내지 18: EP352는 표 2에 명세사항이 열거된, 이네오스 (Ineos)로부터 구입된 산화크롬 촉매이다. 이 촉매는 0.5 중량% Cr을 함유한다. 촉매는 700 °C에서 활성화되었다 (일반적인 제조 A). 사용되는 경우, 환원제를 일반적인 제조 B에서와 같이 촉매 제조 단계에서 첨가하였다.

실시예 19 내지 21: 트리페닐실릴크로메이트를 일반적인 제조 C에서와 같이 MS3050 지지체 (700 °C에서 미리 탈수시킴)에 첨가하였다. 충분한 트리페닐실릴크로메이트가 첨가되었으므로 최종 건조 조성물은 0.5 중량% Cr을 함유하였다. 사용되는 경우, 환원제를 일반적인 제조 C에서와 같이 촉매 제조 단계에서 첨가하였다.

실시예 22 내지 25 및 27: 트리페닐실릴크로메이트를 일반적인 제조 C에서와 같이 다비손 955 지지체 (600 °C에서 미리 탈수시킴)에 첨가하였다. 충분한 트리페닐실릴크로메이트가 첨가되었으므로 최종 건조 조성물은 0.24 내지 0.25 중량% Cr을 함유하였다. 사용되는 경우, DEALE 환원제를 일반적인 제조 C에서와 같이 촉매 제조 단계에서 첨가하였다.

실시예 26: 트리페닐실릴크로메이트를 일반적인 제조 C에서와 같이 다비손 955 지지체 (600 °C에서 미리 탈수시킴)에 첨가하였다. 충분한 트리페닐실릴크로메이트가 첨가되었으므로 최종 건조 조성물은 0.25 중량% Cr을 함유하였다. 트리이 소부틸알루미늄 환원제를 일반적인 제조 C에서와 같이 촉매 제조 단계에서 첨가하였다.

실시예 28 내지 34: 이 촉매는 상용 규모로 생산되었다. 트리페닐실릴크로메이트를 일반적인 제조 C에서와 같이 다비손 955 지지체 (600 °C에서 미리 탈수시킴)에 첨가하였다. 충분한 트리페닐실릴크로메이트가 첨가되었으므로 최종 건조 조성물은 0.24 중량% Cr을 함유하였다. TPSC는 DEALE의 첨가전에 10시간 동안 실리카와 혼합되었다. 5:1 비의 DEALE/Cr이 이용되었다.

실시예 35 내지 38: DEALE/Cr 비가 1.5인 것을 제외하고는 실시예 28에서와 동일한 촉매를 사용하였다.

실시예 39 내지 45, 50 내지 53: 실시예 7에 사용된 것과 동일한 촉매를 여기에 사용하였다. 첨가란에 열거된 조촉매는 반응기에 별도로 첨가되었다.

실시예 46 내지 49 및 74: 실시예 1에 사용된 것과 동일한 촉매를 여기에 사용하였다. 첨가란에 열거된 조촉매는 반응기에 별도로 첨가되었다.

실시예 54, 55, 60 내지 68 및 72: 이 촉매는 상용 규모로 생산되었다 (실험 파일럿 설비 규모로 제조된 실시예 55는 예외임). 트리페닐실릴크로메이트를 일반적인 제조 C에서와 같이 다비손 955 지지체 (600 °C에서 미리 탈수시킴)에 첨가하였다. 충분한 트리페닐실릴크로메이트가 첨가되었으므로 최종 건조 조성물은 0.24 중량% Cr을 함유하였다. TPSC는 DEALE의 첨가전에 10시간 동안 실리카와 혼합되었다. 5:1 비의 DEALE/Cr이 이용되었다. 반응기에 첨가된 것으로 열거된 조촉매는 반응기에 별도로 첨가되었다.

실시예 69, 70, 71, 74: 이 촉매는 상용 규모로 생산되었다. 비스트리페닐실릴크로메이트를 일반적인 제조 C에서와 같이 다비손 955 지지체 (600 °C에서 미리 탈수시킴)에 첨가하였다. 충분한 트리페닐실릴크로메이트가 첨가되었으므로 최종 건조 조성물은 0.25 중량% Cr을 함유하였다. TPSC는 DEALE의 첨가전에 10시간 동안 실리카와 혼합되었다. 1.5:1 비의 DEALE/Cr이 이용되었다. 반응기에 첨가된 것으로 열거된 조촉매는 반응기에 별도로 첨가되었다.

실시예 56: 이 촉매는 실시예 19에 사용된 것과 동일하지만 파일럿 설비 규모로 제조되었다. 5:1 비의 DEALE/Cr이 이용되었다.

실시예 57 및 58: 이 촉매는 DEALE를 환원제로서 5:1 DEALE/Cr 비로 이용하는 실시예 13에 사용된 것과 동일하며 파일럿 설비 규모로 제조되었다.

실시예 59: 이 촉매는 DEALE를 환원제로서 5:1 DEALE/Cr 비로 이용하는 실시예 10에 사용된 것과 동일하며 파일럿 설비 규모로 제조되었다.

특정 실시예가 실리카 지지체 상의 실릴크로메이트의 특정 부하량을 설명하긴 하지만, 약 0.2 내지 1.0 중량% 크롬의 부하량이 유용하며 본 발명의 일부를 구성함을 이해하여야 한다.

실험 슬러리 절차

1 리터 교반형 반응기를 중합 반응에 사용하였다. 반응기를 각 작업 전에 승온에서 질소 퍼지하에 철저하게 건조시켰다. 500 mL 건조 탈기 혼산을 60 °C에서 반응기에 공급하였다. 사용된다면, 혼산은 이 시점에서 첨가된다. 달리 명시하지 않으면, 10 mL의 1-헥센을 각 실험에 사용하였다. 600 °C에서 탈수되고 0.6 mmole/g의 TEAL로 처리된 소량 (0.1 내지 0.25 g)의 다비손 955 실리카를 반응기에 첨가하여 임의의 불순물을 비활성화하였다. TEAL 처리하지 않은 실리카를 임의의 작업에 첨가하였으며, 여기서 시약은 촉매와 별도로 반응기에 첨가하였다. 15분 동안 교반시킨 후에, 촉매에 이어서 추가의 시약을 넣었다. 조촉매를 다른 곳에 언급한 바와 같이 희석된 용액으로써 반응기에 직접 첨가하였다. 반응기를 밀폐하고 이 시점에서 수소를 채웠다. 표에 언급된 경우에만 수소를 사용하였다. 반응기를 에틸렌으로 200 psi로 채웠다. 에틸렌을 유동시켜 반응기 압력을 200 psi에서 유지시켰다. 에틸렌 흡수를 전자 유량계로 측정하였다. 모든 공중합을 85 °C에서 진행하고; 단독중합을 90 °C에서 진행하였다. 최대 160 g의 PE가 제조되거나 곧 종결될 때까지 중합을 진행하였다. 감압 후에 반응기를 열고 온도를 낮추었다. 희석제가 증발되도록 한 후에 중합체 중량을 측정하였다. 그후에, 중합체를 여러 시험을 이용하여 특징화하였다.

시험

밀도: ASTM D-1505.

용융 지수: 10분 당 g으로 보고된, 190 °C에서 측정한 (I_2) ASTM D-2338 조건 E.

유동 지수: 상기한 용융 지수에 이용된 바와 같은 중량을 10회 측정한 (I_{21}) ASTM D-1238 조건 F.

MFR: 용융 유동비는 유동 지수/용융 지수이다.

SEC: 중합체 실험 기기; 모델: HT-GPC-220, 컬럼: 쇼덱스 (Shodex), 작동 온도: 140 °C, 교정 표준: NIST에 추적가능 함, 용매; 1,2,4-트리클로로벤젠.

BBF: $^{13}\text{C-NMR}$ 에 의해 측정된 부틸 분지화 빈도수. 이 값은 1000 탄소 원자당 부틸 분지의 수이다.

본 발명자들은 실리카 상의 환원된 산화크롬 촉매를 이용한 시스템이 실리카-상-실릴크로메이트로 얻어진 것과 유사한 문자량 및 문자량 분포를 가진 폴리에틸렌을 생산하면서 목적하는 생산성을 나타냄을 발견하였다. 트리에틸알루미늄 (TEAL)과 같은 알킬 알루미늄 화합물을 1) 반응기로 도입하기 전에 촉매에 직접 첨가하거나 또는 2) 반응기에 직접 (동일 계내) 첨가함으로써 결과의 폴리에틸렌의 문자량 및 문자량 분포가 증가되었다. 일반적으로, 트리알킬알루미늄의 알킬기는 동일하거나 상이할 수 있으며, 약 1 내지 약 12개의 탄소 원자, 바람직하게는 2 내지 4개의 탄소 원자를 가져야 한다. 그 예로는 트리에틸알루미늄, 트리-이소프로필 알루미늄, 트리-이소부틸 알루미늄, 트리-n-헥실 알루미늄, 메틸 디에틸알루미늄 및 트리메틸알루미늄이 있지만, 이에 한정되는 것은 아니다. 실시예들은 거의 전적으로 TEAL을 사용하지만, 본 발명이 그렇게 한정되는 것은 아님을 이해하여야 한다. 그러나, TEAL은 중합체에 약간의 비제어된 측쇄 분지화가 일어나게 한다. 측쇄 분지화가 필요하지 않은 용도에서는 그것을 제거하는 것이 유리하지만, 그것이 필요한 용도에서는 그것을 보존한다. 이는 디에틸 알루미늄 에톡시드와 같은 알킬 알루미늄 알콕시드 화합물을 첨가함으로써 달성될 수 있다. 디에틸 알루미늄 에톡시드 (DEALE)와 같은 알킬 알루미늄 알콕시드를 사용하여 측쇄 분지화를 제거한다. 일반적으로, 화학식 $\text{R}_2\text{-Al-OR}$ (여기서, 알킬기는 동일하거나 상이할 수 있음)을 갖는 알킬 알루미늄 알콕시드는 약 1 내지 약 12개의 탄소 원자, 바람직하게는 2 내지 4개의 탄소 원자를 가져야 한다. 그 예로는 디에틸 알루미늄 에톡시드, 디에틸 알루미늄 메톡시드, 디메틸 알루미늄 에톡시드, 디-이소프로필 알루미늄 에톡시드, 디에틸 알루미늄 프로포시드, 디-이소부틸 알루미늄 에톡시드 및 메틸 에틸 알루미늄 에톡시드가 있지만, 이에 한정되는 것은 아니다. 실시예들은 거의 전적으로 DEALE를 사용하지만, 본 발명이 그렇게 한정되는 것은 아님을 이해하여야 한다. 표 1의 데이터는 TEAL 및 DEALE가 CrOx 촉매 (실리카-상-산화크롬)와 함께 사용될 때의 반응 조건 및 생성되는 중합체의 특징을 예시한다. 각 경우에 알루미늄 알킬 앞에 열거된 수치 접두사는 알루미늄 대 크롬의 몰비를 나타낸다. 표 1에서, CrOx 촉매는 산화크롬을 그레이스 (Grace) 955 실리카 상에 함침시키고, 이어서 공기 유동화하고 약 825 °C에서 가열함으로써 생산되었다. Ti-CrOx 촉매는 유동화 및 활성화 전에 티타늄 태트라이소프로포시드를 또한 실리카에 첨가하는 것을 제외하고는 유사한 방식으로 생산되었다. 환원제는 추가의 촉매 제조 단계로써 첨가되었다.

[표 1]
크롬 촉매 성능에 대한 TEAL 및 DEALE의 효과

실시예 번호	촉매 처리	1-헥센	시간 (분)	수율 (g)	유동 지수	활성 g PE/g 촉매-1시간	벌크 밀도 (g/cc)	BBF	밀도 (g/cc)
955 실리카 상의 CrOx									
1	없음	10	51	157	5.5	1,816	0.37	3.8	0.9415
2	5 당량 TEAL	10	46	116	1.9	1,328	0.29	2.6	0.9434
3	5 당량 TEAL	0	65	115	6.8	911	0.22	2.4/1.0	0.9438
4	5 당량 DEALE	10	46	147	22.3	1,631	0.32	0.8	0.9573
5	5 당량 TEAL/DEALE	10	54	146	7.5	1,680	0.30	1.2	0.9531
6	5 당량 TEAL/DEALE	0	34	124	4.1	2,366	0.26	결정되지 않음	0.9586
955 실리카 상의 Ti-CrOx									
7	없음	10	65	163	6.9	1,886	0.32	3.0	0.9433
8	5 당량 TEAL	10	77	151	2.1	1,096	0.29	2.7	0.9455
9	5 당량 TEAL	0	70	136	3.0	941	0.28	0.5/0.5	0.9531

CrOx 촉매

표 1에서의 실시예에 대해서 보면, 실시예 1은 기재된 중합 조건하에서 1000 탄소 원자당 3.8 부틸 분자가 NMR 분석에 의해 관찰되었음을 나타낸다. 이는 중합체로의 공단량체 혼입 정도를 나타내는 것이다. 실시예 2는 촉매가 TEAL로 처리되었을 때, 동일한 조건하에서 혼입되는 헥센의 양이 약간 저하되면서 중합체 유동 지수가 저하됨을 나타낸다. 실시예 3은 촉매가 TEAL로 처리될 때 공단량체가 존재하지 않는 경우에도 상당한 분자화가 발견됨을 입증한다. 이 경우에, 부틸(2.4) 및 에틸 분자(1.0)가 검출되었다. 촉매가 DEALE로 처리될 때 중합체 측쇄가 더 적게 검출되며, 이는 더 낮은 공단량체 혼입이 발생되었음을 의미하는 것이다(실시예 4). 촉매 환원제가 TEAL과 DEALE의 조합물인 경우, 공단량체 혼입율은 단독의 환원제 만으로 얻어진 혼입을 사이임을 알 수 있다(실시예 5). 이러한 촉매 환원제의 조합물을 사용하여 촉매를 제조하고 촉매가 단독중합 반응에서 작용될 때, 측쇄가 검출되지 않았음을 실시예 6에서 알 수 있다. 이는 DEALE가 공단량체 부재시에 측쇄 분자의 형성을 억제함을 나타낸다. 헥센의 존재 및 부재하에 모두, DEALE의 첨가는 생성되는 에틸렌 중합체의 측쇄 분자화를 상당히 감소시키고 때로는 제거한다.

생산성(g 폴리에틸렌/g 촉매) 또는 활성(g 폴리에틸렌/g 촉매-시간)을 이용하여 비교하면, 헥센의 존재는 유의하여 생산성 및 활성이 향상된다. 생산된 중합체의 분자량의 경향은 유동 지수(FI) 결과를 검토하여 조사할 수 있다. TEAL의 부재 하에 CrOx 촉매를 이용하여 생산된 중합체에 대한 FI 값과 TEAL 존재하에 생산된 것의 비교는 유동 지수의 감소로 나타나는 바와 같이 분자량의 증가를 나타낸다. 따라서, 촉매 제조 동안 TEAL 및 DEALE를 적절하게 이용하면 분자량 및 분자량 분포를 변화시키고 동시에 이들 산화크롬계 촉매에서의 측쇄 분자화를 조절하는 능력을 제공할 수 있다. 이 기술은 더 높은 밀도의 중합체를 제조하는데 유용할 것이다.

요약하면, DEALE의 첨가는 CrOx 생산된 중합체에 대해 분자화를 감소시키고 분자량을 증가시킨다. TEAL의 첨가는 공단량체가 존재하지 않을 때 생산된 중합체의 분자량을 증가시키고 측쇄 분자의 발생을 증가시킨다.

Ti-CrOx 촉매

Ti-CrOx 촉매는 티타늄 테트라이소프로포시드가 활성화 전에 실리카 상에 산화크롬과 동시 합침되는 것을 제외하고는 CrOx와 동일하다(표 1에서 실시예 7 내지 9). 환원제 없는 경우와 비교시 TEAL 존재하의 Ti-CrOx 촉매에 대해서는 CrOx 촉매에서 보여지는 것과 동일한 분자량 경향이 관찰된다.

DEALE 첨가의 효과

크롬계 촉매의 생산성이 DEALE와 같은 활성화제를 반응기에 직접 또는 촉매 제조 단계의 일부로서 첨가함으로써 증가될 수 있다는 것이 또한 밝혀졌다. 상기 논의와 일치하게, 중합체 분자량 및 분자량 분포의 조절은 본 발명의 또다른 특징이다.

산화크롬계 촉매는 적당한 유도 시간에 따른 고활성을 갖는다. 이들 촉매는 중간 분자량 분포를 가진 중합체를 생산한다. DEALE와 같은 시약을 이들 촉매와 함께 중합 반응기에 첨가하는 것은 유도 기간을 제거하여 활성을 증가시킨다(생산성 증대). DEALE의 존재는 또한 분자량 분포를 변화시킨다. 긴 유도 시간으로 인해 환원제의 부재하에 실리카-상-실릴크로메이트형 촉매(SC)의 경우에 생산성이 특히 불량하다. DEALE의 동일계내 첨가는 실리카-상-실릴크로메이트형 촉매 시스템에서의 유도 시간을 효율적으로 제거하는 것으로 밝혀졌다.

표 2는 몇가지 예시적인 상용 실리카 지지체와 그의 물리적 특성을 열거한다. DEALE의 존재와 이용된 환원 방법(중합 전에 촉매에 직접 첨가 대 반응기에 직접(동일계내) 첨가)의 효과를 연구하였다. 이들 실리카 지지체는 예시적인 예이며 본 발명에 이용될 수 있는 실리카 유형의 전부는 아니다. 출원되어 당분야의 숙련자에게 공지되어 통용되는 다른 실리카 지지체가 본 발명에 유용할 수도 있다. 표 2는 이 연구에 이용된 실리카 지지체에 대한 대략의 기공 용적, 표면적, 평균 기공 직경, 평균 기공 크기 및 티타늄 백분율을 제공한다. 표지는 공급업자의 지지체 설명에 이용된 것이다. 팔호로 표시되지 않은 수는 실리카 단독으로 공급된 지지체의 명칭이다. 팔호 안의 수는 이미 지지체 상에 함침된 크롬염과 함께 공급되는 지지체의 명칭이다. 이들 실리카를 공급업자로부터 얻었지만, 아래의 명세사항에 적합한 임의의 실리카는 유사한 방식으로 가능할 것으로 예측된다. 본 발명은 임의의 특정 상용 실리카 지지체에 한정되지 않고 약 1.1 내지 약 1.8 cm³/g의 기공 용적 및 약 245 내지 375 m²/g의 표면적을 갖는 실리카; 또는 약 2.4 내지 약 3.7 cm³/g의 기공 용적 및 약 410 내지 620 m²/g의 표면적을 갖는 실리카; 또는 약 0.9 내지 약 1.4 cm³/g의 기공 용적 및 약 390 내지 590 m²/g의 표면적을 가진 임의의 실리카를 이용할 수 있다.

[표 2]
상용 실리카 지지체 및 물성

실리카 지지체	기공 용적 (cm ³ /g)	표면적 (m ² /g)	평균 기공 직경 (Å)	평균 기공 크기 (μm)	Ti (%)
그레이스 955 (957)	1.45	310	210	55	--
PQ MS3050 (35100)	3.02	513	198	90	--
아네오스 EP52 (352)	1.15	490	90	70	2.60

MS35100 CrOx 촉매(실리카-상-산화크롬)을 1) DEALE의 부재하에, 2) DEALE를 촉매에 직접 첨가하였을 때, 3) 그것을 반응기에 동일계내 첨가하였을 때의 성능에 대해 연구하였다. 10 mL의 1-헥센이 첨가된 500 mL의 헥산 슬러리에서 반응을 수행하였으며, 85 °C 및 200 psi 총 압력에서 반응을 진행하였다. 도 3은 DEALE 부재 및 존재하의 생성되는 중합체의 분자량 분포를 예시한다. DEALE 부재하에(도 3(a)), 생성되는 중합체는 16.9의 분자량 분포를 갖는다. DEALE가 동일계내 첨가될 때(도 3(b)), 분자량의 광범위화가 관찰되며, 솔더가 23.8의 분자량 분포에서 명확해진다. DEALE가 중합 전에 촉매에 첨가될 때(도 3(c)), 유사하지만 덜 두드러진 결과가 생기며, 높은 분자량 솔더가 약간 덜 명확하다. DEALE가 촉매에 직접 첨가될 때, 32.4의 중합체 분자량 분포가 회복된다. DEALE가 첨가될 때 M_z/M_w 값에서 유사한 경향이 관찰된다. M_z/M_w 는 고분자량 솔더의 지표이며, M_z/M_w 가 증가할 수록 목적하는 고분자량 솔더는 더욱 명확해진다. M_z/M_w 데이터는 중합체의 SEC 분석으로부터 얻어진다. DEALE 부재하에(도 3(a)), 5.7의 M_z/M_w 값이 회복된다. DEALE가 동일계내 및 촉매에 첨가될 때(도 3(b) 및 3(c)), 각각 약 7.7 및 9.6의 M_z/M_w 값을 회복한다.

중합체 밀도 및 촉매 활성의 증가는 표 3에서 입증되는 바와 같이 촉매에 대한 직접 첨가(촉매내) 및 동일계내 첨가(반응기내) 둘다에서 이루어진다. 분지화 파라미터(BBF)에 의해 입증되는 공단량체 혼입은 DEALE의 부재에 비해, 동일계내 첨가된 DEALE 및 촉매에 첨가된 DEALE 둘다에 대해 공단량체 혼입율의 감소를 나타낸다. DEALE의 사용시에 유동 지수의 증가에 의해 입증되는 바와 같이 적당한 분자량 감소가 일어난다. 도 4에서 증명되는 바와 같이, 유도 시간은 DEALE가 동일계내로 또는 중합전에 촉매에 직접 첨가될 때 사실상 제거된다. 동일계내 또는 촉매로의 DEALE 첨가의 경우 유도 시간의 제거는 DEALE 부재하에 동일한 촉매 시스템에 대해 관찰된 긴 유도 시간과 대조적이다. 결론적으로, 이러한 CrOx 촉매의 경우 DEALE의 동일계내 첨가는 중합 전에 촉매에 첨가된 DEALE와 동등하게 작용한다.

[표 3]
MS35100 CrOx 촉매에 대한 DEALE의 효과

실시예 번호	DEALE	시간 (분)	수율 (g)	유동 지수	활성 gPE/g 촉 매-1시간	벌크 밀도 (g/cc)	$M_n \times 10^3$	$M_w \times 10^3$	$M_z \times 10^6$	M_w/M_n	M_z/M_w	BBF	밀도 (g/cc)
10	없음	52	123	2.8	974	0.31	17.9	304	1.74	16.9	5.7	5.1	0.9372
11	반응기내 5당량	93	160	6.9	1,272	0.30	11.2	267	2.06	23.8	7.7	1.6	0.9533
12	촉매내 5 당량	60	163	18.5	1,457	0.36	6.4	208	1.99	32.4	9.6	1.7	0.9562

957HS 산화크롬 촉매를 이용하여 동일한 실험을 실시하였다. 10 mL의 1-헥센이 첨가된 500 mL의 헥산 슬러리에서 반응을 수행하였으며, 85 °C 및 200 psi 총 압력에서 반응을 진행하였다. 도 5는 DEALE 부재 및 존재하의 생성되는 중합체의 분자량 분포를 예시한다. DEALE 부재시에 (도 5(a)), 생성되는 중합체는 9.7의 분자량 분포 및 500,000 훨씬 아래의 분자량을 나타낸다. DEALE가 동일계내 첨가될 때 (도 5(b)), 약 12.0 값으로의 중합체 분자량 분포의 증가가 관찰된다. M_z/M_w 값은 고분자량 솔더가 DEALE 첨가시에 나타남을 입증하며, M_z/M_w 는 DEALE의 부재하에 약 4.5이고, 동일계내 첨가된 DEALE 및 촉매에 첨가된 DEALE의 경우 각각 약 8.6 및 약 8.3이다. 밀도의 증가 및 측쇄 분자화의 감소는 표 4에서 입증되는 바와 같이 촉매에 대한 직접 첨가 및 동일계내 첨가 (반응기내) 둘다에서 실현된다. 분자량의 적당한 감소는 유동 지수의 증가에 의해 입증된다. MS35100 CrOx 촉매에 대해 관찰된 효과와 유사하게, 동일계내 첨가 또는 촉매로의 직접 첨가를 통해 957HS CrOx 촉매에 DEALE를 첨가한 결과 유도 시간이 사실상 제거됨으로써 촉매의 활성이 향상된다 (도 6). 결론적으로, DEALE가 중합전에 촉매에 직접 첨가되는 경우와 비교시 이러한 CrOx 촉매 시스템으로의 DEALE 동일계내 첨가는 더 높은 활성, 더 낮은 분자량, 동등한 분자량 분포 및 동등한 공단량체 혼입 결과를 나타낸다. 중합체로의 동일계내 첨가 및 직접 첨가 둘다는 DEALE 부재하에 관찰된 한정된 유도 시간에 상대적으로 거의 0의 유도 시간을 나타낸다.

[표 4]
957HS CrOx 촉매에 대한 DEALE의 효과

실시예 번호	DEALE	시간 (분)	수율 (g)	유동 지수	활성 gPE/g 촉 매-1시간	벌크 밀도 (g/cc)	$M_n \times 10^3$	$M_w \times 10^3$	$M_z \times 10^6$	M_w/M_n	M_z/M_w	BBF	밀도 (g/cc)
13	없음	58	153	2.6	1,429	0.34	25.1	243	1.09	9.68	4.47	3.7	0.9392
14	반응기내 5당량	33	172	15.1	2,978	0.31	15.7	189	1.62	12.03	8.60	1.1	0.9553
15	촉매상 5 당량	85	159	7.5	1,387	0.34	10.3	239	1.99	23.13	8.32	0.6	0.9574

EP352 CrOx 촉매를 1) DEALE의 부재하에, 2) DEALE를 촉매에 직접 첨가하였을 때, 3) 그것을 반응기에 동일계내 첨가하였을 때의 성능에 대해 연구하였다. 10 mL의 1-헥센이 첨가된 500 mL의 헥산 슬러리에서 반응을 수행하였으며, 85 °C 및 200 psi 총 압력에서 반응을 진행하였다. 도 7은 DEALE 부재하의 생성되는 중합체의 분자량 분포를 예시한다. DEALE가 동일계내 첨가될 때 (도 7(a)), 촉매에 직접 첨가된 DEALE (도 7(b))에 비해 더 광범위한 분자량 분포가 관찰되며, 고분자량 솔더의 존재는 둘다의 경우에서 DEALE가 없는 EP352 CrOx 촉매에 대해 관찰된 것과 유사하다. 중합체 밀도의 증가 및 더 낮은 측쇄 분자화는 표 5에서 입증되는 바와 같이 촉매에 대한 직접 첨가 (촉매상) 및 동일계내 첨가 (반응기내) 둘다에서 이루어진다. 그러나, DEALE를 EP352 CrOx 촉매에 동일계내 첨가한 결과 DEALE 부재하에 관찰된 것에 상대적으로 활성 변화가 거의 없었다. 이것은 촉매 활성의 실질적인 개선이 관찰되는, 중합전 촉매로의 DEALE의 직접 첨가와 뚜렷하게 대조된다. 도 8은 DEALE의 존재하의 유도 시간의 개선을 입증하며; 그러한 개선은 DEALE가 동일계내 첨

가될 때와 그것이 촉매에 첨가될 때 둘다에서 실현된다. 결론적으로, DEALE가 중합전에 촉매에 직접 첨가될 때 관찰된 것과 비교시 이러한 CrO_x 촉매 시스템으로의 DEALE 동일계내 첨가는 더 높은 활성, 더 광범위한 분자량 분포 및 동등한 공단량체 혼입 결과를 나타낸다. 유도 시간은 DEALE 부재와 비교하여 어느 DEALE 첨가 방법에서든 개선된다.

[표 5]
EP352 CrO_x 촉매에 대한 DEALE의 효과

실시예 번호	DEALE	시간 (분)	수율 (g)	유동 지수	활성 gPE/g 촉 매-1시간	벌크 밀도 (g/cc)	$M_n \times 10^3$	$M_w \times 10^3$	$M_z \times 10^6$	M_w/M_n	M_z/M_w	BBF	밀도 (g/cc)
16	없음	67	160	4.7	2,014	0.33	13.3	263	1.48	19.84	5.63	2.7	0.9425
17	반응기내 5당량	60	155	4.1	1,824	0.26	12.9	273	1.83	21.22	6.70	1.4	0.9529
18	촉매내 5 당량	32	160	3.2	2,329	0.27	11.7	209	1.42	17.88	6.76	1.0	0.9548

MS3050 상의 SC 촉매에 대한 유사한 데이터가 도 9 및 10 및 표 6에 예시되어 있다. 도 10으로부터 알 수 있는 바와 같이, DEALE의 첨가는 유도 시간의 현저한 개선 효과를 나타내어 SC 촉매에 대한 유도 시간을 사실상 제거한다. 이는 또한 표 6에 나타낸 활성의 상당한 개선에서도 알 수 있다. 긴 유도 시간은 실리카-상-실릴크로메이트 촉매의 주요 결점이며, DEALE 또는 다른 알킬 알루미늄 화합물의 동일계내 첨가는 유도 시간의 제거를 통해 활성을 상당히 증가시킨다. 생산된 중합체의 분자량은 유동 지수의 상당한 증가에 의해 입증되는 바와 같이 감소된다. 생성되는 중합체의 분자량이 감소되긴 하지만, 이는 추가의 촉매를 사용하는 2-촉매 시스템에서 적용가능성이 향상되어 고분자량 중합체를 생산한다.

[표 6]
MS3050 상의 SC 촉매에 대한 DEALE의 효과

실시예 번호	DEALE	시간 (분)	수율 (g)	유동 지수	활성 g PE/g 촉매-1시간	벌크 밀도 (g/cc)	BBF	밀도 (g/cc)
19	없음	227	152	3.8	111	0.44	1.7	0.9545
20	반응기내 5 당량	67	158	49.1	1,157	0.31	1.5	0.9603
21	촉매내 5 당량	50	154	112.5	724	0.42	1.4	0.9592

그레이스 955 실리카 상의 SC 촉매를 또한 연구하였다. 다시, DEALE가 첨가될 때 유도 시간의 뚜렷한 개선이 관찰되었다. 긴 유도 시간이 실리카-상-실릴크로메이트형 촉매를 사용할 때의 주요 단점이므로 이는 중요하다. 도 11에 도시된 바와 같이, 이러한 SC 촉매에 DEALE를 촉매내 첨가함으로써 분자량 및 분자량 분포 거동이 현저하게 변화되지는 않는다. 표 7의 데이터로부터, 이것이 DEALE가 동일계내 첨가될 때의 경우가 아님을 알 수 있다. 모든 경우에, DEALE의 첨가는 유도 시간을 사실상 제거한다 (도 12). 동일계내 첨가는 활성을 상당히 증가시키며 중합체 분자량을 저하시킨다. TIBA를 SC형 촉매와 함께 사용함으로써 높은 생산성을 갖는 촉매 시스템이 제공되고 DEALE가 환원제로서 사용되는 경우보다 더 높은 분자량을 가진 중합체가 형성된다. 이는 더 짧은 체류 시간에서 중합체 분자량을 유지하기 위해 특히 중요하다. 트리에틸알루미늄 및 트리-n-헥실알루미늄과 같은 다른 알킬알루미늄 화합물도 유사한 방식으로 작용할 것으로 예측된다.

[표 7]
955 실리카 상의 SC 촉매에 대한 DEALE의 효과

실시예 번호	DEALE	시간 (분)	수율 (g)	유동 지수	활성 gPE/g 촉 매-1시간	벌크 밀도 (g/cc)	$M_n \times 10^3$	$M_w \times 10^3$	$M_z \times 10^6$	M_w/M_n	M_z/M_w	밀도 (g/cc)
22	없음	162	127	11.4	129	0.33	7.8	209	1.68	26.7	8.0	0.9505

23	반응기내 5당량	100	101	73.6	267	0.36	7.8	134	1.27	17.2	9.5	0.9636
24	촉매내 5 당량	118	156	5.2	319	0.46	11.0	233	1.49	21.1	6.4	0.9516
25	촉매내 10 당량	100	160	44.6	809	0.35	6.3	167	1.88	26.3	11.3	0.9612
26	촉매내 5 당량 TIBA	56	155	9.57*	572	0.36	8.0	257	1.96	32.3	7.6	0.9531
27	촉매내 5 당량 DEALE	48	158	35.48*	526	0.45						0.9566

* 모든 작동에 500cc H₂ 존재함

요약하면, DEALE 또는 TIBA를 실릴크로메이트 촉매와 함께 사용한 결과 DEALE 또는 TIBA를 사용하지 않고 얻은 것과 유사한 중합체 분자량 특징 (분자량, 분자량 분포, 고분자량 솔더 등)을 갖게 되지만, 이들 알루미늄 화합물 부재의 경우보다 더 우수한 생산성을 갖게 된다. 따라서, 실릴크로메이트-생산된 중합체의 긍정적인 분자량 특징은 DEALE 또는 TIBA를 사용함으로써 보존되며, 활성의 증가가 동반된다. TEAL 및 DEALE를 CrOx 촉매와 함께 사용한 결과 CrOx 중합체 고유의 목적하는 활성이 보존되면서 SC 촉매에 의해 생산된 것과 더욱 유사한 중합체가 생산된다. CrOx 및 SC 촉매 시스템 둘다에서 TEAL 및 DEALE를 연속적으로 변화시킴으로써 우수한 활성을 보존하면서, 이렇게 생산된 폴리에틸렌의 특징을 조정하는 기법을 얻을 수 있다. 이러한 식으로, 공간-시간 수율 (단위 시간 당 단위 반응기 용적 당 중합체의 중량)이 다른 여러 폴리에틸렌 등급에 대해 최적화될 수 있다.

성능에 대한 조촉매의 효과

SC 촉매 (5 당량의 DEALE/Cr로 처리함)의 성능에 대한 조촉매의 효과를 다음 조촉매를 이용하여 연구하였다: TEAL, TIBA (트리이소부틸 알루미늄) 및 TNHAL (트리-n-헥실 알루미늄). 실시예가 특정 조촉매에 대해 한정되긴 하지만, 다른 알킬 알루미늄 화합물이 적용가능하며 본 발명의 일부임을 이해하여야 한다. 표 8 및 도 13 내지 21은 조촉매를 변화시킬 때 유동 지수, 활성, 밀도, 유도 시간 및 생산된 중합체에 대한 각종 분자량 관련 데이터를 제공한다. 표 8 및 도 13 내지 21의 데이터에서 연구된 기본 촉매 시스템은 5 당량 DEALE/당량 Cr과 함께 사용한 SC 촉매 (본원에서 SC-500으로 청함)이다. 표 8에서의 유동 지수의 경향은 조촉매 첨가시 분자량 증가를 나타낸다. 표 8은 또한 촉매 활성이 조촉매 첨가에 의해 증가됨을 입증한다. TEB (트리에틸 봉소)가 또한 SC 촉매에 대한 조촉매로서 사용될 수 있음을 주목하여야 한다. 조촉매는 정의상, 항상 "반응기내" 첨가됨을 이해하여야 한다.

[표 8]
SC-500 촉매 성능에 대한 조촉매의 효과

실시예 번호	첨가	당량	시간 (분)	수율 (g)	유동 지수	활성 gPE/g 촉 매-1시간	벌크 밀도 (g/cc)	M _n (x 10 ³)	M _w (x 10 ³)	M _z (x 10 ⁶)	M _w / M _n	M _z / M _w	밀도 (g/cc)
28	없음	0.00	54	158	49.0	487	0.43						0.9579
29	TEAL	2.0당량	65	157	31.9	649	0.44	9.6	217	1.68	22.6	7.8	0.9581
30	TEAL	5.0당량	115	156	33.3	368	0.37	7.7	196	1.56	25.3	8.0	0.9619
31	TIBA	2.0당량	50	151	18.5	873	0.44	8.7	240	1.89	27.4	7.9	0.9548
32	TIBA	5.0당량	66	162	24.5	686	0.37	8.5	210	1.69	24.6	8.0	0.9542
33	TNHAL	2.0당량	57	155	17.3	811	0.43	8.6	241	1.97	28.0	8.2	0.9545
34	TNHAL	5.0당량	60	151	30.5	619	0.33	7.6	174	1.56	23.0	8.9	0.9516

모든 작동에 500cc H₂ 존재함

도 13 및 14는 촉매 활성 및 분자량의 전반적인 증가를 입증하며, 약 1 내지 2 당량 Al/당량 Cr에서 최대 효과가 나타난다. 이론에 구속되길 바라는 것은 아니지만, 더 높은 농도의 조촉매는 고농도에서 촉매를 불활성화시키기 시작하는 것으로 의심된다. 도 15 내지 17은 유도 시간에 대한 조촉매의 효과를 예시한다. 모든 경우에, 조촉매가 존재할 때 활성 피크가 더 높으며 대부분 더 높게 유지됨을 알 수 있다. SC-500 시스템에 대한 유도 시간은 조촉매의 존재에 의해 거의 제거된다.

도 18 내지 21은 생산된 중합체의 분자량 분포에 대한 조촉매의 존재의 효과를 입증한다. 본 발명자들이 초기에 분자량이 조촉매에 의해 증가되었음을 관찰하였지만, 분자량 분포는 크게 변화되지 않았다. 추가로, M_z/M_w 값에 의해 나타나는 바와 같이 고분자량 솔더의 세기 역시 조촉매의 부재하에 SC-500에 의해 생산되는 폴리에틸렌에 상대적으로 변화되지 않는다. 요약하면, 조촉매가 SC-500 촉매에 대한 촉매 활성 및 중합체 분자량을 증가시키지만, 중합체 분자량 분포는 크게 변화되지 않는다. 이러한 특징은 짧은 체류 시간 작업에서 바람직하다.

1.5 당량 DEALE/당량 Cr을 가진 SC 촉매 (본원에서 SC-150으로 칭함)에서도 동일한 효과가 나타난다. 표 9 및 도 22 내지 28은 조촉매를 변화시킬 때 유도 시간, 활성 및 생산된 중합체에 대한 각종 분자량 관련 데이터를 제공한다. SC-500에 대해 초기에 관찰된 경향은 SC-150에 대해서도 입증된다. 이들 촉매 시스템에서 유도 시간 (도 22 내지 24 참조)은 조촉매의 첨가에 의해 사실상 제거된다. 도 25 내지 28은 분자량 분포가 조촉매에 의해 크게 영향받지 않음을 입증한다. M_z/M_w 값에 의해 나타나는 바와 같이 고분자량 솔더의 세기 역시 조촉매의 부재하에 SC-150에 의해 생산되는 폴리에틸렌에 상대적으로 변화되지 않는다. 요약하면, 조촉매가 SC-150 촉매에 대한 촉매 활성을 증가시키지만, 중합체 분자량 분포는 크게 변화되지 않는다. 그러므로, 조촉매의 적절한 선택은 분자량의 변화 및 촉매 활성의 개선을 가능하게 한다.

[표 9]
SC-150 촉매 성능에 대한 조촉매의 효과

실시예 번호	첨가	당량	시간 (분)	수율 (g)	유동 지수	활성 gPE/g 촉 매-1시간	별크 밀도 (g/cc)	$M_n(x)$ 10^3	$M_w(x)$ 10^3	$M_z(x)$ 10^6	M_w/M_n	M_z/M_w	밀도 (g/cc)
35	없음	0.00	74	157	11.2	489	0.43	9.1	274	2.17	30.20	7.9	0.9502
36	TEAL	2.0당량	57	155	15.3	608	0.38	9.0	265	1.99	29.28	7.5	0.9513
37	TIBA	2.0당량	54	159	10.8	675	0.37	8.7	265	2.03	30.53	7.7	0.9524
38	TNHAL	2.0당량	63	155	6.8	564	0.38	9.6	328	2.13	34.07	6.5	0.9522
모든 작동에 500cc H_2 첨가함													

조촉매 첨가는 또한 CrOx 촉매에 대한 유리한 효과를 갖는다. 표 10 및 도 29 내지 34는 (그레이스 955 실리카 상의) Ti-CrOx 성능에 대한 조촉매의 효과를 입증하는 데이터를 제공한다. 표 10은 Ti-CrOx 촉매의 경우 TEAL의 첨가시에 유동지수가 감소하고, 따라서 중합체 분자량이 5 당량 조촉매의 사용에 의해 증가됨을 입증한다. 상기 논의된 SC-500 및 SC-150 촉매와 마찬가지로 Ti-CrOx 활성은 조촉매에 대해 유사하게 반응한다.

[표 10]
Ti-CrOx 촉매 성능에 대한 조촉매의 효과

실시예 번호	첨가	당량	시간 (분)	수율 (g)	유동 지수	활성 gPE/g 촉 매-1시간	별크 밀도 (g/cc)	$M_n(x)$ 10^3	$M_w(x)$ 10^3	$M_z(x)$ 10^6	M_w/M_n	M_z/M_w	밀도 (g/cc)
39	없음	0.00	62	156	3.8	1,497	0.32	12.6	212	0.88	16.9	4.2	0.9466
40	TIBA	2.0당량	40	152	4.4	2,135	0.26	9.3	268	1.82	28.9	6.8	0.9475
41	TIBA	5.0당량	88	139	2.0	915	0.30	7.8	319	2.01	41.0	6.3	0.9457
42	TNHAL	2.0당량	43	159	3.9	2,474	0.25	9.0	247	1.41	27.6	5.7	0.9464
43	TNHAL	5.0당량	120	135	1.4	561	0.35	8.8	439	2.37	50.1	5.4	0.9493
44	TEAL	2.0당량	36	155	6.7	2,276	0.29	9.0	217	1.19	24.2	5.5	0.9471
45	TEAL	5.0당량	80	148	2.6	937	0.29	8.4	297	1.84	35.2	6.2	0.9472

모든 작동에 500cc H ₂ 존재함

특히 1 내지 2 당량 Al/당량 Cr에서 활성의 개선이 보여진다. 도 31 내지 34에서 알 수 있는 바와 같이, 조촉매가 존재할 때 분자량 분포는 넓어지고 두드러진 고분자량 솔더는 발생되지 않는다. 중합체 분자량 분포의 광범위화는 중합체 팽윤의 증가없이 물성을 개선시킬 것이다.

추가로, 본 발명자들은 알루미늄계가 아닌 각종 조촉매가 또한 본 발명에 유용함을 발견하였다. 예를 들면, TEB (트리에틸붕소)를 촉매 성능에 대한 그의 효과에 대해 연구하였다. 표 11은 CrOx (그레이스 955 실리카 상의 산화크롬) 및 Ti-CrOx 촉매 시스템에 대한 TEB 조촉매의 성능에 대한 효과를 입증한다.

[표 11]
CrOx 및 Ti-CrOx 촉매 성능에 대한 조촉매의 효과

실시예 번호	첨가	당량	H ₂ (scc)	시간 (분)	수율 (g)	유동 지수	활성 g PE/g 촉 매-1시간	벌크 밀도 (g/cc)	M _n (x 10 ³)	M _w (x 10 ³)	M _z (x 10 ⁶)	M _w / M _n	M _z / M _w	밀도 (g/cc)
955 실리카 상의 CrOx														
46	없음			79	174	2.4	1,250	0.32	26.4	268	1.33	10.1	5.0	0.9425
47	TEB	2.0당량		56	158	1.8	1,832	0.32						0.9480
48	없음		500	82	161	6.8	1,347	0.33	21.6	217	1.06	10.0	4.9	0.9407
49	TEB	2.0당량	500	58	155	8.9	1,574	0.28	15.3	275	1.60	18.0	5.8	0.9463
955 실리카 상의 Ti-CrOx														
50	없음			32	161	11.9	2,563	0.20	10.5	172	0.88	16.4	5.1	0.9456
51	TEB	2.0당량		56	149	5.1	1,449	0.32	6.2	197	1.28	31.7	6.5	0.9522
52	없음	없음	500	64	175	9.7	1,380	0.32	9.8	182	0.81	18.5	4.5	0.9471
53	TEB	2.0당량	500	48	152	21.3	1,589	0.33	6.4	177	1.41	27.4	8.0	0.9534

도 35 내지 36은 Ti-CrOx 촉매 단독 (도 35) 및 Ti-CrOx와 TEB 조촉매 (도 36)로부터 생산된 폴리에틸렌에 대한 분자량 관련 데이터를 예시한다. 수소 부재하의 CrOx 및 Ti-CrOx 시스템 둘다에서 조촉매 없는 경우와 비교하여, TEB 사용시의 유동 지수 감소에서 알 수 있는 바와 같이 중합체 분자량이 증가된다. 촉매 활성은 촉매 시스템 둘다에서 TEB의 사용에 의해 크게 영향받지 않지만, TEB는 분자량 분포를 광범위하게 한다. 추가로, TEB의 사용에 의해 영향받는 분자량 분포의 광범위화는 조촉매로서 DEALE를 사용하는 경우에서와 마찬가지로, 적당한 분자량 솔더만의 성장 (도 36)을 수반하는 것으로 보인다.

본 발명은 일반적으로 조촉매, 특별하게는 알루미늄 알킬 조촉매의 적절한 사용을 통해 분자량, 분자량 분포, 촉매 활성 뿐만 아니라 생성되는 폴리에틸렌의 다른 특성들의 조정을 가능하게 한다. 본원에 대표적으로 논의된 알루미늄 알킬 화합물은 비제한적 예로서만 논의되며; 다른 알루미늄 알킬도 역시 본 발명에 적용가능하고 발명의 일부이다. 마찬가지로, DEALE 이외의 알킬 알루미늄 알콕시드도 역시 본 발명에 적용가능하다. 이에는 디에틸 알루미늄 에톡시드, 디메틸 알루미늄 에톡시드, 디프로필 알루미늄 에톡시드, 디에틸 알루미늄 프로포시드 및 메틸 에틸 알루미늄 에톡시드가 포함되지만, 이에 한정되는 것은 아니다. 조촉매의 적절한 사용을 통해, 이를 특성을 변화시키고 특정 용도에 맞는 생성되는 중합체를 생산할 수 있다. 중요하게는, 본 발명은 더 짧은 반응기 체류 시간에서 작동 능력을 갖게 하는, 고활성의 크롬계 촉매를 이용하여 고분자량 폴리에틸렌을 생산한다. 이로써 크롬계 촉매를 사용하여 높은 반응 온도를 유지하면서 폴리에틸렌 생산을 위한 공간-시간 수율이 개선된다.

유동층 기상 실시예

다음은 본 발명의 유동층 기상 실시예를 제공한다. 14 인치의 공칭 직경을 갖는 유니폴 (UNIPOL)TM 공정 설계의 기상 유동층 중합 반응기를 사용하여 고밀도 에틸렌-헥센 공중합체를 연속 생산하였다. 이 경우에, 순환 기체 송풍기를 기체 재순환 루프에서 순환 기체 열교환기 상류에 위치시켰지만, 열교환기에 유입될 때의 기체 온도를 감소시키기 위해 두 위치를

바꿀 수도 있다. 순환 파이프는 직경이 약 2 인치였으며, 순환 라인 내의 볼 밸브에 의해 그의 유량을 조정하여 유동층에서의 표면 기체 속도를 원하는 정도로 조절하였다. 단량체 및 기체성 성분을 송풍기 앞에, 송풍기 임펠러에 또는 송풍기 뒤에 냉각기 상류에 첨가하였다. 건조 촉매를 반응기 직경의 약 15 내지 50% 위치에서 질소 운반 기류를 이용하여 분배기 판위의 약 0.1 내지 2 m, 가장 바람직하게는 약 0.2 내지 1.2 m 높이에서 1/8 인치 튜브를 통해 분리된 소분취량으로 직접 유동층에 연속적으로 첨가하였다. 중합체 생성물은 필요한 대략의 평균 유동층 높이 또는 중량을 유지하기 위해 배출 분리탱크를 통해 반응기로부터 약 0.2 내지 5 kg의 분취량으로 주기적으로 회수하였다. 질소 중 산소의 희석 스트림 (200 ppmv)이 이용가능하였으며 이를 일부 실험에 이용하여 중합체 분자량 및 분자량 분포를 조정하였다. 알루미늄 알킬이 반응계에 존재하지 않을 경우, 이를 열 교환기 앞의 순환 기체에 첨가하였지만, 유리 TEAL 및 DEALE가 존재하는 경우 이의 첨가 지점은 유동층에 유입되기 전에 순환 라인 또는 열 교환기에서 산소의 일부가 알루미늄 알킬과 반응할 가능성을 피하기 위해 유동층으로 스위칭하였다. 이는 예방책이며 순환 라인에 또는 열교환기 앞에의 이의 첨가를 배제하는 것은 아니다.

각종 세트의 실험을 구별되는 시점에서 수행하였으며, 각 세트는 비교 경우를 포함하였다. 공급스트림내 및 반응기내의 배경 불순물은 시간에 따라 변하였으며, 실험 세트 사이에 반응 온도와 촉매 생산성의 작은 이동을 일으켰다. 비교 경우는 상용 제조 설비에서 제조된 촉매 뿐만 아니라 실험실에서 제조된 촉매를 포함한다. 실험실-제조된 촉매는 더 낮은 반응 온도를 필요로 하며 역시 실험실에서 제조된 실험용 촉매에 대해 비교 경우를 제공하였다.

표 12의 실시예 54 내지 59는 각종 지지체 및 크롬 공급원을 이용한 결과를 나타낸다. 반응기는 모든 실시예에서 시팅 (sheeting) 또는 덩어리 형성없이 잘 작동하였다. 실시예 54 및 55는 비교 촉매에 대한 결과를 나타낸다 (600 °C에서 탈수되고 5 당량의 DEALE로 환원된 955 실리카 상의 실릴크로메이트). 실험용 촉매는 실시예 55와 비교된다. MS3050 지지체 상에 제조된 SC 촉매 (실시예 56)는 상당히 더 높은 촉매 생산성을 가졌으며 고분자량 솔더를 가진 넓은 분자량 분포 중합체를 형성하였다. 실시예 57 및 58에서 이용된 촉매는 825 °C에서 활성화되고 그후에 5 당량의 DEALE로 환원된 955 실리카 상의 CrOx계 촉매이다. 두 경우 모두에서, 더 높은 촉매 생산성이 얻어졌으며 중합체를 제조하는데 더 높은 반응 온도가 필요하였다. 이는 촉매가 본질적으로 더 높은 분자량 중합체를 만들며 짧은 체류 시간 작업에 유용할 것임을 입증한다. 실시예 58에서, 소정 온도에서 중합체 분자량을 저하시키고 중합체 용융 유동비 (MFR) 값 (더 넓은 중합체 분자량 분포의 지표)을 증가시키는 반응기로의 산소 보강 (add-back)이 또한 이용되었다. 실시예 59는 700 °C에서 활성화되고 이어서 5 당량의 DEALE로 환원된 PQ CrOx 촉매 (MS3050 상의 CrOx)에 대한 결과를 나타낸다. 여기서 다시 더 높은 촉매 생산성이 얻어지며 중합체를 제조하는데 더 높은 반응 온도가 필요하다.

요약하면, 이러한 기상 결과는 초기 실시예에서 발견된 관찰 결과를 뒷받침한다. 더 높은 촉매 생산성 및 더 높은 분자량 중합체는 실릴크로메이트 촉매 생산을 위한 다른 지지체를 이용하여 얻어질 수 있다. 환원된 CrOx 촉매의 이용은 또한 동일한 개선을 제공할 수 있다. 모든 경우에, 바람직한 고분자량 솔더를 가진 광범위한 분자량의 중합체가 얻어진다.

[표 12]
촉매내 DEALE에 의한 기상 조건 및 결과: 실리카 지지체 변화됨

실시예	54	55	56	57	58	59
비교예	비교예	비교예				
Cr 공급원	실릴 크로메이트	실릴 크로메이트	실릴 크로메이트	산화크롬	산화크롬	산화크롬
Cr 부하, 중량%	0.24	0.24	0.50	0.50	0.50	0.50
DEALE/Cr 몰비	5	5	5	5	5	5
실리카 지지체	955	955	MS3050	955	955	MS35100
공급처	상용	파일롯설비	파일롯설비			
온도, °C	96.5	88.0	92.1	103.9	99.9	104.9
총 압력, kPa	2501	2492	2501	2494	2493	2490
에틸렌 압력, kPa	1524	1510	1517	1510	1510	1517
H ₂ /C ₂ 몰비	0.0097	0.0103	0.0106	0.0103	0.0204	0.0106
헬센/C ₂ 몰비	0.0049	0.0100	0.0079	0.0050	0.0065	0.0031
산소 첨가, ppmv	없음	없음	없음	없음	0.10	0.251
표면 기체 속도, m/초	0.530	0.530	0.530	0.589	0.607	0.527
총 중량, kg	83.9	83.9	71.7	79.4	79.4	69.9
총 높이, m	2.18	2.02	2.60	2.08	2.09	3.48

생산 속도, kg/시간	16.3	16.3	11.3	14.1	12.7	15.0
평균 체류 시간, 시간	5.2	5.1	6.3	5.7	6.0	4.6
공간-시간 수율, kg/시간/m ³	83	91	50	75	70	50
촉매 생산성, kg/kg	4965	4035	7217	6554	5748	6375
유동화 벌크밀도, kg/m ³	325	351	232	322	320	170
침강 벌크밀도, kg/m ³	487	527	352	492	508	311
수지 APS, mm	0.716	0.734	1.11	0.777	0.777	0.919
용융 지수 (I_2), dg/분	0.10	0.08	0.10	0.12	0.09	0.05
유동 지수 (I_5), dg/분	0.49	0.47	0.60	0.60	0.49	0.44
유동 지수 (I_{21}), dg/분	10.5	12.8	13.6	12.3	12.1	4.16
MFR (I_{21}/I_5)	21.2	27.2	22.5	20.6	24.7	9.4
MFR (I_{21}/I_2)	107	155	131	99	138	90.9
밀도, g/cm ³	0.9472	0.9481	0.9482	0.9479	0.9483	0.9485
M_n	10214	-	8374	10283	11140	14958
M_w	256077	-	291804	187522	206907	304972
M_z	1734620	-	2100445	1213861	1302183	1779473
M_{z+1}	3284606	-	3626163	2681581	2673316	3271683
M_v	175935	-	190696	134078	146591	216325
PDI (M_w/M_n)	25.07	-	34.85	18.24	18.57	20.39
PDI (M_z/M_w)	6.77	-	7.20	6.47	6.29	5.83
CHMS (%>500K)	11.76	-	13.29	8.62	9.93	14.28
CLMS (%<1K)	1.76	-	2.24	1.95	1.44	0.98

표 13의 실시예 60 내지 64는 표 12의 것과 유사한 반응기에서 진행되었다. 실시예 60은 비교예이다. 실시예 61 내지 64는 표준 실릴크로메이트 촉매 (600 °C에서 탈수되고 5 당량의 DEALE로 환원된 955 실리카 상에서 제조된 실릴크로메이트)로의 TEAL 첨가 효과를 나타낸다. 표 13에서, 그 결과는 생산성, 수지 입자 특징, 증가된 반응 온도 및 MFR을 기준으로 실릴크로메이트 촉매의 기상 유동층 중합에 첨가된 TEAL의 최적량을 나타낸다. 특정 촉매 및 반응 조건에 대해, 최적량은 0.5 내지 3 TEAL/Cr 범위, 더욱 바람직하게는 1 내지 2 TEAL/Cr 범위였다. 이러한 세트의 실험에서 촉매는 동일하였다. 생산성 값은 촉매 첨가 속도 및 나머지 물질의 수지 생산 속도를 기준으로 하였다. 수지에 남아있는 크롬은 생산성 경향과 유사하다. TEAL/Cr 첨가 몰비는 TEAL 공급 속도 및 X-선 방법에 의한 수지 중의 Cr의 측정치를 기준으로 하였다. TEAL은 촉매 주입 퓨브와 유사하게 설정되지만 질소 스위프 (sweep) 없는 1/8 인치 퓨브를 이용하여 유동층에 첨가되었다. TEAL은 정제된 이소펜탄 중의 회석 용액으로써 제공되었으며, 그것의 제조 용기는 존재하는 소량의 TEAL을 소비할 용기 내의 물과 같은 반응성 불순물의 가능성을 줄이기 위해 충전 전에 TEAL에 미리 노출되었다. 반응기는 TEAL이 첨가된 시간 동안 시트, 칩 또는 덩어리 형성없이 잘 작동하였다. 고저항-고용량 전자 프로브에 의해 측정된 총내의 정적 전압은 TEAL이 존재하였을 때 감소된 수준을 나타내었다 - 정적 전압은 중성이지만 보다 좁은 벤드로 남아있다. 유동층 위의 판 위와 층 위의 프리보드의 다양한 거리에 위치된 벽 표면 열전대는 TEAL이 없는 경우에 대해 탁월하였으며 TEAL의 존재하에 층 평균 코어 온도쪽으로 약 1 내지 2 °C 더 가까운 (아래로부터) 이동 및 적은 요동을 나타내 더욱 우수한 것으로 보였다.

요약하면, 조촉매 (TEAL)의 첨가 결과 촉매 활성이 더 높아지며 반응기를 더 고온에서 진행하도록 하여 동일한 중합체 분자량을 얻게 된다. 이들 모든 실시예에서 중합체 분자량 분포는 변화되지 않고 유지된다.

[표 13]
촉매내 DEALE에 의한 기상 조건 및 결과; TEAL/Cr 비 변화됨

실시예	60	61	62	63	64
비교예					

Cr 공급원	실릴 크로메이트	실릴 크로메이트	실릴 크로메이트	실릴 크로메이트	실릴 크로메이트
Cr 부하, 총량%	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24
DEALE/Cr 몰비	5	5	5	5	5
실리카 지지체	955	955	955	955	955
공급처	상용	상용	상용	상용	상용
반응기에 첨가된 TEAL, TEAL/Cr 몰비	없음	0.91	2.22	3.22	4.85
온도, °C	98.0	102.5	102.5	102.5	100.5
총 압력, kPa	2491	2492	2490	2492	2491
에틸렌 압력, kPa	1510	1510	1510	1510	1510
H ₂ /C ₂ 몰비	0.010	0.010	0.010	0.010	0.099
헥센/C ₂ 몰비	0.00433	0.00353	0.00330	0.00331	0.00360
산소 첨가, ppmv	없음	없음	없음	없음	없음
표면 기체 속도, m/초	0.555	0.561	0.555	0.564	0.564
총 중량, kg	88.9	87.5	87.5	87.5	87.1
총 높이, m	3.04	2.94	3.05	3.12	3.21
생산 속도, kg/시간	19.1	18.0	17.4	16.6	17.2
평균 제류 시간, 시간	4.7	4.9	5.0	5.3	5.1
공간-시간 수율, kg/시간/m ³	70	69	64	59	61
촉매 생산성, kg/kg	5041	6666	6452	6150	5308
유동화 벌크 밀도, kg/m ³	328	333	320	315	304
침강 벌크 밀도, kg/m ³	483	485	466	464	447
수지 APS, mm	0.752	0.790	0.780	0.765	0.681
수지 미분<120메쉬, 총량%	1.31	1.28	0.39	0.65	0.82
용융 지수 (I_2), dg/분	0.096	0.098	0.098	0.090	0.087
유동 지수 (I_5), dg/분	0.470	0.474	0.472	0.459	0.450
유동 지수 (I_{21}), dg/분	9.79	9.75	9.91	9.81	10.2
MFR (I_{21}/I_5)	20.7	20.5	21.1	21.3	22.7
MFR (I_{21}/I_2)	102	100	101	108	116
밀도, g/cm ³	0.9480	0.9481	0.9474	0.9474	0.9472
중합체내 Cr, ppmw	0.44	0.35	0.38	0.41	0.53
M _n	12460	13519	11758	9685	11647
M _w	279637	265684	276778	263471	253762
M _z	1875317	1598806	1826871	1722578	1731498
M _{z+1}	3543254	3109360	3432220	3224517	3436515
M _v	193220	188165	190700	182352	174394
PDI (M _w /M _n)	22.4	19.65	23.54	27.2	21.79
PDI (M _z /M _w)	6.71	6.02	6.60	6.54	6.82
CHMS (%>500K)	12.63	12.82	13.01	12.24	11.98
CLMS (%<1K)	1.31	1.12	1.34	2.48	1.27

실시예 65 내지 73(표 14에 요약됨) 및 실시예 74(아래 본문에 논의됨)의 실험을 이전 실험에 사용된 것과 유사한 기상 중합 반응기에서 수행하였다. 실시예 65 내지 71은 높고 낮은 공간-시간 수율에서 두 DEALE/Cr 촉매 농도(5 당량 DEALE/Cr 및 1.5 DEALE/Cr)로 제조된 촉매를 사용하여 바람직한 범위의 TEAL 조촉매 첨가 효과를 시험하였다. TEAL은 연구된 각 STY에서 촉매 생산성을 약 35% 증가시켰으며, 또한 각 공간-시간 수율에서 반응 온도를 약 3 내지 5 °C 증가시켰다. TEAL은 TEAL 없는 더 낮은 공간-시간 수율의 것과 동등한 또는 그보다 큰 촉매 생산성으로 더 높은 공간-시간 수율에서의 작동을 가능하게 하였다. TEAL 없는 경우와 비교시 TEAL 존재하에 더 높은 공간-시간 수율에서 작동될

때 수지 입자 크기가 증가되고 미분이 감소되었다. 공간-시간 수율이 증가함에 따라 MFR이 증가하였다. 낮고 높은 DEALE 촉매의 성능은 TEAL 존재하에 유사하였지만, TEAL이 없는 경우에는 상이하였다. 알 수 있는 바와 같이, 촉매 생산성 및 필요한 반응기 온도는 조촉매 부재하의 (실시예 67 및 70) 높은 공간-시간 수율 (낮은 체류 시간)에서 부적절하다. 이들 기상 결과는 실릴크로메이트 촉매와 조촉매를 함께 사용한 이전의 실시예를 뒷받침해준다.

실시예 72는 조촉매의 첨가와 함께 산소 보강법의 이용을 나타낸다. 중합체 유동 지수는 반응기로의 산소 첨가시에 증가되었다. 산소는 중합체 분자량 및 분자량 분포를 조절하기 위해 첨가될 수 있다.

실시예 73에서는 더욱 고부하된 산화크롬 촉매 (825 °C에서 활성화된 955 실리카 상의 0.5 중량% Cr)를 이용하여 TEAL 대신 DEALE를 반응기에 첨가하여 TEAL 존재 또는 부재하의 표준 실릴크로메이트 작동에 비해 증가된 촉매 생산성 및 증가된 반응 온도를 얻었다.

실시예 74: 유동층에서 낮은 DEALE/Cr 비의 실릴크로메이트 촉매 (1.5:1 DEALE/Cr)를 사용하여 진행되는 중합 반응에 TEAL을 첨가한 결과 수지 배출구를 차단하여 반응기 운전정지를 일으키는 중합체 시트 및 응집물이 형성되었다.

반응기는 실시예 65 내지 72의 경우 잘 작동하였다. TEAL은 5:1 DEALE/Cr 실릴크로메이트 촉매를 사용하여 성공적으로 TEAL 없는 시스템에 도입되었다. 1.5:1 DEALE/Cr 촉매에 의한 TEAL 실시예는 유동층 반응기에 이미 존재하는 TEAL로 5:1 촉매에서 1.5:1 촉매로 변화시킴으로써 성공적으로 수행되었다. 특히 더 낮은 DEALE/Cr 촉매의 경우 충분량의 TEAL을 이미 함유하는 층에 촉매 첨가를 시작하는 것이 바람직하다.

TEAL 및 DEALE를 미리 계산된 속도로 반응기에 첨가하였으며 그후에 실험이 종결되었을 때 Al/Cr 비를 계산하였다. 촉매 첨가 속도를 기준으로 일정한 Al/Cr 비로 조절하거나, 또는 TEAL 또는 DEALE의 대략의 일정 공급 속도를 특정하는 것이 가능하다. 그의 농도를 일부 특정된 수준, 바람직하게는 반응성 시약을 최소로 사용하여 목적하는 결과를 얻는 것으로 조절하기 위해 그의 공급 속도를 수지 생산 속도에 비례시킬 수도 있다.

[표 14a]
촉매내 DEALE에 의한 기상 조건 및 결과; DEALE/Cr 비 변화됨

실시예	65	66	67	68
비교예	비교예	비교예	비교예	비교예
Cr 공급원	실릴 크로메이트	실릴 크로메이트	실릴 크로메이트	실릴 크로메이트
Cr 부하, 중량%	0.24	0.24	0.24	0.24
DEALE/Cr 몰비	5	5	5	5
실리카 지지체	955	955	955	955
공급처	상용	상용	상용	상용
반응기에 첨가된 TEAL, TEAL/Cr 몰비	없음	0.91	없음	1.07
온도, °C	98.0	102.5	92.7	99.0
총 압력, kPa	2491	2492	2489	2488
에틸렌 압력, kPa	1510	1510	1441	1510
H ₂ /C ₂ 몰비	0.010	0.010	0.0544	0.0101
헥센/C ₂ 몰비	0.00433	0.00353	0.0065	0.0036
산소 첨가, ppmv	없음	없음	없음	없음
표면 기체 속도, m/초	0.555	0.561	0.552	0.567
총 중량, kg	88.9	87.5	90.3	89.4
총 높이, m	3.04	2.94	2.97	2.92
생산 속도, kg/시간	19.1	18.0	34.0	33.7
평균 체류 시간, 시간	4.7	4.9	2.7	2.7
공간-시간 수율, kg/시간/m ³	70	69	128	130
촉매 생산성, kg/kg	5041	6666	2786	3618
유동화 벌크 밀도, kg/m ³	328	333	343	346
침강 벌크 밀도, kg/m ³	483	485	523	511
수지 APS, mm	0.752	0.790	0.655	0.752

수지 미분<120매쉬, 중량%	1.31	1.28	1.33	0.90
용융 지수 (I_2), dg/분	0.096	0.098	0.083	0.081
유동 지수 (I_5), dg/분	0.470	0.474	0.438	0.441
유동 지수 (I_{21}), dg/분	9.79	9.75	10.4	10.1
MFR (I_{21}/I_5)	20.7	20.5	23.5	23.0
MFR (I_{21}/I_2)	102	100	125	126
밀도, g/cm ³	0.9480	0.9481	0.9471	0.948
중합체내 Cr, ppmw	0.44	0.35	0.80	0.59
M_n	12460	13519	8229	10657
M_w	279637	265684	271033	230657
M_z	1875317	1598806	1888749	1607038
M_{z+1}	3543254	3109360	3520335	3596324
M_v	193220	188165	183560	160356
PDI (M_w/M_n)	22.4	19.65	32.94	21.64
PDI (M_z/M_w)	6.71	6.02	6.97	6.97
CHMS (%>500K)	12.63	12.82	12.45	10.95
CLMS (%<1K)	1.31	1.12	2.68	1.57

[표 14b]

실시예	69	70	71	72	73
		비교예			
Cr 공급원	실릴 크로메이트	실릴 크로메이트	실릴 크로메이트	실릴 크로메이트	산화 크롬
Cr 부하, 중량%	0.24	0.24	0.24	0.24	0.50
DEALE/Cr 촉매 몰비	1.5	1.5	1.5	5	0
실리카 지지체	955	955	955	955	955
공급처	상용	상용	상용	상용	상용
반응기에 첨가된 TEAL, TEAL/Cr 몰비	2.47	없음	0.83	1.60	4.7AI/Cr로 DEALE
온도, °C	102.0	96.7	100.0	102.0	104.5
총 압력, kPa	2491	2488	2488	2489	2491
에틸렌 압력, kPa	1510	1503	1510	1510	1517
H ₂ /C ₂ 몰비	0.010	0.010	0.0101	0.010	0.0098
헥센/C ₂ 몰비	0.0037	0.0042	0.0036	0.0037	0.0034
산소 첨가, ppmv	없음	없음	없음	0.120	없음
표면 기체 속도, m/초	0.570	0.564	0.573	0.570	0.564
총 중량, kg	88.5	90.3	88.9	87.5	84.8
총 높이, m	3.22	3.00	2.92	3.42	2.84
생산 속도, kg/시간	19.3	32.8	34.7	18.9	14.9
평균 체류 시간, 시간	4.6	2.7	2.6	4.6	5.7
공간-시간 수율, kg/시간/m ³	67	123	133	62	59
총매 생산성, kg/kg	6640	2564	3871	4926	17500
유동화 벌크 밀도, kg/m ³	309	338	343	288	335
침강 벌크 밀도, kg/m ³	476	508	498	461	418
수지 APS, mm	0.770	0.617	0.757	0.665	1.22
수지 미분<120매쉬, 중량%	0.73	1.62	0.64	1.14	0.56

용융 지수 (I_2), dg/분	0.082	0.085	0.088	0.101	0.067
유동 지수 (I_5), dg/분	0.429	0.43	0.46	0.503	0.39
유동 지수 (I_{21}), dg/분	8.83	9.60	10.3	10.5	9.60
MFR (I_{21}/I_5)	20.6	22.0	22.4	21.0	24.8
MFR (I_{21}/I_2)	104	110	115	103	143.1
밀도, g/cm ³	0.9469	0.9478	0.9473	0.9481	0.9463
종합체내 Cr, ppmW	-	-	-	-	-
M_n	11571	11696	14938	9281	24787
M_w	254022	256144	232504	218079	235551
M_z	1560945	1450341	1326253	1364031	1350517
M_{z+1}	2925600	2717358	2562773	2544778	3047628
M_v	178701	182668	167657	152554	175124
PDI (M_w/M_n)	21.95	21.9	15.56	23.5	9.5
PDI (M_z/M_w)	6.14	5.66	5.70	6.25	5.73
CHMS (%>500K)	12.14	12.74	11.25	10.47	10.9
CLMS (%<1K)	1.63	1.43	0.75	2.25	0.08

본 발명 및 그의 이점이 상세히 설명되었지만, 첨부된 청구의 범위에 의해 정의되는 본 발명의 취지 및 범위에서 벗어나지 않고 각종 변화, 치환 및 변경이 이루어질 수 있음을 이해하여야 한다. 또한, 본 출원의 범위는 명세서에 기재된 특별한 실시태양에 제한하기 위한 것이 아니다. 당분야의 숙련자가 본 발명의 개시로부터 쉽게 인식하는 바와 같이, 본원에 기재된 상응하는 실시태양과 실질적으로 동일한 기능을 수행하거나 실질적으로 동일한 결과를 나타내는 기존의 또는 후에 개발될 공정, 기계, 제조, 물질 조성, 수단, 방법 또는 단계가 본 발명에 따라서 이용될 수 있다. 따라서, 첨부된 청구의 범위는 그의 범위내에 이러한 공정, 기계, 제조, 물질 조성, 수단, 방법 또는 단계를 포함하도록 의도된다.

도면의 간단한 설명

본 발명의 더욱 완전한 이해를 위해, 이제 첨부 도면과 함께 다음 설명을 참고로 한다.

도 1은 실리카-상-산화크롬 ("필립스") 촉매의 가능한 구조이다.

도 2는 실리카-상-실릴크로메이트 촉매의 가능한 구조이다.

도 3은 MS35100 산화크롬 촉매; (a) DEALE 없음; (b) 동일계내 DEALE; (c) 촉매에 첨가된 DEALE로 생산된 폴리에틸렌의 분자량 플롯이다.

도 4는 MS35100 산화크롬 촉매 경우의 에틸렌 유동 대 시간의 플롯이다.

도 5는 957HS 산화크롬 촉매; (a) DEALE 없음; (b) 동일계내 DEALE; (c) 촉매에 첨가된 DEALE로 생산된 폴리에틸렌의 분자량 플롯이다.

도 6은 957HS 산화크롬 촉매 경우의 에틸렌 유동 대 시간의 플롯이다.

도 7은 EP352 산화크롬 촉매; (a) 동일계내 DEALE; (b) 촉매에 첨가된 DEALE로 생산된 폴리에틸렌의 분자량 플롯이다.

도 8은 EP352 산화크롬 촉매 경우의 에틸렌 유동 대 시간의 플롯이다.

도 9는 DEALE가 동일계내 첨가된 MS3050 상의 실릴크로메이트로 생산된 폴리에틸렌의 분자량 플롯이다.

도 10은 MS3050 실리카 상의 실릴크로메이트에 대한 에틸렌 유동 대 시간의 플롯이다.

도 11은 955 실리카 상의 실릴크로메이트; (a) DEALE 없음; (b) 촉매내 5 당량 DEALE/당량 Cr; (c) 촉매내 10 당량 DEALE/당량 Cr로 생산된 폴리에틸렌의 분자량 플롯이다.

도 12는 955 실리카 상의 실릴크로메이트에 대한 에틸렌 유동 대 시간의 플롯이다.

도 13은 5 당량 DEALE/당량 Cr을 갖는 실릴크로메이트 촉매 경우의 각종 조촉매에 대한 활성 대 조촉매 당량 (Al/Cr)의 플롯이다.

도 14는 5 당량 DEALE/당량 Cr을 갖는 실릴크로메이트 촉매 경우의 각종 조촉매에 대한 유동 지수 대 조촉매 당량 (Al/Cr)의 플롯이다.

도 15는 조촉매 없이; 또한 TEAL 존재하에 5 당량 DEALE/당량 Cr을 갖는 실릴크로메이트 촉매 경우의 활성 대 시간의 플롯이다.

도 16은 조촉매 없이; 또한 TIBA 존재하에 5 당량 DEALE/당량 Cr을 갖는 실릴크로메이트 촉매 경우의 활성 대 시간의 플롯이다.

도 17은 조촉매 없이; 또한 TNHAL 존재하에 5 당량 DEALE/당량 Cr을 갖는 실릴크로메이트 촉매 경우의 활성 대 시간의 플롯이다.

도 18은 조촉매 없이 폴리에틸렌을 생산하는 5 당량 DEALE/당량 Cr을 갖는 실릴크로메이트 촉매 경우의 분자량 플롯이다.

도 19는 TIBA 존재하에 폴리에틸렌을 생산하는 5 당량 DEALE/당량 Cr을 갖는 실릴크로메이트 촉매 경우의 분자량 플롯이다.

도 20은 TNHAL 존재하에 폴리에틸렌을 생산하는 5 당량 DEALE/당량 Cr을 갖는 실릴크로메이트 촉매 경우의 분자량 플롯이다.

도 22는 조촉매 없이; 또한 TEAL 존재하에 1.5 당량 DEALE/당량 Cr을 갖는 실릴크로메이트 촉매 경우의 활성 대 시간의 플롯이다.

도 23은 조촉매 없이; 또한 TNHAL 존재하에 1.5 당량 DEALE/당량 Cr을 갖는 실릴크로메이트 촉매 경우의 활성 대 시간의 플롯이다.

도 24는 조촉매 없이; 또한 TIBA 존재하에 1.5 당량 DEALE/당량 Cr을 갖는 실릴크로메이트 촉매 경우의 활성 대 시간의 플롯이다.

도 25는 조촉매 없이 폴리에틸렌을 생산하는 1.5 당량 DEALE/당량 Cr을 갖는 실릴크로메이트 촉매 경우의 분자량 플롯이다.

도 26은 TIBA 존재하에 폴리에틸렌을 생산하는 1.5 당량 DEALE/당량 Cr을 갖는 실릴크로메이트 촉매 경우의 분자량 플롯이다.

도 27은 TEAL 존재하에 폴리에틸렌을 생산하는 1.5 당량 DEALE/당량 Cr을 갖는 실릴크로메이트 촉매 경우의 분자량 플롯이다.

도 28은 TNHAL 존재하에 폴리에틸렌을 생산하는 1.5 당량 DEALE/당량 Cr을 갖는 실릴크로메이트 촉매 경우의 분자량 플롯이다.

도 29는 5 당량 DEALE/당량 Cr을 갖는 957HS 산화크롬-TTIP 촉매 경우의 각종 조촉매에 대한 활성 대 조촉매 당량 (Al/Cr)의 플롯이다.

도 30은 1.5 당량 DEALE/당량 Cr을 갖는 957HS 산화크롬-TTIP 촉매 경우의 각종 조촉매에 대한 유동 지수 대 조촉매 당량 (Al/Cr)의 플롯이다.

도 31은 조촉매 없이 폴리에틸렌을 생산하는 957HS 산화크롬-TTIP 촉매 경우의 분자량 플롯이다.

도 32는 TIBA 존재하에 폴리에틸렌을 생산하는 957HS 산화크롬-TTIP 촉매 경우의 분자량 플롯이다.

도 33은 TEAL 존재하에 폴리에틸렌을 생산하는 957HS 산화크롬-TTIP 촉매 경우의 분자량 플롯이다.

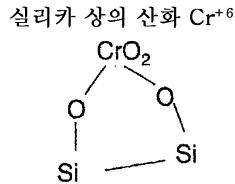
도 34는 TNHAL 존재하에 폴리에틸렌을 생산하는 957HS 산화크롬-TTIP 촉매 경우의 분자량 플롯이다.

도 35는 조촉매 없이 폴리에틸렌을 생산하는 957HS 산화크롬-TTIP 촉매 경우의 분자량 플롯이다.

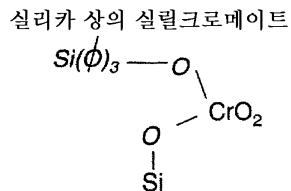
도 36은 TEB 존재하에 폴리에틸렌을 생산하는 957HS 산화크롬-TTIP 촉매 경우의 분자량 플롯이다.

도면

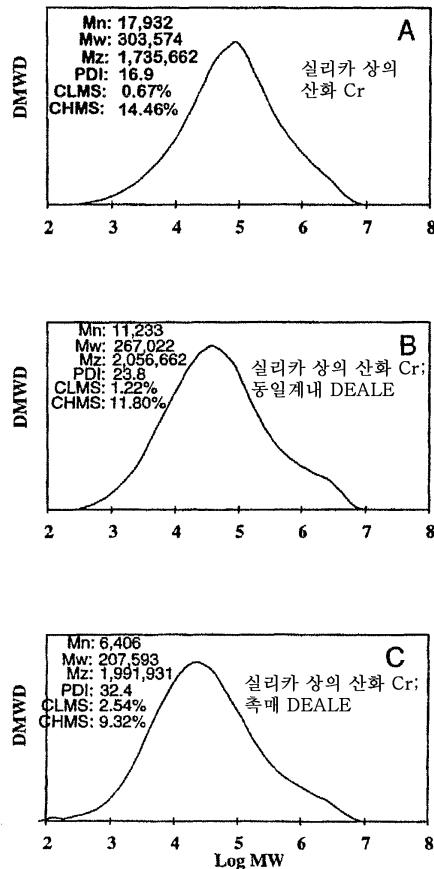
도면1



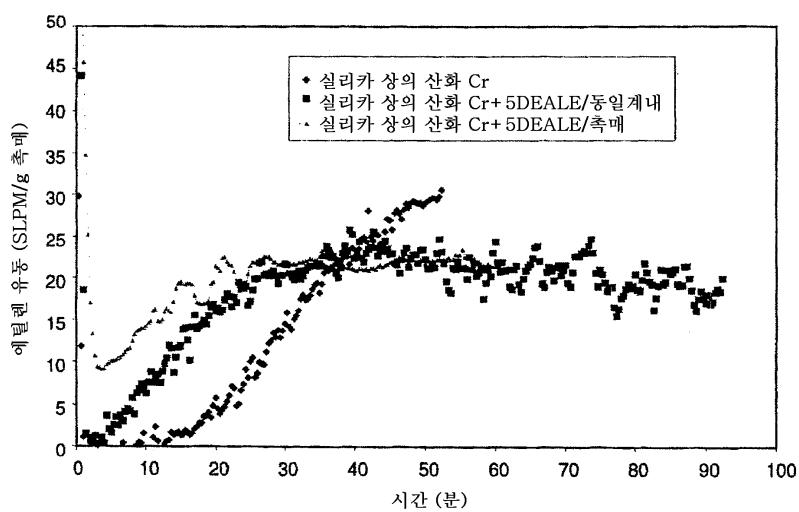
도면2



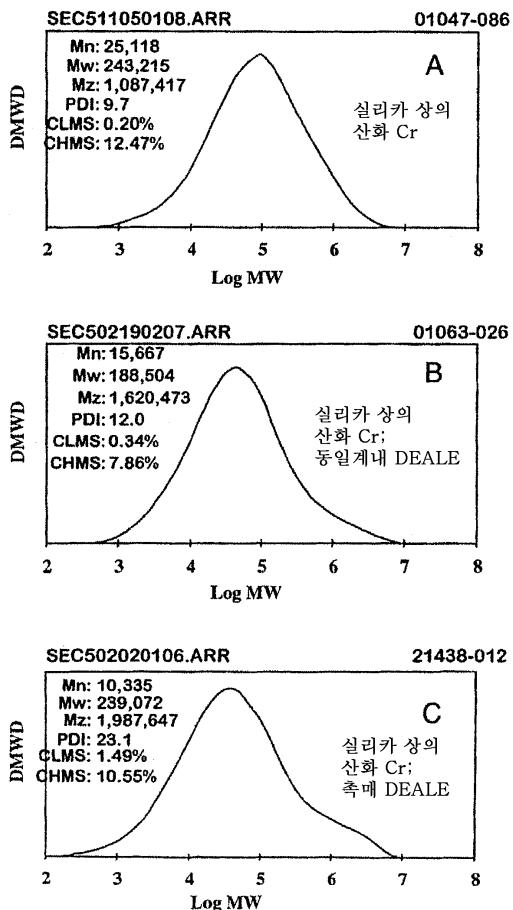
도면3



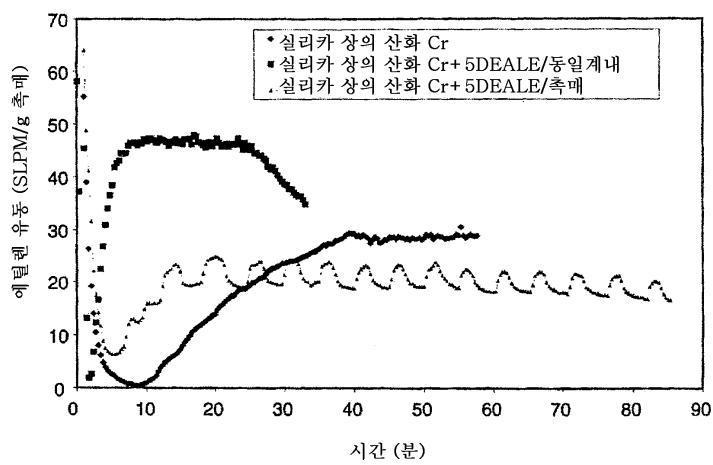
도면4



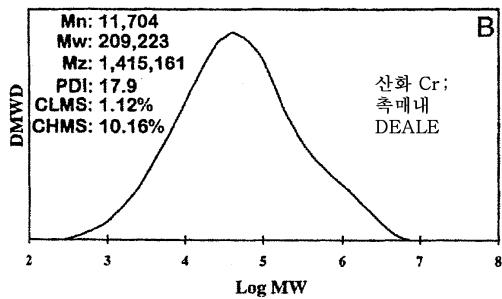
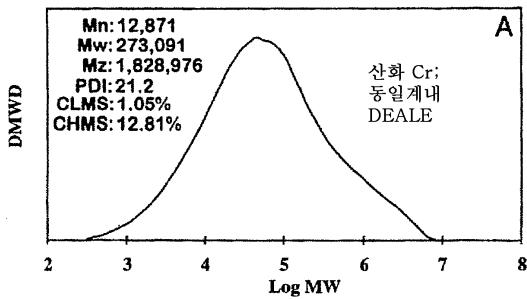
도면5



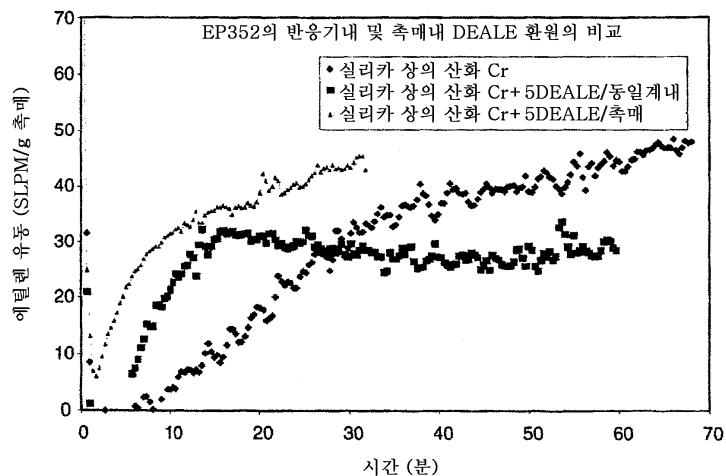
도면6



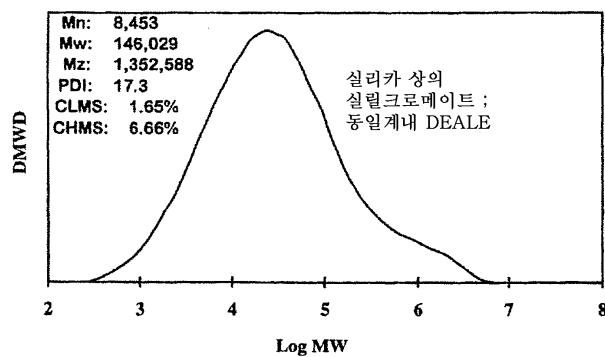
도면7



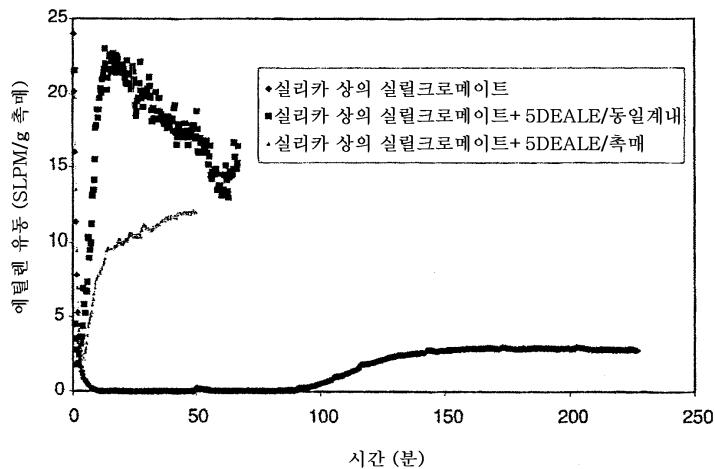
도면8



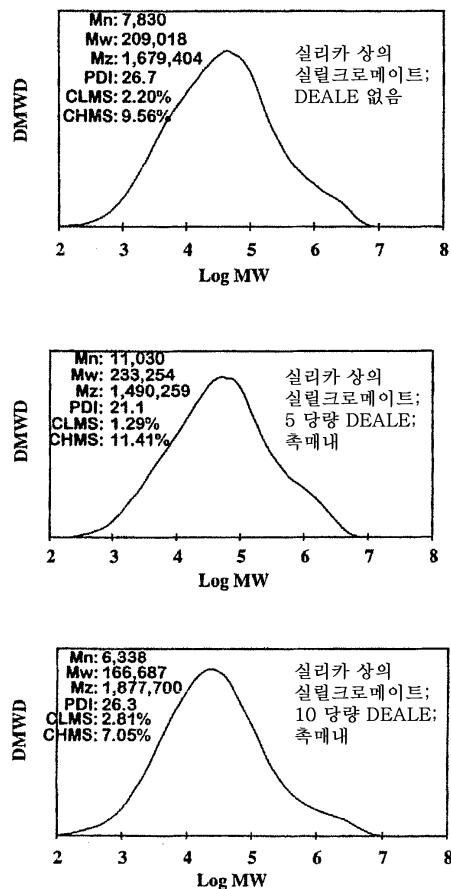
도면9



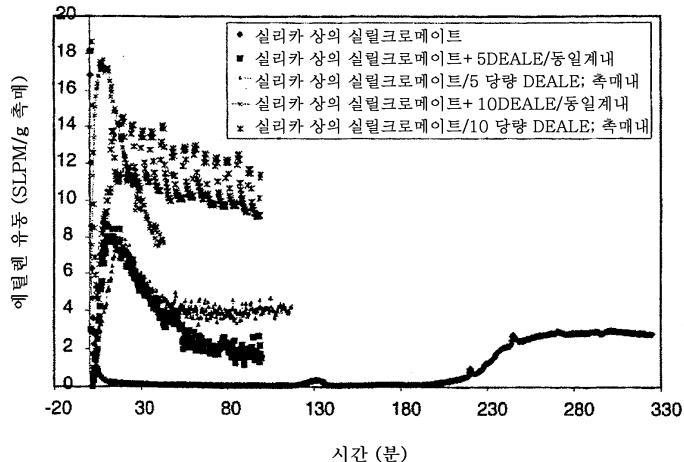
도면10



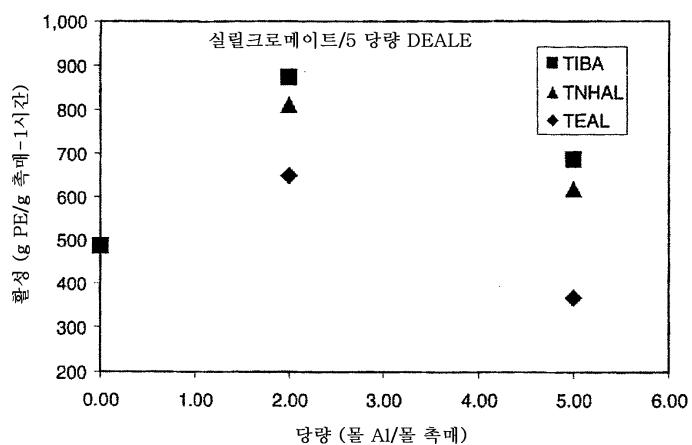
도면11



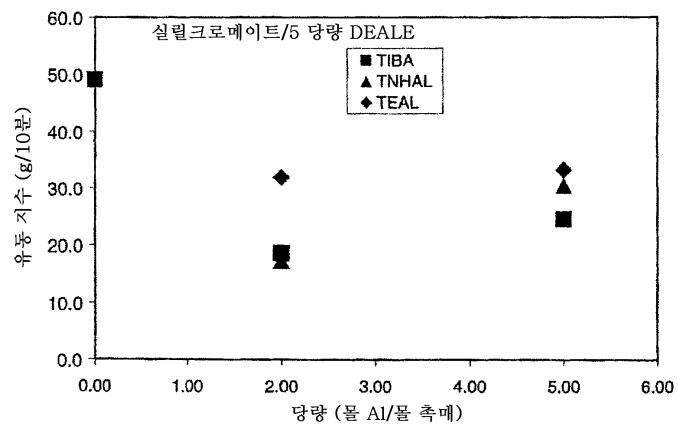
도면12



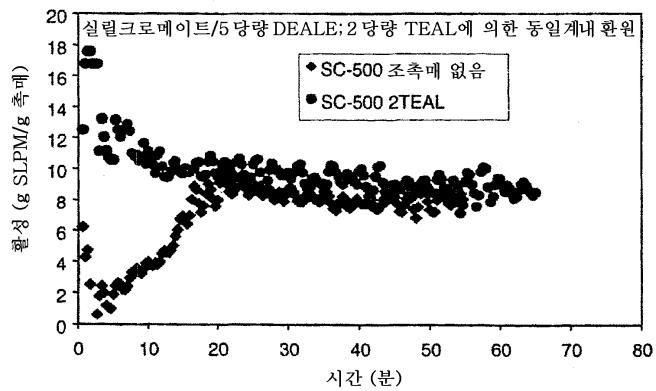
도면13



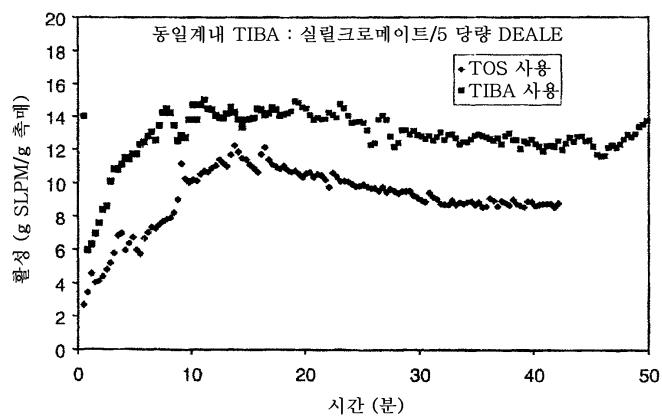
도면14



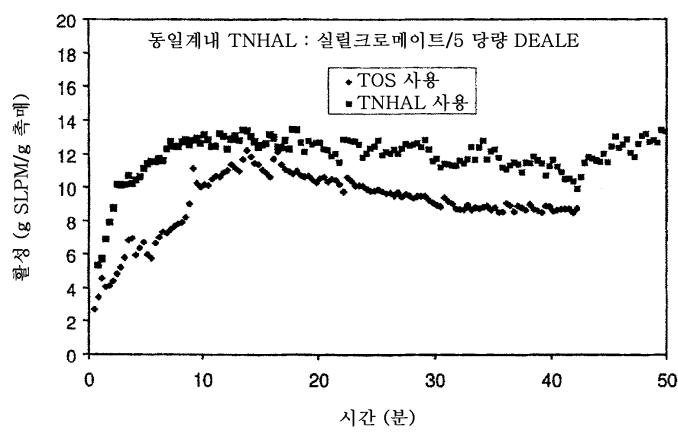
도면15



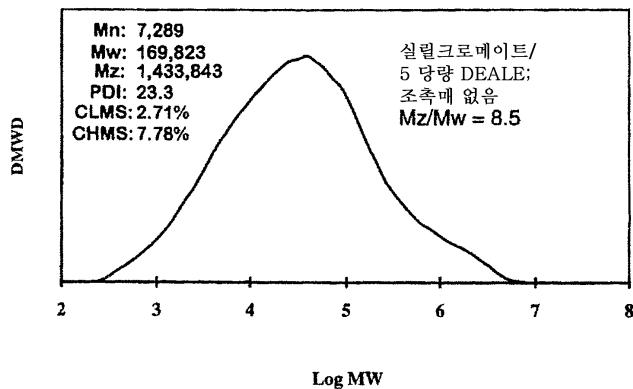
도면16



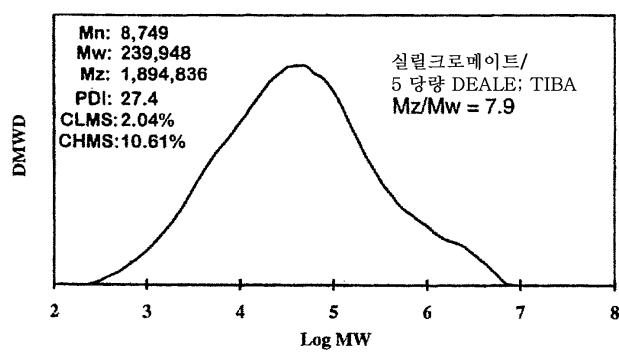
도면17



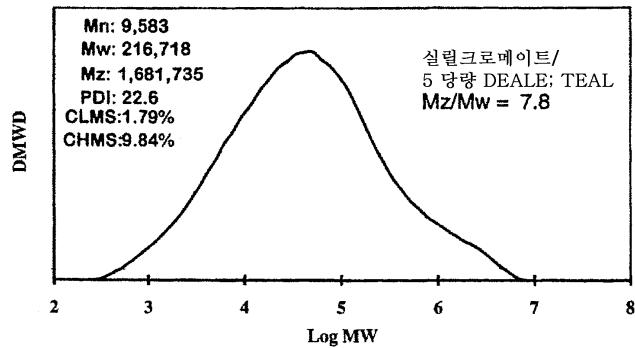
도면18



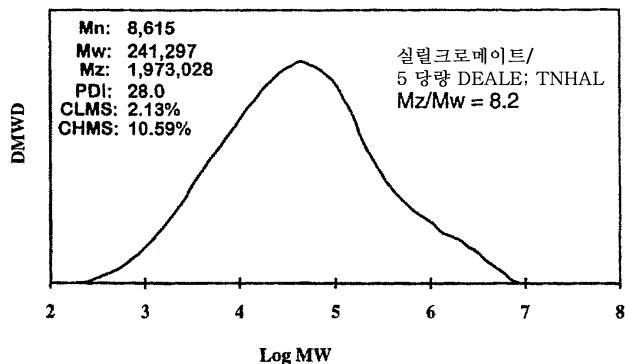
도면19



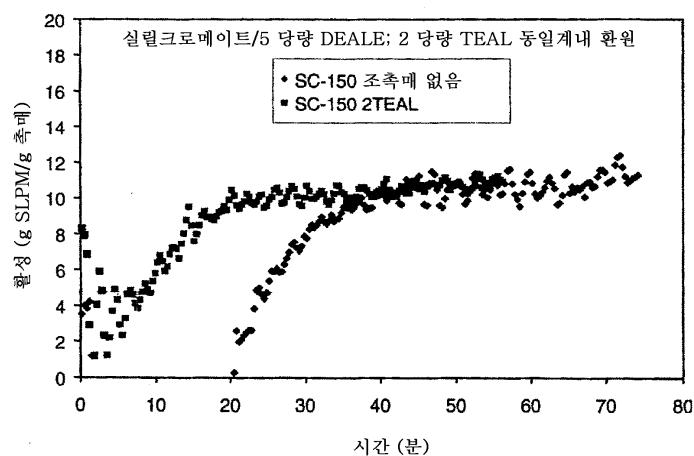
도면20



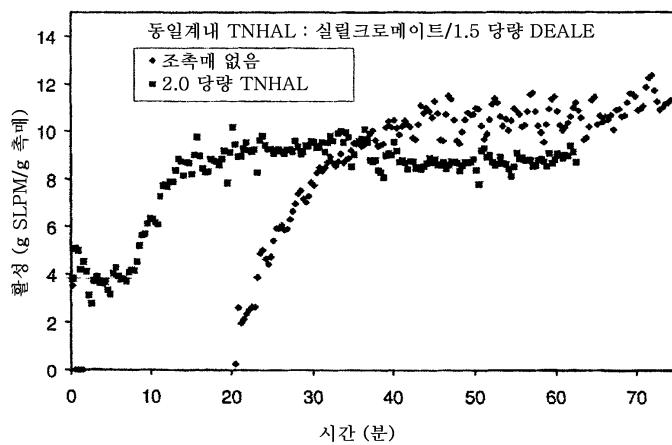
도면21



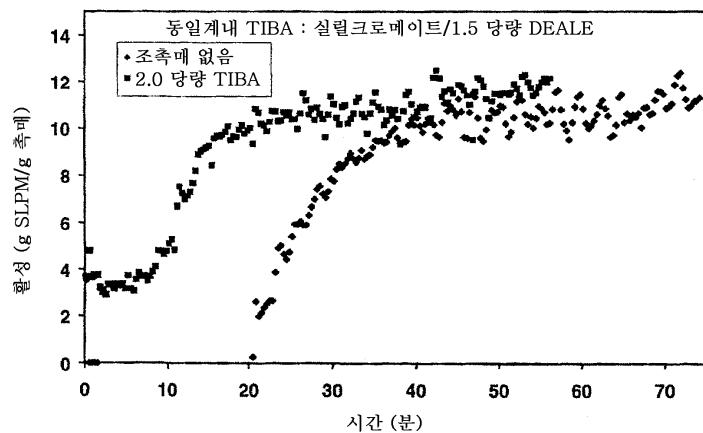
도면22



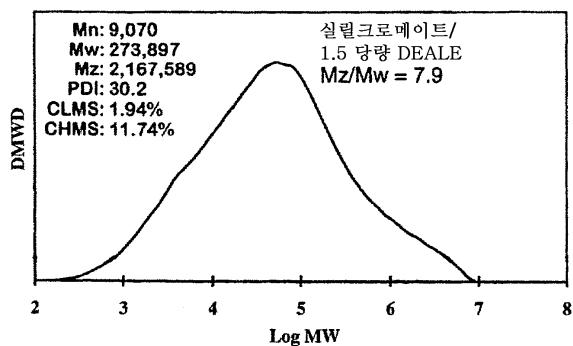
도면23



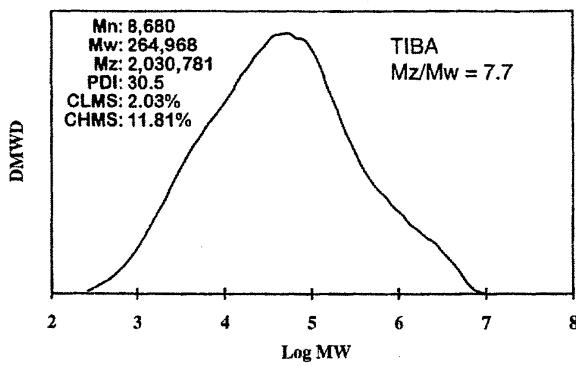
도면24



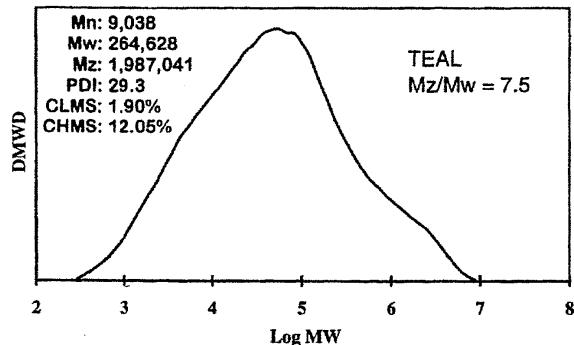
도면25



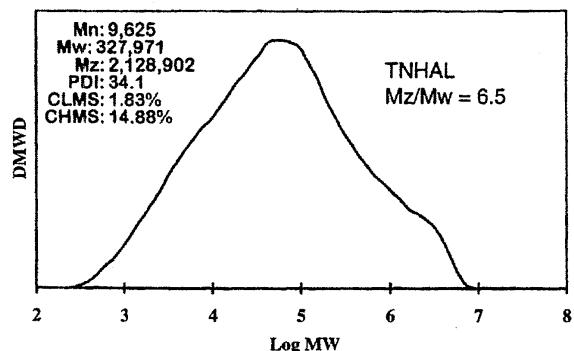
도면26



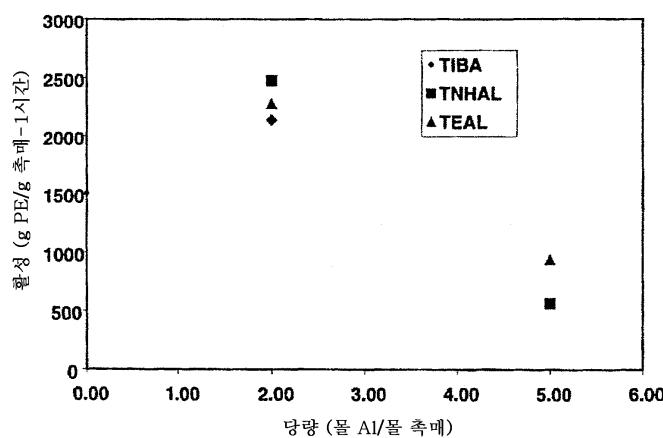
도면27



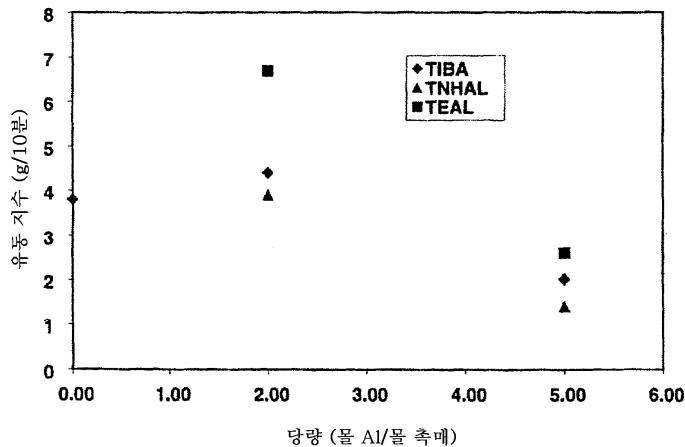
도면28



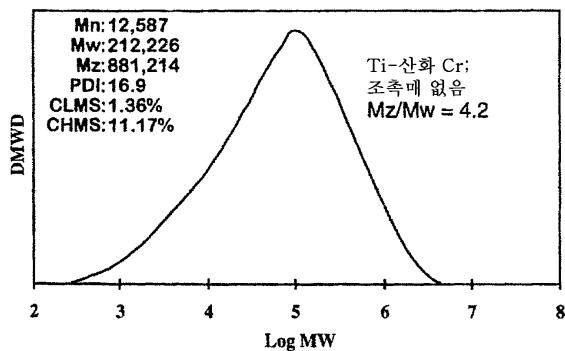
도면29



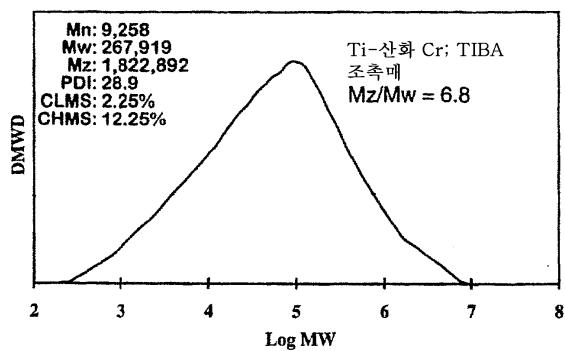
도면30



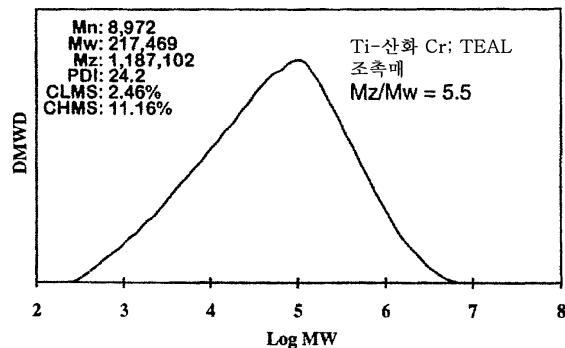
도면31



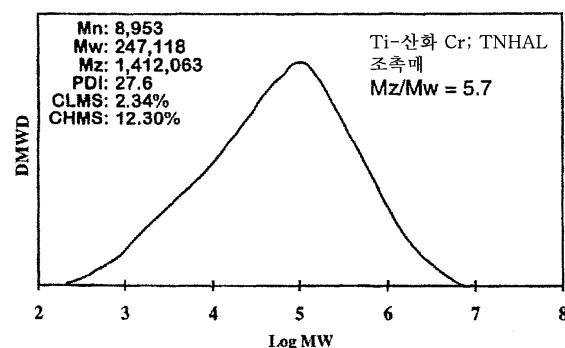
도면32



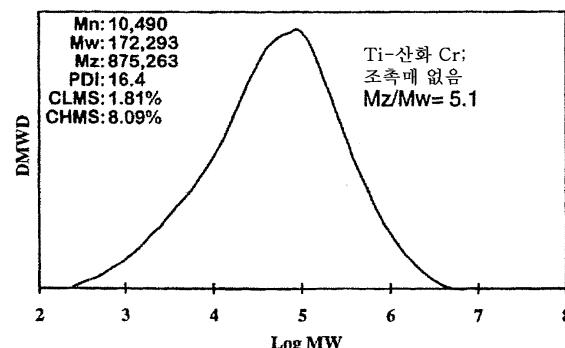
도면33



도면34



도면35



도면36

