



NORGE

(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **300100**

(13) B1

(51) Int Cl⁶ C 08 F 4/22, 10/00

Patentstyret

(21) Søknadsnr	923969	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	13.10.92	(85) Videreføringsdag	
(24) Løpedag	13.10.92	(30) Prioritet	14.10.91, BE, 9100942
(41) Alm. tilgj.	15.04.93		
(45) Meddelt dato	07.04.97		

(73) Patenthaver	Solvay (SA), 33, rue du Prince Albert, B-1050 Brussel, BE
(72) Oppfinner	Benoît Koch, Hannut, BE
(74) Fullmektig	Sigrun E. Græsbøll, Bryn & Aarflot AS, 0104 OSLO

(54) **Benevnelse** Fremgangsmåte for fremstilling av katalysatorer for polymerisasjon av olefiner og polymerisering ved anvendelse av en slik

(56) **Anførte publikasjoner** GB A 2050858

(57) **Sammendrag**

Fremgangsmåte for fremstilling av katalysatorer for polymerisasjon av olefiner. Fremgangsmåten omfatter

- blanding av en bærer som inneholder minst én forbindelse (A), valgt fra oksygenforbindelsene av elementene i gruppene IVb, IIIa og IVa, med minst ett kromsalt;
- preaktivering av denne blanding ved oppvarming under en oksyderende atmosfære ved en temperatur som er lavere enn smeltetemperaturen for kromsaltet, for å oppnå en katalysatorforløper;
- aktivering av denne forløper ved kalsinering under en oksyderende atmosfære, ved betingelser som er slik at i det minste en del av krominnholdet omdannes til 6-verdig krom.

Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte for fremstilling av katalysatorer for polymerisering av olefiner, og en fremgangsmåte for polymerisasjon av olefiner i nærvær av disse katalysatorer.

5 Det er kjent å polymerisere olefiner, så som etylen, ved hjelp av katalysatorer som inneholder krom, avsatt på en bærer som kan være silisiumdioksyd, aluminiumoksyd, zirkoniumoksyd eller thoriumoksyd. Syntesen av disse katalysatorer omfatter i de fleste tilfeller et slutt-trinn med kalsinering i en oksyderende atmosfære, under betingelser slik at en del
10 av krominnholdet omdannes til 6-verdig krom (US-A 2 825 721).

Disse katalysatorer oppnås generelt ved å dispergere bæreren i vandige eller organiske løsninger av kromforbindelser. Den industrielle fremstilling av katalysatorer ifølge
15 denne fremgangsmåte omfatter tørking av katalysatorene, re-sirkulering av kromløsningene og behandling av avløp som kan inneholder kromforbindelser, før de avhendes. En slik prosess er lang og kompleks.

En enklere fremgangsmåte består i å gjennomføre en
20 grundig og løsemiddelfri blanding av kromtrioksyd (CrO_3) og av bæreren og så kalsineres denne blanding (US-A 2 825 721). Dispergeringen av krom i bærermaterialet forbedres ved at blandingen av reaktantene gjennomføres ved en temperatur mellom 93 og 190°C (GB-patent nr. 814 295). Katalysatorene
25 som oppnås på denne måte har likevel en stor mengde agglomerater av kromsesquioksyd (Cr_2O_3), som er inaktive ved polymerisasjonen, og som finnes igjen i uendret form i polymerene, som kan få endrede egenskaper.

Fremstillingen av katalysatorer som inneholder krom ved
30 blanding av bærerne med organiske kromforbindelser, fulgt av en varmebehandling under en ikke-oksyderende atmosfære omfattende suksessive nivåer ved 177°C, 290°C og 900°C, er også blitt beskrevet (US-A 3 953 413). Katalysatorene oppnådd ved denne prosess inneholder sorte karbonrester og oppviser
35 middelmådige aktiviteter. Ytelsen av disse katalysatorer kan forbedres dersom varmebehandlingen avsluttes med en etterbehandling i et oksyderende medium i en tilstrekkelig kort periode til å fjerne karbonrestene (US-A 4 053 437). En slik spesielt lang og kompleks prosedyre involverer anvendelse av

sofistikerte apparattyper som er i stand til å arbeide i en inert atmosfære.

Det er nå blitt funnet en prosess som er spesielt enkel for fremstilling av katalysatorer for polymerisering av olefiner, og som ikke omfatter anvendelse av noe løsningsmiddel og ikke oppviser ulempene ved prosesser av denne type, som beskrevet ovenfor.

I henhold til dette angår foreliggende oppfinnelse en fremgangsmåte for fremstilling av katalysatorer for polymerisasjon av olefiner, omfattende

- (a) blanding av en bærer som inneholder minst én forbindelse (A) valgt fra oksygenforbindelsene av elementene i gruppene IVb, IIIa og IVa, med minst ett kromsalt, og eventuelt minst én forbindelse (B) av minst ett element fra gruppe IVb og IIIa, idet forbindelsen (B) er forskjellig fra forbindelsen (A),
- (b) preaktivering av denne blanding for å oppnå en katalysatorforløper;
- (c) aktivering av denne forløper ved kalsinering under en oksyderende atmosfære, ved betingelser som er slik at en del av krominnholdet omdannes til 6-verdig krom, karakterisert ved preaktiveringen (b) gjennomføres ved å oppvarme blandingen under en oksyderende atmosfære ved en temperatur som er lavere enn smeltetemperaturen for kromsaltet.

Bærerne som kan anvendes ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen er pulvere som inneholder minst én forbindelse (A) valgt fra oksygenforbindelsene av elementene fra gruppe IVb, IIIa og IVa i det periodiske system (den versjon som er publisert i Handbook of Chemistry and Physics, 50. utgave, s. B-3, 1969-1970). Titan-, zirkonium-, aluminium-, silisium- eller thoriumoksyder, aluminiumfosfat og blandinger av disse kan således anvendes som forbindelser (A). Bærere som gir spesielt gode resultater er bærere som inneholder silisiumdioksyd, aluminiumoksyd, aluminiumfosfat eller blandinger av disse forbindelser som forbindelser (A).

Dersom det er ønsket å oppnå katalysatorer som er i stand til å fremstille polymerer som oppviser lavere gjennomsnittlige molekylvekter, noe som tilkjennegis ved høyere

smelteindekser, og som kan omdannes lettere under anvendelse av konvensjonelle prosessmetoder, kan disse bærere også inneholde minst én forbindelse (B) av minst ett element fra gruppe IVb og IIIa i det periodiske system, idet forbindelse (B) er forskjellig fra forbindelsen (A) og velges f.eks. fra titan-, zirkonium- og aluminiumforbindelser, idet titanforbindelsene foretrekkes i de fleste tilfeller.

Forbindelsen (A) er generelt hovedbestanddelen i disse bærere. Denne forbindelses konsentrasjon er generelt minst 50 vekt%, fortrinnsvis høyere enn 90 vekt%, og mer spesielt høyere enn 93 vekt%, i forhold til bærerens totale vekt. De andre bestanddeler i bæreren velges generelt fra forbindelsene (B).

Dersom forbindelsen (A) er silisiumdioksyd, er forbindelsene (B) som gir de beste resultater titan-, zirkonium- og aluminiumoksyder og aluminiumfosfat. Dersom forbindelsen (B) er et titan- eller zirkoniumoksyd, er konsentrasjonen av denne forbindelse i silisiumdioksydet i de fleste tilfeller minst 0,1 vekt%, fortrinnsvis minst 0,5 vekt%, mer spesielt minst 1 vekt%, i forhold til bærerens totale vekt. Generelt overskrider konsentrasjonen av forbindelse (B) ikke 15%, fortrinnsvis 10% og mer foretrukket 6% av bærerens totale vekt. Når det gjelder silisiumdioksyd-baserte bærere som inneholder aluminiumforbindelser som forbindelse (B), er konsentrasjonen av aluminiumforbindelser, som er betydelig høyere, generelt mellom 0,1 og 50 vekt% i forhold til bærerens totale vekt. Det oppnås f.eks. svært gode resultater dersom det anvendes silisiumdioksyd-baserte bærere som inneholder opptil 50 vekt% aluminiumfosfat (AlPO_4) eller ved å inkorporere 0,5 til 20 vekt% aluminiumoksyd i dette silisiumdioksyd.

Dersom forbindelsen (A) er aluminiumoksyd, er konsentrasjonen av Al_2O_3 i bæreren generelt høyere enn 80 vekt%, spesielt høyere enn 85 vekt%, i forhold til bærerens totale vekt. Aluminiumoksyd-baserte bærere som inneholder fra 0,1 til 20 vekt%, fortrinnsvis fra 0,5 til 15 vekt% aluminiumfosfat eller titandioksyd i forhold til bærerens totale vekt, gir spesielt gode resultater.

Bærere hvor forbindelsen (A) er aluminiumfosfat kan også anvendes ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen. Forbindel-

sene (B) velges da i de fleste tilfeller fra silisiumdioksyd, aluminiumoksyd og titandioksyd.

Bærerene som kan anvendes ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen består generelt av partikler med størrelse mellom 5 og 200 μm , som i tillegg er kjennetegnet ved:

- en spesifikk overflate som generelt er større enn $3 \text{ m}^2/\text{g}$ og fortrinnsvis større enn $150 \text{ m}^2/\text{g}$, idet spesifikke overflater således kan nå $900 \text{ m}^2/\text{g}$. Bærerene som vanligvis anvendes har en spesifikk overflate mellom 200 og $700 \text{ m}^2/\text{g}$, og
- et porevolum mellom $0,1$ og $3,5 \text{ cm}^3/\text{g}$, fortrinnsvis mellom 1 og $2,5 \text{ cm}^3/\text{g}$, mer spesielt mellom $1,2$ og $2,2 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen kan det være fordelaktig å anvende bærere som oppviser en smal partikkelstørrelsesfordeling.

Slike bærere er velkjente i teknikken. Fremstilling av disse bærere kan f.eks. gjennomføres på en konvensjonell måte under anvendelse av utfellings- og samutfellings-teknikker eller under anvendelse av andre fremgangsmåter, spesielt så som gelering av kolloidale løsninger. I det spesielle tilfelle med bærere som inneholder titanforbindelser, kan disse forbindelser også føres inn ved å impregnere bæreren med en ikke-vandig løsning av et titanalkoholat, som beskrevet i patent US-A 3 622 521, idet innholdet av dette er inkorporert i foreliggende beskrivelse.

Det er klart at bærerene som kan anvendes ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen kan inneholde et antall forbindelser (A) og et antall forbindelser (B).

I en fordelaktig utførelse av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen behandles forbindelsen (A) i fast tilstand med en gass som inneholder forbindelsen (B). Forbindelsen (B) anvendes fortrinnsvis for dette formål i form av halogenider, f.eks. titantetraklorid eller silisiumtetrafluorid.

Denne utførelse av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen kan gjennomføres i en reaktor med stasjonært skikt, eller i en reaktor med agitert eller fluidisert skikt, eller i en rotasjonsreaktor. De beste resultater oppnås i et fluidisert skikt, hvor et skikt av partikler av forbindelse (A) an-

vendes, idet fluidisering finner sted ved hjelp av en gass som inneholder forbindelsen (B). Denne fluidiserende gass kan bestå av forbindelsen (B). Generelt består den av forbindelsen (B) og av en bærergass som er inert med henblikk på forbindelsene (A) og (B), og funksjonen av denne bærergass er å blande inn forbindelsen (B) i det fluidiserte skikt. Som bærergass kan det f.eks. nevnes nitrogen, argon, luft og blandinger av disse, fortrinnsvis i tørr tilstand.

I denne fordelaktige utførelse kan det finnes å være ønskelig, før behandling av forbindelse (A) med forbindelse (B), å la forbindelse (A) gjennomgå en preaktivering ved hjelp av hvilken som helst kjent metode, spesielt ved oppvarming til en temperatur mellom romtemperatur og sintringstemperaturen for forbindelse (A).

Trinn (a) i fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen består i gjennomføring av homogen blanding av bæreren og minst ett kromsalt. Denne blanding kan gjennomføres ved hjelp av hvilke som helst kjente metoder. Det er imidlertid foretrukket å ganske enkelt bringe bæreren i kontakt med kromsaltet, fulgt av agitering, slik at det oppnås en rimelig homogen blanding.

I de fleste tilfeller gjennomføres blandingen av bæreren og kromsaltet ved romtemperatur. Ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen finner blandingen av bæreren med kromsaltet sted i fravær av enhver mengde løsemiddel av betydning for kromforbindelsen.

Kromforbindelsene som kan anvendes ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, er uorganiske kromsalter, så som kromklorid, -nitrat og -sulfat, eller så som ammoniumkromat eller -dikromat, og organiske kromsalter, så som kromacetat, t-butylkromat eller krom-acetylacetonat. Organiske kromsalter er spesielt foretrukket. Blant disse gir krom-acetylacetonat spesielt gode resultater.

Mengden av kromsalt som føres inn i blandingen er slik at krom er til stede i blandingen i andeler som varierer fra 0,05 til 10 vekt%, fortrinnsvis fra 0,1 til 5 vekt%, mer spesielt fra 0,25 til 2 vekt%, i forhold til blandingens totale vekt.

Kromsaltet har generelt form av et pulver, som fortrinnsvis oppviser en partikkelstørrelse som er passende for

at blandingen av bærer og av kromsaltet som ble oppnådd i trinn (a) forblir homogene under trinn (b) og (c), uten at det finner sted adskilling av fasene. For dette formål består kromsaltet fortrinnsvis av partikler med størrelse i samme størrelsesorden som bærerpartiklene. Kromsalt-pulvere som har gitt svært gode resultater er slike hvor partiklene har en størrelse mellom 5 og 200 μm .

Dersom partiklene av kromsaltet er relativt store, kan det være nyttig å male dem på forhånd. Den nøyaktige bestemmelse av betingelsene for anvendelse av dette salt kan derfor kreve enkelte forutgående rutineforsøk.

I en spesiell utførelse av fremgangsmåten ifølge oppfinnelse gjennomføres, under anvendelse av en bærer som omfatter en forbindelse (B) i tillegg til forbindelsen (A), trinn (a) i et skikt av partikler av forbindelsen (A) og partikler av kromsaltet, som er fluidisert ved hjelp av en gass som inneholder forbindelsen (B).

Preaktiveringstrinnet (b) gjennomføres ved oppvarming av blandingen som er definert i det foregående, under en oksyderende atmosfære, til en temperatur som er lavere enn smelte-temperaturen for kromsaltet, for å oppnå en katalysatorforløper. Gode resultater oppnås generelt dersom preaktiverings-temperaturen er minst 5°C lavere, fortrinnsvis minst 20°C lavere, mer spesielt minst 40°C lavere, enn smeltetemperaturen for kromsaltet. Denne temperatur er imidlertid høyere enn romtemperatur. Generelt er denne temperatur minst 30°C, og mer spesielt minst 60°C, høyere enn romtemperatur. Dersom f.eks. smeltetemperaturen for kromsaltet er i nærheten av 200°C (kromacetat og krom-acetylacetonat), er den optimale preaktiveringstemperatur mellom 100 og 195°C, idet de beste resultater oppnås dersom blandingen preaktiveres mellom 125 og 190°C.

Det er selvfølgelig at dersom kromsaltene dekomponerer ved en temperatur som er lavere enn saltenes smeltetemperatur, så er temperaturen i preaktiveringstrinnet (b) lavere enn dekomponeringstemperaturen for kromsaltet.

Varigheten av behandlingen i trinn (b) er generelt mellom 3,5 og 18 timer, fortrinnsvis mellom 1 og 6 timer. Spesielt gode resultater oppnås dersom blandingen preakti-

veres i en tidsperiode mellom 1,5 og 3 timer. Denne operasjon kan gjennomføres ved å holde katalysatoren i den samme reaktor med stasjonært skikt som den som ble anvendt i det foregående. De beste resultater oppnås dersom preaktiverings-

5 trinnet (b) gjennomføres i en reaktor med roterende skikt eller i en reaktor med fluidisert skikt.

Preaktiveringstrinnet (b) kan gjennomføres under en atmosfære av omgivelsesluft, tørr luft eller molekylært oksygen. Reaksjonen gjennomføres fortrinnsvis under en tørr

10 luftatmosfære.

Trinn (b) og spesielt temperaturen ved hvilken det er passende å gjennomføre dette trinn, er et viktig kjennetegn ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, som gjør det mulig under det påfølgende aktiveringstrinn [trinn (c)] å sikre god

15 dispergering av kromforbindelsen i bæreren og å unngå dannelse av Cr_2O_3 -agglomerater.

Katalysatorforløperen gjennomgår generelt deretter et aktiveringstrinn (c) ved kalsinering under en oksyderende atmosfære for å oppnå aktive katalysatorer for polymerisering

20 av olefiner. Dette siste trinn virker til å omdanne minst en del av kromforbindelsen til 6-verdig kromoksyd.

Denne aktivering kan på kjent måte finne sted ved oppvarming i nærvær av eventuelt tørket luft eller molekylært oksygen, ved en temperatur på minst 300°C , fortrinnsvis minst

25 400°C , mer spesielt på minst 450°C . Kalsineringstemperaturen overstiger generelt ikke 1200°C , fortrinnsvis 1000°C og mer spesielt 950°C . Aktiveringen gjennomføres i en tidsperiode som generelt ligger mellom 30 minutter og 50 timer, og mer spesielt mellom 2 og 20 timer. Denne operasjon kan f.eks.

30 gjennomføres ved å holde katalysatoren i en rørformet reaktor laget av kvarts under skylling med tørr luft eller ved å holde den i et skikt som er fluidisert med tørr luft inntil materialet er avkjølt. Temperaturstigningen kan gjennomføres kontinuerlig eller ved markering av ett eller flere nivåer.

Det er klart at aktiveringstrinnet (c) kan gjennomføres direkte etter preaktiveringstrinnet (b) for blandingen og i den samme reaktor.

Krominnholdet er generelt til stede i den endelige katalysator i mengder som varierer fra 0,5 til 10 vekt%,

fortrinnsvis fra 0,1 til 5 vekt%, mer spesielt fra 0,25 til 2 vekt% krom på basis av katalysatorens totale vekt.

En av fordelene med fremgangsmåten for fremstilling av katalysatorer for polymerisasjon av olefiner ifølge oppfinnelsen er at den gir katalysatorer som er spesielt aktive samtidig som de er spesielt enkle og lette å anvende. I tillegg sikrer den en god fordeling av bærerens kromforbindelser. Videre er disse katalysatorer i de fleste tilfeller fri for Cr_2O_3 -agglomerater som er i stand til å påvirke polymerenes kvalitet.

En annen fordel med fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen er at den gjør det mulig å slippe å anvende løsninger av kromforbindelser og, som en konsekvens av dette, å resirkulere disse løsninger, samt å behandle avløpene.

Katalysatorene oppnådd ved fremgangsmåten beskrevet i det foregående for polymerisering av olefiner oppviser generelt gode katalytiske egenskaper. Spesielt oppnås svært aktive katalysatorer som oppviser induksjonstider, som definert senere, som er spesielt korte, dersom kromsaltet er krom-acetylacetonat.

Til slutt angår foreliggende oppfinnelse en fremgangsmåte for polymerisasjon av olefiner i nærvær av katalysatorene beskrevet i det foregående, som angitt i krav 12.

Kromkatalysatorene som beskrevet i oppfinnelsen, kan anvendes for polymerisering og kopolymerisasjon av olefiner som inneholder fra 2 til 8 karbonatomer pr. molekyl, og spesielt for fremstilling av etylen-homopolymerer og kopolymerer av etylen med én eller flere komonomerer valgt fra de høyere olefiner beskrevet i det foregående. Disse komonomerer er fortrinnsvis propylen, 1-buten, 1-penten, 3-metyl-1-buten, 1-heksen, 3- og 4-metyl-1-pentener og 1-okten. Diolefiner som inneholder fra 4 til 18 karbonatomer kan også kopolymeriseres med etylen. Diolefinene er fortrinnsvis ikke-konjugerte, alifatiske diolefiner, så som 1,4-heksadien, ikke-konjugerte monocykliske diolefiner, så som 4-vinylcykloheksen, eller alicykliske diolefiner som inneholder en endocyklisk bro, så som dicyklopentadien, metylen- og etyliden-norbornener, eller konjugerte alifatiske diolefiner, så som 1,3-butadien, isopren og 1,3-pentadien.

Katalysatorene er spesielt velegnet for fremstilling av etylen-homopolymerer og av kopolymerer som inneholder minst 90 vekt%, fortrinnsvis minst 95 vekt% etylen. De foretrukne komonomerer er propylen, 1-buten, 1-heksen og 1-okten.

5 Polymeriseringen kan gjennomføres ved hjelp av enhver kjent prosess: I løsning, i suspensjon eller i et hydro-karbon-fortynningsmiddel eller i gassformig fase.

Katalysatoren finner en spesielt fordelaktig anvendelse ved suspensjonspolymerisasjoner for fremstilling av polymerer
10 som oppviser et vidt område når det gjelder variasjoner i smelteindekser og molekylmasse-fordeling, idet disse to parametere kan reguleres ved hjelp av metoder som er velkjente i teknikken, så som f.eks. polymerisasjonsbetingelsene, bærer-aktiveringsbetingelsene, bærerens morfologi, etc.

15 Suspensjonspolymerisasjonen gjennomføres i et hydro-karbon-fortynningsmiddel, så som flytende alifatiske, cykloalifatiske og aromatiske hydrokarboner, ved en temperatur som er slik at den dannede polymer er uløselig i fortynningsmidlet. De foretrukne fortynningsmidler er lineære alkaner,
20 så som n-butan, n-heksan og n-heptan, og forgrenede alkaner, så som isobutan, isopentan, isooktan og 2,2-dimetylpropan, eller cykloalkaner, så som cyklopentan og cykloheksan, samt blandinger av disse fortynningsmidler.

Polymerisasjonstemperaturen velges generelt mellom 20 og
25 200°C, fortrinnsvis mellom 50 og 150°C, spesielt mellom 80 og 115°C. Etylentrykket velges i de fleste tilfeller mellom atmosfærisk trykk og 50 bar, fortrinnsvis mellom 4 og 20, mer spesielt mellom 5 og 15 bar.

Polymerisasjonen kan gjennomføres kontinuerlig eller
30 ikke-kontinuerlig.

De følgende eksempler tjener til å illustrere oppfinnelsen. Betydningen av symbolene som anvendes i disse eksempler, enhetene som uttrykker de omtalte mengder og målemetoder for disse mengder er forklart nedenfor.

35 T_1 = preaktiveringstemperatur [trinn (b)], uttrykt i °C
 H_1 = preaktiveringstid [trinn (b)], uttrykt i timer
 T_2 = kalsineringstemperatur [trinn (c)], uttrykt i °C
 H_2 = kalsineringstid [trinn (c)], uttrykt i timer

- α = katalytisk aktivitet, uttrykt konvensjonelt som gram uløselig polymer, oppnådd pr. time og pr. gram katalysator og dividert med den molare fraksjon av etylen i fortynningsmidlet
- 5 t_{ind} = induksjonstid, definert som tiden som er gått mellom innføring av katalysatoren og tilsynekomsten av en trykkminsknings-karakteristikk ved begynnelsen av polymerisasjonen
- 10 MI = smelteindeks, målt under en belastning på 2,16 kg ved 190°C, og uttrykt i g/10 min. (ASTM standard D 1238)
- HLMI = smelteindeks, målt under en belastning på 21,6 kg ved 190°C, og uttrykt i g/10 min. (ASTM standard D 1238)

15

EKSEMPLER 1 - 4

A - Fremstilling av katalysatorene

Bæreren, slik den er vist i tabell I i det følgende, blandes manuelt i en glassbeholder med et krom-acetyl-acetonatpulver i en mengde slik at krominnholdet i blandingen er lik 10 g/kg [trinn (a)]. Denne blanding anbringes så i en reaktor som inneholder et skikt fluidisert med tørr luft og oppvarmet i en tid H_1 på temperaturen T_1 , som vist i tabell I [trinn (b)]. Temperaturen T_1 er lavere enn smeltetemperaturen 20 for krom-acetylacetonat (210°C). Katalysatorforløperen som oppnås på denne måte aktiveres deretter i den samme reaktor under luftspyling ved varmebehandling ved temperaturene T_2 i en tid H_2 før den føres tilbake til romtemperatur [trinn (c)].

30 Katalysatorene er i form av pulvere som fortrinnsvis er homogene og fri for Cr_2O_3 -agglomerater.

B - Etylenpolymerisasjon - Referansebetingelser

35 1 l isobutan anbringes i en på forhånd tørket 3-liters autoklav utstyrt med en rører, og temperaturen forhøyes så til 107°C før det i beholderen frembringes et trykk på 6,6 bar etylen, og 100 g katalysator fremstilt ifølge A føres inn. Under polymerisasjonen holdes trykket i reaktoren konstant ved å tilføre etylen med en tilmålt strømningsmengde.

Polymerisasjonsreaksjonen stoppes ved avgassing når etylenforbruket, beregnet utfra strømningshastighetsmålingene, tilsvarende en produksjons-virkningsgrad på 2500 g polyetylen pr. gram katalysator.

- 5 Betingelsen for fremstilling av katalysatorene og katalysatorenes ytelse ved polymerisasjon er angitt i tabell I i det følgende.

Tabell I

10	Eksempler	1	2	3	4
	<u>Bærer</u>	SiO ₂	SiO ₂ /TiO ₂	SiO ₂ /ZrO ₂	SiO ₂ /Al ₂ O ₃
15	Sammensetning (vekt%)	100	97,7/2,3	94,3/5,7	87/13
	Handelsnavn	532	Tiocogel nr. 2	Zrcogel nr. 1	MS 13/110
20	Firma	Grace	Grace	Grace	Grace
	<u>Fremstilling av katalysatorene</u>				
	trinn (b)				
	T ₁	190	150	150	150
25	H ₁	2	2	2	2
	trinn (c)				
	T ₂	815	815	700	815
	H ₂	5	5	5	5
30	Cr ₂ O ₃ -agglomerater	ingen	ingen	ingen	ingen
	<u>Ytelse ved polymerisasjon</u>				
	Aktivitet, α	45121	72848	36069	47203
	T _{ind}	15	12	12	12
35	MI	1,51	0,72	0,34	0,15
	HLMI	88,5	49,76	64	14,6

EKSEMPLER 5R - 8R

- 40 Disse eksempler er angitt for sammenligning.

Katalysatorene ifølge eksempler 5R, 6R og 7R oppnås som i hhv. eksempler 1, 2 og 3, men krom-acetylacetonatet er erstattet med kromtrioksyd.

Katalysatoren ifølge eksempel 8R fremstilles som i eksempel 1, men preaktiveringstrinnet (b) ved temperatur T_1 utelates.

Resultatene av polymerisasjonsforsøkene gjennomført under referansebetingelsene er gjentatt i tabell II i det følgende.

Tabell II

Eksempler	5R	6R	7R	8R
<u>Bærer</u>	SiO ₂	SiO ₂ /TiO ₂	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	SiO ₂
Sammensetning (vekt%)	100	97,7/2,3	94,3/5,7	100
Handelsnavn	532	Tiocogel nr. 2	MS 13/110	532
Firma	Grace	Grace	Grace	Grace
<u>Fremstilling av katalysatorene</u>				
trinn (b)				
T ₁	190	150	150	-
H ₁	2	2	2	-
trinn (c)				
T ₂	815	815	815	815
H ₂	5	5	16	5
Cr ₂ O ₃ -agglomerater	ja	ja	ja	ja
<u>Ytelse ved polymerisasjon</u>				
Aktivitet, α	37563	33719	5622	31799
T _{ind}	16	20	22	22
MI	1,25	0,84	-	1,95
HLMI	71,4	49,3	3,6	91

(4) EKSEMPEL 9

A - Fremstilling av katalysatorene

Et silisiumdioksyd 532 pulver fra Grace prekalsineres i et fluidisert skikt under tørr luft ved 700°C i 16 timer. Den
5 prekalsinerte bærer behandles så ved 100°C i det fluidiserte skikt med nitrogen ladet med flytende titantetraklorid inntil bæreren er mettet med titantetraklorid. Et krom-acetyl-acetonatpulver tilsettes så i det fluidiserte skikt i en mengde som er slik at krominnholdet i blandingen er lik 10
10 g/kg [trinn (a)]. Denne blanding oppvarmes i 2 timer på 150°C [trinn (b)]. Katalysatorforløperen som er oppnådd på denne måte, aktiveres deretter i det samme fluidiserte skikt under spyling med tørr luft ved varmebehandling ved 700°C i 5 timer [trinn (c)] før den føres tilbake til romtemperatur. Kata-
15 lysatoren er i form av et pulver som er fullstendig homogent og fritt for Cr₂O₃-agglomerater.

B - Etylenpolymerisasjon

Prosedyrene beskrevet i eksemplene 1 - 4 gjentas under
20 anvendelse av katalysatoren oppnådd i A. Følgende polymerisasjonsytelse oppnås:

	Aktivitet, α	=	45293
	t_{ind}	=	10
	MI	=	1,49
25	HLMI	=	83,2

P a t e n t k r a v :

1. Fremgangsmåte for fremstilling av katalysatorer for
30 polymerisasjon av olefiner, omfattende
 - (a) blanding av en bærer som inneholder minst én forbindelse (A) valgt fra oksygenforbindelsene av elementene i gruppe IVb, IIIa og IVa, med minst ett kromsalt, og eventuelt minst én forbindelse (B) av minst ett element fra
35 gruppe IVb og IIIa, idet forbindelsen (B) er forskjellig fra forbindelsen (A),
 - (b) preaktivering av denne blanding for å oppnå en katalysatorforløper;

(c) aktivering av denne forløper ved kalsinering under en oksyderende atmosfære, ved betingelser som er slik at en del av krominnholdet omdannes til 6-verdig krom, k a r a k t e r i s e r t v e d preaktiveringen (b) gjennomføres ved å oppvarme blandingen under en oksyderende atmosfære ved en temperatur som er lavere enn smeltetemperaturen for kromsaltet.

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1,

k a r a k t e r i s e r t v e d at bæreren som forbindelser (A) inneholder silisiumdioksyd, aluminiumoksyd, aluminiumfosfat eller blandinger av disse forbindelser.

3. Fremgangsmåte ifølge krav 1,

k a r a k t e r i s e r t v e d at forbindelsen (A) for å danne bæreren behandles i fast tilstand med en gass som inneholder forbindelsen (B).

4. Fremgangsmåte ifølge krav 3,

k a r a k t e r i s e r t v e d at det anvendes et skikt av partikler av forbindelsen (A), som fluidiseres ved hjelp av en gass som inneholder forbindelsen (B).

5. Fremgangsmåte ifølge krav 3 eller 4,

k a r a k t e r i s e r t v e d at forbindelsen (B) er TiCl_4 .

6. Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av kravene 3 - 5,

k a r a k t e r i s e r t v e d at forbindelsen (A) gjennomgår en preaktivering før forbindelsen (A) behandles med forbindelsen (B).

7. Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av kravene 1 - 6,

k a r a k t e r i s e r t v e d at kromsaltet velges fra organiske kromsalter.

8. Fremgangsmåte ifølge krav 7,

k a r a k t e r i s e r t v e d at kromsaltet er kromacetylacetonat.

9. Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av kravene 1 - 8, karakterisert ved at kromsaltet er til stede i blandingen i mengder som varierer fra 0,05 til 10 vekt% i forhold til blandingens totale vekt.

5

10. Fremgangsmåte ifølge krav 1, karakterisert ved at preaktivering av blandingen (trinn b) gjennomføres ved oppvarming i en tidsperiode fra 0,5 til 18 timer i en oksyderende atmosfære til en temperatur fra minst 30°C over romtemperatur til en temperatur som er lavere enn dekomponeringstemperaturen for minst ett kromsalt og som er 5°C under smeltetemperaturen for det minst ene kromsalt.

10

15

11. Fremgangsmåte ifølge krav 10, karakterisert ved at bæreren obligatorisk inneholder minst den ene forbindelse (B).

20

12. Fremgangsmåte for polymerisasjon av olefiner, fortrinnsvis etylen, karakterisert ved at den gjennomføres i nærvær av en katalysator fremstilt i henhold til hvilket som helst av kravene 1-9.