



## SUOMI-FINLAND

(FI)

### Patentti- ja rekisterihallitus Patent- och registerstyrelsen

(B) (11) KUULUTUSJULKAISU  
UTLAGGNINGSSKRIFT

84608

C (15) Patenti julkistettu  
Patent publicerat 27 12 1991

(51) Kv.1k.5 - Int.cl.5

C 08F 4/22, 4/69 // C 08F 4/02, 10/00

(21) Patenttihakemus - Patentansökning	900255
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	16.01.90
(24) Alkupäivä - Löpdag	16.01.90
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	17.07.91
(44) Nähtäväsipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	13.09.91

(71) Hakija - Sökande

1. Neste Oy, Keilaniemi, 02150 Espoo, (FI)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Knuutila, Hilikka, Torpparintie 4, 06400 Espoo, (FI)  
2. Lakomaa, Eeva-Liisa, Soukanahde 7 F 116, 02360 Espoo, (FI)

(74) Asiamies - Ombud: Seppo Laine Ky

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Olefiinien polymerointikatalyytti  
Polymerisationskatalysator för olefiner

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

US A 3637637 (C 08F 1/66)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö koskee olefiinien polymerointikatalyyttiä, joka käsittää katalyyttisesti aktiivisen kromiyhdisteen epäorgaanisella kantajalla. Keksintö mukainen katalyytti on valmistettu höyrystämällä sopiva kromioksidin lähtöaine, kuten kromyylikloridi, ja saattamalla kromioksidihöyryt reagoimaan esim. silikageelikantajan pinnan kanssa noin 160...500°C:n lämpötilassa. Pitämällä kromiyhdisteen höyrynpaine niin korkeana ja sen ja kantajan välisen vuorovaikutuksen kesto niin pitkänä, että kromiyhdistettä on ylimäärin suhteessa kantajan sidospaikkoihin saadaan aikaan kromioksidin selektiivinen sitoutumien kantajaa. Keksinnön mukaisen katalyytin aktiivisuus on pienilläkin katalyyttimetallimäärillä yhtä suuri kuin perinteisellä tavalla valmistetun katalyytin aktiivisuus, vaikka viimeksi mainitussa katalyytissa olisi moninkertainen metallimäärä.

84608

Uppfinningen avser en polymeriseringskatalysator omfattande en katalytiskt aktiv kromförening på en oorganisk bärare. Katalysatorn enligt uppfinningen är framställd genom förångning av ett lämpligt kromoxidutgångsämne, såsom kromylklorid, och genom att omsätta kromoxidångorna med ytan av t.ex. en silikagebärare vid en temperatur av mellan ca 160°C och 500°C. Genom att hålla ångtrycket för kromföreningen så högt och längden av växelverkan mellan kromföreningen och bäraren så lång att det finns ett överskott av kromföreningen i förhållande till bärarens bindningsställen, ernås en selektiv bindning av kromoxiden till bäraren. Aktiviteten hos katalysatorn enligt uppfinningen är även vid små mängder av katalysatormetallen lika hög som aktiviteten hos en på konventionellt sätt framställd katalysator, även om den senare skulle uppvisa en mångfaldig metallmängd.

## Olefiinien polymerointikatalyytti

Esillä oleva keksintö koskee patenttivaatimuksen 1 johdannon mukaista olefiinien polymerointikatalyyttiä, joka käsittää katalyyttisesti aktiivisen kromiyhdisteen epäorgaanisella kantajalla.

Perinteinen Phillips-tyyppinen polymerointikatalyytti, joka keksittiin 1950-luvun alussa, käsittää kromi(VI)oksidin kiinnitettynä silikageelikantoaineeseen. Vanhastaan tunnettu menetelmä tällaisten kromia sisältävien katalyyttien valmistamiseksi käsittää epäorgaanisen kantajan imeyttämisen kromiyhdisteellä, tyypillisesti kromitrioksidin vesiliuoksella, minkä jälkeen kalsinoidaan kuumentamalla käsiteltyä kantajaa hapettavassa atmosfäärissä korkeassa lämpötilassa (400°C:ssa tai sitä korkeammassa lämpötilassa). Tämän jälkeen katalyytti aktivoidaan pelkistämällä se vedyllä, hiilimonoksidilla tai eteenillä, jolloin muodostuu polymeroinnissa aktiivisia tyydyttämättömiä kromiyhdisteitä kantoaineen pintaan.

Eräänä perinteisen katalyytinvalmistuksen epäkohtana on se, että tarvitaan monta erilaista työvaihetta. Katalyytin valmistus on hyvin herkkä olosuhteille ja vaatii siten tarkkaa kontrollia.

Toinen epäkohta liittyy liuottimien käyttöön. Liuottimet reagoivat näet usein kantajamateriaalin kanssa aiheuttaen pintarakenteeseen muutoksia.

Edellä mainittujen haittojen lisäksi liuottimissa on usein epäpuhtauksia, jotka voivat vaikuttaa katalyytin aktiivisuuteen.

Edellä esitetyillä heterogeenisten katalyyttien valmistusmenetelmillä on vaikeaa säädellä aktiivimateriaalien kiinnittymistä kantajamateriaalin pintaan, etenkin kun käytettävien kantaja-aineiden jauhehiukkasten pinta on rakenteellisesti epähomogeeninen.

Tunnetun tekniikan mukaisilla menetelmillä on tästä syystä metallin tai metalliyhdisteen hallittu kiinnittäminen vaikeasti toteutettavissa.

Tekniikan tason mukaan toimittaessa ei myöskään aktiivisten aineiden dispergoituminen kantajaan ole hyvä.

Keksintö perustuu siihen ajatukseen, että katalyyttisesti aktiivinen metalli tai sen yhdiste tuodaan kaasufaasissa ylimäärin suhteessa pinnan sidospaikkoihin. Kantajan lämpötila pidetään höyryn kondensoitumislämpötilaa korkeamana ja samalla niin korkeana, että saadaan aikaan katalyyttisesti aktiivisen aineen tai sen yhdisteen ja kantajan välisten sidosten muodostamiseen tarvittava terminen aktivointienergia.

Täsmällisemmin sanottuna keksinnön mukaiselle katalyytille on pääasiallisesti tunnusomaista se, mikä on esitetty patenttivaatimuksen 1 tunnusmerkkiosassa.

Yllättäen on voitu todeta, että kiinnittämällä katalyyttisesti aktiivinen aine edellä esitetyllä tavalla kantajaan voidaan saada aikaan heterogeeninen katalyytti, jossa on pienilläkin katalyyttimetallimäärillä havaittu vastaavaa aktiivisuutta kuin perinteisesti valmistetulla katalyytillä, jossa metallin määrä on moninkertainen.

Tekniikan tason osalta voidaan todeta, että kromin lisääminen epäorgaanisen kantajan pintaan höyryfaasista olefiinien polymerointikatalyytin valmistamiseksi ei ole sinänsä uutta. US-patenttijulkaisussa 4,362,654 on näet esitetty menetelmä, jossa metallisessa muodossa olevaa kromia on höyrystetty tyhjöhaihduttimessa silikan pintaan. Näin saatu katalyytti on aktivoitu sen jälkeen kuumentamalla hapettavassa atmosfäärissä 300°...1000°C:n lämpötilassa aktiivisen polymerointikatalyytin saamiseksi.

Esitettyyn menetelmään liittyy paljon haittoja. Metallin kiinnittyminen kantajalle ei ole selektiivistä, vaan kromi

kondensoituu kantajahiukkasten pintaan. Kromin sitoutuminen huokosissa oleviin sidospaikkoihin ei ole hallittua, koska varsinainen kemiallinen sidos kromin ja kantajan välillä muodostetaan vasta jälkiaktivoinnilla. Katalyytin kromipitoisuuden säätelyä ei ole helppo toteuttaa, sillä suuri osa höyrystetystä metallista kondensoituu reaktioastian seinille. Täten menetelmä ei tarjoa ratkaisua edellä esitettyihin ongelmiin.

US-patenttijulkaisussa 4,439,543 ja julkaisussa McDaniel, M.P, Journal of Catalysis 76 (1982) 17-28 on kuvattu menetelmä, jossa injektoidaan tunnettu liuosmäärä, 0,5...4 ml, kromyylikloridia, joko sellaisenaan tai hiilitetrakloridilla laimennettuna, kaasuvirtaan ja johdetaan silikageelikantajalle. Silikageeli on kuumennettu hapettavissa olosuhteissa 400°...1000°C:ssa, jotta osa hydroksyyliyhdistä on voitu poistaa. Injektoitu kromyylihalogenidi on reagoinut silikan kanssa siten, että sekä kromia että halogeenia on katalyytissä. Lopuksi on tehty hiilimonoksidilla kromin pelkistys, mikä lisäsi aktiivisuutta katalyytissä.

Keksinnön mukainen menetelmä eroaa edellisistä siinä, että metallin tai metalliyhdisteen ja kantajan välille muodostetaan kemialliset sidokset eikä fysisorboitunutta metallia/metalliyhdistettä katalyytin valmistuksen aikana ole kantajan pinnalla. Tämä toteutetaan valitsemalla niin korkea reaktiolämpötila, ettei metallia/metalliyhdistettä esiinny liuoksena tai kiinteänä. Toiseksi keksintö eroaa siinä, että pintasidoksen muodostuminen määrää aktiivisen osalajin määrän katalyytissä. Metallia/metalliyhdistettä käytetään ylimäärin pintasidospaikkoihin nähden, eikä annostella tiettyä määrää kromiyhdistettä kuten US-patentissa 4,439,543 ja impregnointimenetelmissä tehdään. Kolmas oleellinen ero nykyiseen tekniikkaan verrattuna on se, että keksinnön mukaisella menetelmällä voidaan edullisesti valmistaa katalyyttejä, joissa on kaksi tai useampi katalyyttisesti aktiivinen osalaji kiinnitettynä kaasufaasista kantajan pintaan. Jopa osalajien kiinnittämistä voidaan vaihtaa.

Keksinnön mukaan tuodaan kaikki reagenssit metalliyhdisteen kiinnittämistä varten reaktiotilaan kaasuna, tyypillisesti yksi kerrallaan. Höyrystetyn, katalyyttisesti aktiivisen yhdisteen höyrinpaine pidetään tällöin niin korkeana ja vuorovaikutusaika kantajan pinnan kanssa niin pitkänä, että yhdistettä on ylimäärin suhteessa kantaja-aineen sidospaikkoihin. Luonnollisesti itse kantajalla käytettävissä olevien sidospaikkojen määrä on oleellinen tekijä. Tähän taas voidaan vaikuttaa esikäsitteilyillä.

Reaktiolämpötila ei saa olla yhdisteen höyrystymiseen käytettävän lämpötilan alapuolella, jolloin tapahtuisi yhdisteen kondensoitumista tai sublimoitumista. Yhdistettä ei myöskään saa päästää kondensoitumaan matkallaan reaktiotilaan, vaan syöttöputkiston lämpötila on pidettävä vähintään reaktiolämpötilassa.

Metalliyhdiste ja käytettävä lämpötila valitaan siten, ettei metalliyhdisteen hajoamista ja mahdollista hajoamistuotteiden kondensoitumista pääse tapahtumaan.

Kokeellisesti voidaan määrittää lämpötilaikkuna eli lämpötilaväli, jossa reaktio edullisesti suoritetaan. Tällaisen ikkunan alarajan määrää höyrystettävän metalliyhdisteen kondensoitumislämpötila käytetyissä paineolosuhteissa sekä halutun pintasidoksen syntymiseen tarvittava aktivointienergia. Aineen kondensoitumislämpötilaa ei näet voida pitää lämpötilan alarajana mikäli tämä lämpötila ei riitä antamaan reagenssille aktivointikynnyksen ylittämiseen tarvittavan energian. Ylärajana on se lämpötila, jossa kantajaan kemisorboitunut yhdiste alkaa oleellisesti desorboitua, eli kemisorptio/desorptio-reaktion tasapaino on siirtynyt desorption puolelle. Aktivointi- ja desorptio-energiat eivät yleensä ole tunnettuja, joten oikean lämpötilan etsintä on tehtävä kokeellisesti.

Käytettäessä reagenssinä kromyylikloridia ja kantajana silikageeliä (eli piidioksidia) tulee lämpötilan edullisesti

olla 150°...500°C. Erään edullisen suoritusmuodon mukaan lämpötila pidetään alle 480°C:n. Toisen edullisen suoritusmuodon mukaan alla esitettävä esikäsitteily suoritetaan korkeammassa lämpötilassa kuin varsinainen reaktio. Niinpä korkeisiin Cr-pitoisuuksiin päästään kuumentamalla kantajaa yli n. 350°C:ssa ja suorittamalla varsinainen reaktio alle n. 200°C:ssa.

Koska sidospaikkojen määrä vaikuttaa keksinnön mukaisesti siihen, kuinka paljon aktiivista metallia sitoutuu kantajalle, on kantajan esikäsitteily ja/tai välikäsitteily oleellinen tekijä. Sidospaikkojen määrään voidaan vaikuttaa esimerkiksi kuumennuskäsitteilyllä, mikä vaikuttaa mm. kantajan pinnassa olevien hydroksyyli-ryhmien määrään ja vesihöyrykäsitteilyllä, joka vaikuttaa puolestaan hydroksyyli-ryhmien määrää lisäävästi. Näitä kantoaineeseen vaikuttavia käsitteilyjä voidaan suorittaa valinnaisesti missä tahansa käsitteilyvaiheessa ennen katalyytin poistamista reaktiotilasta.

Suhteessa sen molekyylikerroksen (nk. monolayer) määrään, joka täyttää kaikki kantajan pinnan käytettävissä olevat sidospaikat, käytetään tavallisesti 1,5-...1000-kertaista, edullisesti noin 2-...100-kertaista ylimäärää. Kromiyhdisteen monolayer-määrä on laskettavissa esim. BET-menetelmällä määrittetyistä kantajan pinta-alasta ja pinnan molekyyli- rakenteen perusteella.

Aktiivisen metalliyhdisteen höyryn ja kantajan välinen reaktio suoritetaan keksinnön mukaisessa menetelmässä suojakaasussa tai tyhjöissä, edullisesti 1...10 mbar:n suojakaasupaineessa. Myös mahdolliset esi- ja jälkikäsitteilyvaiheet suoritetaan samoissa olosuhteissa kuin varsinainen reaktio. Alipaineen käytön etuna on, että puhtaus reaktiotilassa paranee ja diffuusionopeus lisääntyy. Reaktioaikaan vaikuttaa pääasiassa kaasumolekyylien tunkeutuminen huokosiin. Kaasun diffuusio kantajahiukkasten väliin on hyvin nopea verrattuna diffuusion huokosten sisään. Reaktioaika valitaan niin pitkäksi, että metallia/metalliyhdistettä sisältävä kaasu on

riittävässä vuorovaikutuksessa kantajan sidospaikkojen kanssa. Suoritetuissa kokeissa 1...4 tunnin aika osoittautui riittäväksi tämän tavoitteen saavuttamiseksi.

Kaasumainen reagenssi voidaan tuoda reaktiotilaan sellaiseenaan tai sitten käyttäen kantajakaasuna inerttiä suojakaasua, esimerkiksi typpeä tai jalo-kaasuja.

Keksinnön mukaisessa katalyytissä käytettävät kantoaineet ovat edullisesti epäorgaanisia oksideja, kuten silikageeli (silika), alumiinioksidi, thoriumoksidi, zirkoniumoksidi, magnesiumoksidi tai titaanioksidi tai niiden seokset. Ennen aktiivisen metallin kiinnittämistä kantoaine voidaan esikäsitellä esimerkiksi pintahydroksyyliyhdyntien vähentämiseksi sinänsä tunnetuilla tavoilla, joistayksi on kuumentaminen ilmavirrassa esim. 100...800°C:ssa. Esikäsitely voidaan suorittaa ennen kantoaineen sijoittamista reaktiotilaan tai se voidaan suorittaa itse reaktio-tilassa ennen aktiivisen metalliyhdyntien höyryn johtamista reaktiotilaan.

Keksinnön mukaisessa katalyytissä voidaan katalyyttisesti aktiivisena metalliyhdyntienä kromiyhdyntien lisäksi käyttää alumiiniyhdyntien. Sopivia kromiyhdyntien ovat mm. kromyylikloridi, kromyylifluoridi ja kromyylifluorokloridi. Kromyylikloridi on erikoisen sopiva, koska sillä on korkea höyrynpaine ja siten höyryntämiseen ei tarvita korkeita lämpötiloja.

Sopiva alumiiniyhdyntie on esimerkiksi alumiinitrikloridi.

Lämpökäsittelyn jälkeen kantajaa voidaan käsitellä vedellä tai vesihöyryllä uusien hydroksyyliyhdyntien tuomiseksi sen pintaan.

Keksinnön mukaiset katalyytit voivat olla joko pelkästään kromia sisältäviä katalyyttejä tai sellaisia katalyyttejä, jotka sisältävät kromin lisäksi myös alumiiniyhdyntien. Kromi- ja alumiiniyhdyntien voidaan lisätä valinnaisessa järjestyksessä. Alumiiniyhdyntien voidaan lisätä siten joko kromiyhdyntien jälkeen tai sitä ennen.



Kussakin reaktiovaiheessa lisätyn aktiivisen metalliyhdisteen ylimäärä poistetaan ennen seuraavaa vaihetta esimerkiksi huuhtelemalla reaktiotilaa inertillä kaasulla.

Aktiivisen metalliyhdisteen kiinnittämisen jälkeen katalyytti aktivoidaan kuumentamalla sitä hapettavissa olosuhteissa 400...1000°C:seen lämpötilassa. Aktivointi suoritetaan edullisesti samassa reaktiotilassa, mutta on mahdollista myös suorittaa aktivointi myöhemmin erillisessä reaktioastiassa milloin tahansa ennen polymerointia. Hapettavat olosuhteet aikaansaadaan happea sisältävän kaasun, esimerkiksi ilman avulla.

Keksintöä kuvataan seuraavassa yksityiskohtaisemmin viittamalla oheisiin suoritusesimerkkeihin.

#### Esimerkki 1

Valmistettiin kromia sisältäviä polymerointikatalyyttejä seuraavasti:

Silikageelikantajaa (EP10, Crosfield Catalysts) sijoitettiin reaktioastiaan, johon aikaansaatiin 3...4 mbar:n suojakaasupaine. Sen jälkeen suoritettiin kantajan esikuumennus korotetussa lämpötilassa. Tämän jälkeen reaktiotilaan johdettiin kromyylikloridihöyryä ja sen annettiin reagoida kantoaineen kanssa. Lopuksi ylimäärä kromyylikloridista poistettiin reaktiotilasta ja katalyytti aktivoitiin fluidisoimalla ensin kuivassa ilmassa ja kuumentamalla vaiheittain ensin 200°C:seen, jossa sitä pidettiin 4 h ja sen jälkeen kalsinoimalla korkeammassa lämpötilassa 5 h. Sen jälkeen kalsinoitu materiaali jäähdytettiin 300°C:seen ja ilma vaihdettiin happivapaaseen tyypeen. Katalyyttien valmistusolosuhteet on esitetty oheisessa Taulukossa 1A.

Taulukko 1A

Katalyytti	Esikuumennus °C	h	CrO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> -lisäys mol/g/ajo	Reaktio °C	Kalsinointi min	°C
A	360	20	0,20	175	97	570
B	360	17	0,13	175	150	780
C	100	17	0,10	175	150	780

Saatuja katalyyttejä käytettiin eteenin polymerointiin lämpötilassa 105°C ja kokonaispaineessa 4000 kPa 3 litran autoklaavissa. Polymerointiväliaineena käytettiin isobutaania. Katalyyttien ominaisuudet ja polymerointitulokset on esitetty taulukossa 1B.

Taulukko 1B

Katalyytti	Määrä g	Cr %	Cl %	Saanto g	Aktiivisuus gPE/gcat*h
A	0,2	1,4	0,32	140	1400
B	0,18	1,5		220	1220
C	0,5	0,01	<0,01	100	200

## Esimerkki 2

Noudatettiin esimerkissä 1 esitettyä menetelmää ja valmistettiin useita kromi/piidioksidi-katalyyttejä. Esikuumennuksen jälkeen lämpötila asetettiin varsinaiseen prosessointilämpötilaan. Kromyylikloridi höyrystettiin ja sen annettiin reagoida piidioksidin kanssa 175, 270 ja 360°C:n lämpötiloissa. Reaktioaika oli yli 1,5 tuntia, tavallisesti 2,5 tuntia.

Koko piidioksidi-kantajan pintaa peittävän  $\text{CrO}_3$ -kerroksen kromimäärä on noin 0,16 g/g silikaa. Tämä vastaa noin 0,003 moolia kromia. Reagenssia oli kokeissa noin 30...70-kertainen ylimäärä.

Sekä esikäsitteily- että kiinnityslämpötila vaikutti Cr:n sitoutumiseen. Kun esikäsitteily tapahtui  $100^\circ\text{C}$ :ssa oli Cr:n pitoisuus kantajan pintakerroksissa 0,14...0,3 paino-%. Reaktiolämpötilan korotus  $175^\circ\text{C}$ :sta  $360^\circ\text{C}$ :seen ei vaikuttanut Cr:n pitoisuuteen. Kun esikäsitteily suoritettiin  $270^\circ\text{C}$ :ssa ja varsinainen reaktio samassa lämpötilassa saatiin Cr:n pintakerrospitoisuudeksi 0,32 paino-%. Esikäsitteilylämpötilan nosto  $100^\circ\text{C}$ :sta  $270^\circ\text{C}$ :seen ei siten vaikuttanut Cr:n pitoisuuteen mainitussa reaktiolämpötilassa. Suorittamalla esilämmitys  $360^\circ\text{C}$ :ssa ja reaktio  $175^\circ\text{C}$ :ssa saatiin aikaan korkeimmat Cr-pitoisuudet (1,4...1,6 paino-%). Kloridijäämiä ei yleensä ollut havaittavissa kun reaktiolämpötila oli 175... $360^\circ\text{C}$ .

Kun esikuumennuslämpötila oli yli  $480^\circ\text{C}$ , Cr-pitoisuudet olivat  $< 0,02$  paino-%. Mikäli esikuumennusta ei tehty, Cr-pitoisuudet olivat myös  $< 0,02$  % riippumatta siitä, oliko reaktiolämpötila 175, 270 vai  $360^\circ\text{C}$ .

### Esimerkki 3

Valmistettiin kromia ja alumiinia sisältävä polymerointi-katalyytti esimerkin 1 mukaisella tavalla, paitsi että ennen kromilisäystä reaktiotilaan johdettiin alumiinitrikloridihöyryä  $270^\circ\text{C}$ :ssa ja sen annettiin reagoida 150 minuutin ajan, minkä jälkeen suoritettiin vielä käsittely vesihöyryllä 75 minuutin ajan ennen kromilisäystä. Katalyytin valmistusolosuhteet on esitetty oheisessa taulukossa 3A.

Taulukko 3A

Katalyytti	Esikuumennus °C	h	CrO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> -lisäys mol/g/ajo	Cr-reaktio °C	min	Al-reaktio °C	min	Kalsinointi °C
G	360	17	0,14	270	150	270	150	750

Saatua katalyyttiä käytettiin eteenin polymerointiin lämpötilassa 105°C ja kokonaispaineessa 4000 kPa. Polymerointiväliaineena käytettiin isobutaania. Katalyytin ominaisuudet ja polymerointitulokset on esitetty taulukossa 3B.

Taulukko 3B

Katalyytti	Määrä g	Cr %	Al %	Cl %	Saanto g	Aktiivisuus gPE/gcat*h
G	0,2	0,026	0,49	3,5	95	475

## Patenttivaatimukset:

1. Olefiinien polymerointikatalyytti, joka käsittää ainakin yhden katalyyttisesti aktiivisen kromiyhdisteen kiinnitetyn epäorgaaniselle kantajalle, t u n n e t t u siitä, että se on valmistettu
  - suorittamalla kantajalle valinnanvarainen lämpö- tai kemiallinen esikäsittely pinta-ominaisuuksien modifioimiseksi,
  - höyrystämällä kromioksidin lähtöaineena käytettävää kromiyhdistettä,
  - johtamalla muodostunut höyry reaktiotilaan, jossa se on saatettu vuorovaikutukseen kantajan kanssa n.  $160^{\circ}\dots 500^{\circ}\text{C}$ :n lämpötilassa,
  - pitämällä kromiyhdisteen höyrypressio niin korkeana ja vuorovaikutuksen kesto kantajan kanssa niin pitkänä, että kromiyhdistettä on ollut ylimäärin suhteessa kantajan sidospaikkoihin,
  - poistamalla reaktiotilasta kantajaan sitoutumaton kromiyhdiste ja
  - jälkikäsittelemällä haluttaessa heterogeenista kromikatalyyttiä sen katalyyttisen aktiivisuuden muuttamiseksi.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen katalyytti, t u n n e t t u siitä, että kromiyhdisteenä on käytetty kromyylifluoridia, kromyylifluorokloridia tai kromyylikloridia.
3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen katalyytti, t u n n e t t u siitä, että reaktio on suoritettu n.  $175^{\circ}\dots 360^{\circ}\text{C}$ :ssa.
4. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 3 mukainen katalyytti, t u n n e t t u siitä, että kantajan esikäsittely on suoritettu korkeammassa lämpötilassa kuin varsinainen reaktio.
5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen katalyytti, t u n n e t t u siitä, että esikäsittely on suoritettu yli n.  $350^{\circ}\text{C}$ :n ja varsinainen reaktio alle n.  $200^{\circ}\text{C}$ :n lämpötilan.

6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen katalyytti, t u n -  
n e t t u siitä, että reaktiossa on kromiyhdistettä käytet-  
ty n. 10...100-kertainen ylimäärä suhteessa kantajan sidos-  
paikkoihin.
7. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen katalyytti,  
t u n n e t t u siitä, että kantajaa on käsitelty vesi-  
höyryllä lämmöllä suoritettun esikäsitteilyn jälkeen.
8. Patenttivaatimuksen 1 mukainen katalyytti, t u n -  
n e t t u siitä, että kantaja on valinnanvaraisen esikäsit-  
teilyn jälkeen saatettu reagoimaan höyrystetyn alumiiniyhdis-  
teen kanssa.
9. Patenttivaatimuksen 1 mukainen katalyytti, t u n -  
n e t t u siitä, että kromikatalyytti on kromiyhdisteen ja  
kantajan välisen reaktion jälkeen saatettu reagoimaan höy-  
rystetyn alumiiniyhdisteen kanssa.
10. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen katalyytti,  
t u n n e t t u siitä, että katalyytti on jälkikäsitelty  
kuumentamalla sitä ilmassa 400°...1000°C:n lämpötilassa.
11. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen katalyytti,  
t u n n e t t u siitä, että esikäsitteily ja varsinainen  
reaktion on suoritettu alipaineessa, edullisesti 0,1...  
100 mbar:n paineessa.
12. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen katalyytti,  
t u n n e t t u siitä, että kantaja on epäorgaaninen oksi-  
di, kuten silikageeli, alumiinioksidi, thoriumoksidi, zirko-  
niumoksidi, magnesiumoksidi tai titaanioksidi tai näiden  
seos.

## Patentkrav:

1. Polymeriseringskatalysator för olefiner, omfattande åtminstone en katalytiskt aktiv kromförening bunden till en oorganisk bärare, k ä n n e t e c k n a d av att den är framställd på följande sätt:
  - bäraren har valbart förbehandlats med värme eller med en kemisk behandling för att modifiera egenskaperna hos dess yta,
  - en kromförening som utgör ett kromoxidutgångsämne har förångats,
  - den bildade ångan har letts till en reaktionskammare, där den har bringats i växelverkan med en bärare vid en temperatur av mellan ca 160°C och 500°C,
  - ångtrycket hos kromföreningen har hållits så högt och längden av växelverkan mellan kromföreningen och bäraren så lång, att det funnits ett överskott av kromföreningen i förhållande till bärarens bindningsställen,
  - den mängd av kromföreningen som inte bundits till zeolitbäraren har avlägsnats och,
  - om så önskats, har den heterogena kromkatalysatorn efterbehandlats för att modifiera dess katalytiska aktivitet.
2. Katalysator enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a d av att såsom kromförening har man använt kromylfluorid, kromylfluorklorid eller kromylklorid.
3. Katalysator enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a d av att reaktionen är utförd vid ca 175°...360°C.
4. Katalysator enligt något av patentkraven 1 - 3, k ä n n e t e c k n a d av att förbehandlingen av bäraren är utförd vid en högre temperatur än den egentliga reaktionen.
5. Katalysator enligt patentkrav 4, k ä n n e t e c k n a d av att förbehandlingen är utförd vid en temperatur av över

ca 350°C och den egentliga reaktionen vid en temperatur under ca 200°C.

6. Katalysator enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a d av att vid reaktionen har man använt ett ca 10- till ca 100-faldigt överskott av kromföreningen i förhållande till bindingsställena på bäraren.

7. Katalysator enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a d av att bäraren har behandlats med vattenånga efter värmeförbehandlingen.

8. Katalysator enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a d av att bäraren har efter den valbara förebehandlingen omsatts med en förångad aluminiumförening.

9. Katalysator enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a d av att kromkatalysatorn har omsatts med en förångad aluminiumförening efter reaktionen mellan kromföreningen och bäraren.

10. Katalysator enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a d av att katalysatorn har efterbehandlats genom upphettning i luft vid en temperatur av mellan 400 och 1000°C.

11. Katalysator enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a d av att förbehandlingen och den egentliga reaktionen har utförts i undertryck, företrädesvis vid ett tryck av mellan 0,1 och 100 mbar.

12. Katalysator enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a d av att bäraren utgörs av en oorganisk oxid, såsom silikagel, aluminiumoxid, thoriumoxid, zirkoniumoxid, magnesiumoxid eller titanoxid eller en blandning därav.