

(19)



Евразийское  
патентное  
ведомство

(21) 202292461 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки  
2022.11.07

(51) Int. Cl. C08F 10/02 (2006.01)  
C08F 4/24 (2006.01)  
C08F 4/02 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки  
2020.02.28

(54) ХРОМОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ДИОКСИДЕ КРЕМНИЯ И СПОСОБЫ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ

(86) PCT/US2020/020323

(72) Изобретатель:

(87) WO 2021/173148 2021.09.02

Ху Ятао Рейчел, Шах Параг Расиклал (US), Коллопи Дейв Джордж, Паркер Роберт Джозеф (GB), Ли Миунг Ки (US)

(71) Заявитель:  
ЭКОВИСТ КАТАЛИСТ  
ТЕКНОЛОДЖИЗ ЭлЭлСи (US)

(74) Представитель:  
Медведев В.Н. (RU)

(57) Раскрыта композиция, такая как прекурсор катализатора или катализатор, включающий покрытый хромом (Cr) кремнеземный носитель с конкретно определенными уровнями содержания Na и Al, так что полученный Cr/кремнеземный катализатор имеет повышенный MI-потенциал. В одном варианте осуществления раскрытая каталитическая композиция включает содержащую кремнезем подложку, сформированную с использованием основно-отрегулированного геля и включающую каталитически активный металл, состоящий из Cr, с Al-примесями менее 50 млн<sup>-1</sup>, и Na в количестве менее 800 млн<sup>-1</sup> каталитической композиции. Раскрытая композиция имеет повышенный MI-потенциал сравнительно с катализатором, имеющим более высокое содержание Al, более низкое отношение Na:Al или обе этих характеристики. Также раскрыты способы получения раскрытой композиции и способы ее применения для получения полиэтилена.



202292461

A1

A1

202292461

## ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

2420-575367ЕА/032

### ХРОМОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ДИОКСИДЕ КРЕМНИЯ, И СПОСОБЫ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ

#### ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ, К КОТОРОЙ ОТНОСИТСЯ ИЗОБРЕТЕНИЕ

[0001] Настоящее изобретение в целом относится к кремнеземным катализаторам для получения полиэтилена. Более конкретно, настоящее изобретение относится к хромовым катализаторам на кремнеземе ( $\text{Cr/SiO}_2$ ), используемым для получения полиэтилена высокой плотности (HDPE). Также раскрыты способы получения такого катализатора с использованием основно-отрегулированных гелей, и способы с использованием таких катализаторов в вариантах применения HDPE, в частности, в вариантах применения для формования HDPE с малой степенью раздува.

#### УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

[0002] Производство полиэтилена, такого как полиэтилен высокой плотности (HDPE), представляет собой отрасль промышленности с оборотом на уровне многих миллиардов долларов, в которой обычно применяют катализатор на носителе в процессе полимеризации. В частности, хромоксидные катализаторы на носителе, применяемые в промышленности, как правило, включают оксид хрома и носители, содержащие одно или несколько веществ из диоксида кремния, диоксида титана, диоксида тория, оксида алюминия, диоксида циркония, или алюмофосфаты.

[0003] Один особенно распространенный катализатор называется катализатором типа Филлипса, который включает оксид хрома, нанесенный на носитель на основе силикагеля (например,  $\text{Cr/SiO}_2$ ). Катализатор этого типа является широко распространенным катализатором полимеризации для получения HDPE, главным образом потому, что он обеспечивает получение HDPE с широким молекулярно-массовым распределением, который особенно пригоден для вариантов применения с раздувным формованием. Кремнеземные носители типа Филлипса промышленного производства, как правило, получают из неорганического силиката, причем наиболее широко применяют силикат натрия. В результате этого промышленные катализаторы типа Филлипса имеют переменные уровни загрязненности натрием, в зависимости от условий промывания, используемого для получения кремнеземных носителей.

[0004] Было найдено, что добавление больших количеств солей щелочных или щелочноземельных металлов к хромоксидному катализатору повышает потенциал влияния катализатора на показатель текучести расплава («MI») и активность, когда катализатор активируют при температуре ниже температуры спекания. Например, Патенты США №№ 5,444,132 и 5,284,811, оба на имя Witt и др., раскрывают импрегнирование носителя на основе диоксида кремния-диоксида титана или алюмофосфатного носителя (который был предварительно очищен для удаления солей щелочных металлов как побочных продуктов, образованных при изготовлении носителя) солью щелочного или щелочноземельного металла в количестве 50-500 мкмоль на грамм

катализатора, что эквивалентно 1150-11500 млн<sup>-1</sup> Na в катализаторе, с использованием неводного пропитывающего раствора. Однако это большое количество Na будет обуславливать спекание катализатора при температуре 750-850°C, которая обычно представляет собой температуру активации, применяемую для производства смол для формования с малой степенью раздува (SBM).

[0005] Другие исследования показали аналогичное влияние добавки щелочного металла на технические характеристики Cr/кремнеземных катализаторов в полимеризации этилена. В одном таком исследовании наименьшее раскрытое содержание Na составляет 0,2 ммол/г катализатора, которое эквивалентно 4600 млн<sup>-1</sup> Na. Например, см. работу в *J. Catal.*, том 176, стр. 344-351 (1998). Добавление натрия на этих уровнях, хотя и повышает MI-потенциал катализатора, активируемого при более низких температурах, в то же время обуславливает спекание катализатора при более высоких температурах активации, снижая тем самым MI-потенциал катализатора. Максимальное значение MI, достигаемое при таких высоких уровнях добавления Na при любой данной температуре активации, является более низким, чем для катализатора без добавления Na, но активируемого при более высокой температуре.

[0006] В уровне техники, сосредоточенном на повышении MI-потенциала катализатора, часто описаны эффекты высоких уровней Al в готовом катализаторе, но не выявлены влияния Al-загрязнений в носителе на полученный катализатор. Например, исследования хромовых катализаторов на носителе описывают добавление Al к Cr/кремнеземным катализаторам для повышения MI полимера. См. работу автора Marsden, «Advances in supported chromium catalysts», *Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications*, том 21 (1994), стр. 193-200; и Патент США № 4,119,773. Эти литературные источники описывают, что взаимосвязь между Al и MI-потенциалом зависит от ряда переменных величин, связанных с введением Al, в том числе уровня содержания, природы Al-производного, и способа, которым его добавляют.

[0007] Cr/кремнеземные катализаторы, как они описаны в вышеуказанных ссылочных материалах, используют в промышленности для получения HDPE для вариантов применения при формовании с малой степенью раздува. Такие катализаторы обычно активируют при высоких температурах, таких как температуры в диапазоне 750-850°C, чтобы достигать заданных значений MI полимера. Поскольку эти температуры активации являются очень близкими к температуре спекания Cr/кремнеземных катализаторов, способность поддерживать MI-потенциал катализатора дополнительным повышением температуры активации является весьма ограниченной. Хотя модифицирование Cr/кремнеземных катализаторов такими металлами, как Al или Ti, может значительно повышать MI-потенциал катализатора, эти модификации также расширяют молекулярно-массовое распределение образованного HDPE, а также повышают стоимость изготовления катализатора. Оба подхода нежелательны для вариантов применения с SBM.

[0008] Ввиду по меньшей мере одной из вышеуказанных причин, существует

потребность в Cr/кремнеземном катализаторе, имеющем повышенный MI-потенциал, чтобы создавать возможность достаточно большой разности между температурой активации, требуемой для достижения заданного значения MI смолы, и его температурой спекания. Этот повышенный MI-потенциал будет обеспечивать некоторую гибкость в плане активации катализатора и процесса полимеризации без существенного изменения молекулярно-массового распределения полученного HDPE. Катализатор с повышенным MI-потенциалом также будет позволять получение HDPE с более высоким MI, чем достижимый в настоящее время с имеющимися в продаже на рынке Cr/кремнеземными катализаторами, чтобы соответствовать дополнительным требованиям рынка, таким как HDPE-гомополимеры со значением MI выше, чем 1,0 г/10 минут для вариантов применения с SBM. Для удовлетворения вышеупомянутых потребностей настоящая заявка описывает моно-Cr-катализатор с повышенным MI-потенциалом сравнительно с катализаторами, имеющимися сейчас на рынке, для получения HDPE-смолы для формования с малой степенью раздува.

### **СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ**

[0009] Раскрыта композиция, такая как прекурсор катализатора, или катализатор, включающий покрытый хромом (Cr) кремнеземный носитель, с определенными уровнями содержания щелочных или щелочноземельных металлов (в том числе, например, Na, Mg, или Ca) и Al, проявляющий повышенный MI-потенциал. В одном из вариантов осуществления раскрыта каталитическая композиция, включающая покрытый хромом (Cr) кремнеземный носитель с определенными уровнями Na и Al, такой, что полученный Cr/кремнеземный катализатор имеет повышенный MI-потенциал. В одном из вариантов осуществления настоящая заявка имеет целью каталитическую композицию, включающую содержащую кремнезем подложку, включающую каталитически активный металл, состоящий из Cr. В одном из вариантов осуществления катализатор включает Al в количестве менее 50 млн<sup>-1</sup>, и Na в количестве менее 800 млн<sup>-1</sup> каталитической композиции. В одном из вариантов осуществления количества Na и Al представлены молярным Na:Al-отношением свыше 5, более 10, свыше 20, даже более 30, таким, как молярное отношение в диапазоне от 10 до 40. Понятно, что молярное отношение может включать любую комбинацию этих конечных точек, такую как диапазон от 5 до 10, от 5 до 20, от 5 до 30, и тому подобный, или от 5 до 40, от 10 до 40, от 20 до 40, или другие их комбинации.

[0010] Также раскрыт способ получения раскрытой композиции, включающей покрытую хромом (Cr) подложку с конкретно определенными уровнями Na и Al, так, что полученный Cr/кремнеземный катализатор проявляет повышенный MI-потенциал. В одном из вариантов осуществления способ включает введение в реакцию силиката металла, такого как силикат натрия, с кислотой с образованием гидрозоля, который преобразуют в гидрогелевый прекурсор и по существу вымывают Al-загрязнения, связанные с силикатом натрия, промыванием для сокращения количества Al-загрязнений до количества менее 50 млн<sup>-1</sup> в образованном прекурсоре катализатора.

[0011] Способ дополнительно включает созревание гидрогелевого прекурсора с образованием гидрогеля, имеющего удельную площадь поверхности свыше  $200 \text{ м}^2/\text{г}$ , такую как более  $250 \text{ м}^2/\text{г}$ . В одном варианте осуществления гидрогель имеет удельную площадь поверхности приблизительно  $300 \text{ м}^2/\text{г}$ . Процесс созревания включает смешение гидрогелевого прекурсора с нейтральным или основным водным раствором с образованием водной дисперсии, проявляющей нейтральное или основное значение pH.

### **КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖЕЙ**

[0012] **ФИГ. 1** представляет технологическую блок-схему, показывающую основные стадии, используемые в процессе на основе основно-отрегулированного геля для формирования кремнеземного носителя и Cr/кремнеземного катализатора согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения.

[0013] **ФИГ. 2** представляет график, сравнивающий профиль вымывания Al для гидрогелевых прекурсоров, вымоченных в водной кислоте, при температурах в диапазоне от  $20$  до  $90^\circ\text{C}$  для процесса, показанного в **ФИГ. 1**. Совокупное количество кислоты, в том числе кислоты, использованной для формирования геля, и кислоты для подкисления перед вымачиванием, составляет около 20% в избытке относительно  $\text{Na}_2\text{O}$  в силикате натрия, использованном для формирования геля.

[0014] **ФИГ. 3** представляет график, сравнивающий показатель текучести расплава (MI) для гомо- и сополимеров, полученных с Cr/кремнеземными катализаторами, имеющими различные содержание Al и Na:Al-соотношения, образованными согласно способу, описанному в **ФИГ. 1**.

### **ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ**

[0015] Применяемые здесь силикагели описаны либо как «кислотно-отрегулированные гели», либо как «основно-отрегулированные гели». Оба типа гелей получены с использованием силиката, такого как силикат натрия, и минеральной кислоты, такой как серная кислота, в результате реакции кислоты с основанием.

[0016] «Кислотно-отрегулированный гель» представляет собой гель, сформированный реакцией кислоты с основанием, которая не является стехиометрической, но в ней используют большее количество кислоты, чем основания, такое, как больший объем или большее количество кислоты в процентах по весу.

[0017] «Основно-отрегулированный гель» представляет собой гель, сформированный описанной реакцией кислоты с основанием, которая не является стехиометрической, но в ней используют большее количество основания, чем кислоты, такое, как больший объем или большее количество в процентах по весу.

[0018] Как применяемый здесь, «моно-Cr-катализатор» подразумевает катализатор без другого многовалентного металла в состоянии окисления +3 или выше.

[0019] Термин «композиция» иногда имеет отношение к «каталитической композиции», и подразумевает описание неактивированного прекурсора катализатора, а также катализатора, который был активирован. Например, после Cr-импрегнирования/высушивания продукт обычно содержит Cr-соединение с Cr в

состоянии окисления +3. Этот продукт представляет собой прекурсор катализатора, так как он не проявляет каталитической активности для полимеризации этилена. Этот прекурсор катализатора должен быть активирован в окислительной атмосфере (таким образом, как нагреванием в реакторе с псевдоожиженным слоем в сухом воздухе) для преобразования Cr из состояния окисления +3 в состояние окисления +6. Активированный продукт более точно называется катализатором.

[0020] Как используемое здесь, «промывание холодной водой» подразумевает промывание водой, имеющей температуру 55°C или менее.

[0021] Как применяемый здесь, «гидрозоль» означает смесь силиката металла и кислоты в жидкостной форме.

[0022] Как используемый здесь, «гидрогелевый прекурсор» подразумевает непромытый и/или невызревший гидрогель.

[0023] Как применяемый здесь, «гидрогель» означает промытый и вызревший гидрогель.

[0024] Как используемый здесь, «алкоголь» имеет отношение к гидрогелю, который дополнительно промыт органическим растворителем, чтобы сделать гидрогель по существу не содержащим воду, так, чтобы заместить воду в гидрогеле спиртом.

[0025] Как применяемый здесь, «высушенный гель», который также известен как «прекурсор носителя», подразумевает высушенный гель перед сортировкой по размеру. «Носитель» означает высушенный гель после сортировки по размеру.

[0026] Как используемые здесь, «показатель текучести расплава» (MI) и «индекс расплава при повышенном напряжении сдвига» (HLM) представляют собой меры текучести расплавленного полимера, и обратно пропорциональны молекулярной массе, по измерению согласно стандарту ASTM D-1238-4 с использованием нагрузок 2,16 кг и 21,6 кг, соответственно, при 190°C.

[0027] «MI-потенциал» Cr-катализатора, описываемый здесь, представляет собой функцию величины MI полимера, образованного с этим катализатором, и является прямо пропорциональным ей. Например, когда Cr-катализатор, активированный при заданной температуре, применяют для полимеризации этилена в заданных условиях полимеризации, MI-потенциал Cr-катализатора прямо пропорционален величине MI полимера. Чем выше MI полимера, тем выше MI-потенциал катализатора.

[0028] Плотность описываемых полимеров измерена методом согласно стандарту ASTM D-792-13.

[0029] Значения MI, HLM и плотности измеряют на полиэтиленовых гранулах, которые получены обработкой стабилизированных полимерных порошков с использованием одношнекового экструдера под азотом.

[0030] Уровни содержания хрома в каталитической композиции измерены методом рентгеновской флуоресценции («XRF»), с использованием автоматического сканирующего спектрометра PANalytical Magix Pro. Образцы прокаливают при 1000°C на воздухе, и затем формируют как сплавленные гранулы с использованием флюса из бората

лития. Сплавление типично проводят при температуре между 1000°C и 1250°C. Уровень содержания Cr описывают в процентах по весу прекурсора катализатора после прокаливания при 1000°C.

[0031] Уровни содержания Na и Al в каталитических композициях измеряют методом атомно-адсорбционной спектроскопии (АА) с использованием спектрометра Perkin-Elmer Analyst 100, и спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой («ICP») с использованием спектрометра АСТИВА™ HORIBA Jobin Yvon ICP-AES, соответственно. Образцы прекурсора катализатора обрабатывают фтористоводородной кислотой (HF). Полученный тетрафторид кремния (SiF<sub>4</sub>) удаляют испарением, и остаток анализируют на Na и Al. Уровни содержания Na и Al описывают в частях на миллион прекурсора катализатора после высушивания при 120°C.

[0032] Удельную площадь поверхности и поровый объем измеряют методом азотной порометрии с использованием тестера Autosorb-6 от фирмы Quantachrome Corporation. Образцы сначала дегазируют при 350°C в течение по меньшей мере 4 часов в дегазационном устройстве Autosorb-6. Площадь поверхности во многих точках рассчитывают с использованием теории BET (Брунауэра-Эммета-Теллера) по данным базовых точек в диапазоне P/P<sub>0</sub> от 0,05 до 0,30. Измерение порового объема описывают при P/P<sub>0</sub> 0,984 на участке десорбции. Средний диаметр пор рассчитывают с использованием следующего уравнения при допущении цилиндрических пор.

$$\text{Средний диаметр пор } (\text{Å}) = 4000 \times PV(\text{см}^3/\text{г}) / SA(\text{м}^2/\text{г})$$

[0033] Размер частиц измеряют по рассеянию лазерного излучения с использованием такого устройства, как Malvern Mastersizer™, модель 2000. В этом приборе используют теорию Ми для расчета распределения частиц по величине. Теория Ми прогнозирует, как свет рассеивается сферическими частицами, и учитывает показатель преломления частиц. Фактическое значение, используемое для показателя преломления кремнезема, составляет 1,4564, и мнимое значение составляет 0,1. Показатель преломления водной дисперсионной среды составляет 1,33.

[0034] Поскольку свойства смолы определяются свойствами катализатора и условиями полимеризации, то чтобы быть в состоянии регулировать свойства смолы, существует потребность в регулировании конфигурации катализатора. Носитель катализатора обычно действует как диспергатор для активных Cr-центров, и непосредственно влияет на характеристики образованного полимера. Удельная площадь поверхности (SA), поровый объем (PV), и распределение пор по величине в катализаторе могут влиять на полученный полимер. При прочих равных условиях, Cr/SiO<sub>2</sub>-катализаторы с более высоким поровым объемом (и тем самым более крупными порами) создают полимеры с более низкой молекулярной массой (MW) и более высоким MI.

[0035] В одном варианте осуществления описываемый здесь основно-отрегулированный гель, и который имеет низкое содержание Al, приводит к Cr/кремнеземному катализатору, имеющему более высокий MI-потенциал, чем основно-отрегулированный гель с более высоким содержанием Al-примесей, но с таким же

содержанием Na. В дополнение, авторы настоящего изобретения обнаружили, что, независимо от содержания Al-примесей, Cr/кремнеземный катализатор, имеющий повышенное содержание Na, как правило, приводит к более высокому MI-потенциалу. Также было обнаружено, что использование содержания Na, которое является слишком высоким (например, когда содержание Al-примесей является высоким), будет обуславливать спекание катализатора при данной температуре активации, типично 750-850°C. Таким образом, желательно поддерживать Al-примеси на более низком уровне, насколько это возможно. Как описано в разделе «Уровень техники», и было бы понятно квалифицированному специалисту в этой области технологии, как правило, это не является нормой. Скорее традиционные процессы с основно-отрегулированным гелем приводят к гелям с более высоким содержанием Al-примесей.

[0036] В промышленном производстве силикагеля обычно применяют силикат натрия, такой как силикат натрия с весовым отношением  $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ , составляющим 3,2, и минеральную кислоту, такую как серная кислота, в реакции кислоты с основанием. Однако при промышленном производстве реакция кислоты с основанием почти никогда не является стехиометрической - используют либо больше кислоты (в этом случае образованный гель называется кислотнo-отрегулированным гелем), либо применяют меньше кислоты (в этом случае образованный гель называется основнo-отрегулированным гелем). Способ на основе основно-отрегулированного геля широко применяют в промышленном производстве силикагеля, так как процесс способствует формированию частиц силикагеля со сферической формой и размером частиц, варьирующим от десятков микрон (мкм) до величины в несколько миллиметров. Промышленный силикат натрия получают из песка, который обычно содержит различные многовалентные катионы, такие как Al, как примеси. Когда гель формируют при основном значении pH (как в случае основно-отрегулированного геля), эти многовалентные катионы склонны замещать небольшую долю атомов Si в каркасе  $\text{SiO}_2$ -геля, поэтому оказываются плотно «запертыми» в структуре геля. Тем самым основно-отрегулированный процесс обычно создает гель с более низкой чистотой, нежели соответствующий кислотнo-отрегулированный гель. Поскольку снабжение песком с высокой чистотой становится все меньшим, и он менее доступен в промышленном масштабе, важно разработать способ, позволяющий получать основно-отрегулированный гель с высокой чистотой.

[0037] В учетом вышеизложенного, здесь раскрыта каталитическая композиция, имеющая носитель с определенными уровнями Na и Al, которая приводит к Cr/кремнеземному катализатору с повышенным MI-потенциалом. Без намерения вдаваться в теорию, представляется, что как кислотные центры, так и основные центры в кремнеземных носителях (тем самым катализаторах) повышают MI-потенциал Cr/кремнезема. Na создает основной центр, тогда как Al создает кислотный центр. Когда присутствуют как Na, так и Al, они могут погашать эффекты друг друга в результате нейтрализации кислоты основанием.

[0038] В различных вариантах осуществления раскрыты Cr/кремнеземные каталитические композиции, в которых кремнеземный носитель имеет содержание Al менее  $50 \text{ млн}^{-1}$ , такое как  $25 \text{ млн}^{-1}$ , или даже количество в диапазоне  $10\text{-}40 \text{ млн}^{-1}$  каталитической композиции.

[0039] Также раскрыты Cr/кремнеземные катализаторы, в которых кремнеземный носитель имеет содержание Na-примеси менее, чем около  $800 \text{ млн}^{-1}$ , например, конечная каталитическая композиция может содержать Na в количестве в диапазоне от 50 до  $800 \text{ млн}^{-1}$ , от 200 до  $800 \text{ млн}^{-1}$ , или от 200 до  $700 \text{ млн}^{-1}$ , таком, как менее, чем около  $600 \text{ млн}^{-1}$ , или даже в количестве в диапазоне от около  $50\text{-}600 \text{ млн}^{-1}$  каталитической композиции.

[0040] Также раскрыты Cr/кремнеземные каталитические композиции, в которых молярное отношение Na:Al составляет более 5, более 10, более 20, даже более 30, такое как молярное отношение в диапазоне от 10 до 40.

[0041] Как здесь описано, каталитически активный металл включает Cr, который может быть добавлен к кремнеземному носителю с использованием по меньшей мере одного Cr-соединения, причем соединение хрома представляет собой оксид хрома, или соединение, которое может быть преобразовано в оксид хрома кальцинацией. Например, содержащее хром соединение может быть водорастворимым соединением, или соединением, растворимым в органическом растворителе. Неограничивающие примеры включают ацетат хрома, нитрат, сульфат, ацетилацетонат хрома, триоксид хрома, хромат аммония, трет-бутилхромат, и другие растворимые соединения хрома.

[0042] При получении описываемого здесь катализатора должны быть применены достаточные количества по меньшей мере одного из описанных содержащих хром соединений, так, чтобы катализатор содержал Cr в количестве в диапазоне от 0,01 до 3 вес.%. В определенных вариантах осуществления катализатор содержит Cr в количестве в диапазоне от 0,1 до 2 вес.%, таком как количество в диапазоне от 0,25 до 1,5 вес.%.

[0043] В одном варианте осуществления раскрыт способ получения каталитической композиции, включающей покрытый хромом (Cr) носитель с конкретно определенными уровнями содержания Na и Al. Способ включает реагирование силиката металла, такого как силикат натрия, с кислотой с образованием гидрозоля, который затем отверждают в гидрогелевый прекурсор. Когда силикат натрия включает Al как примесь, способ дополнительно включает обработку гидрогелевого прекурсора для сокращения количества Al-примеси, для формирования гидрогеля. Поэтому, в самом широком смысле, описан способ, включающий формирование геля и вымывание Al из него для сокращения Al до желательного уровня.

[0044] Как описано ранее, содержание Al в кремнеземном носителе регулируют до количества менее  $50 \text{ млн}^{-1}$  каталитической композиции, такого, как количество менее  $25 \text{ млн}^{-1}$ . В одном варианте осуществления содержание Al в кремнеземном носителе регулируют до количества в диапазоне от 10 до  $40 \text{ млн}^{-1}$  каталитической композиции. В одном варианте осуществления может быть использован высокочистый силикат, который имеет очень низкое содержание Al. Это могло бы устранить необходимость в обработке

гидрогелевого прекурсора для удаления Al, при условии, что уровень содержания Al в силикате является достаточно низким. Однако высокочистый силикат может быть дорогостоящим и малодоступным.

[0045] Описываемый здесь способ также может быть исполнен для регулирования содержания Na в конечной каталитической композиции до количества менее 800 млн<sup>-1</sup> каталитической композиции. В определенных вариантах осуществления конечная каталитическая композиция включает количества Na в диапазоне от 50 до 800 млн<sup>-1</sup>, от 200 до 800 млн<sup>-1</sup>, такие как менее, чем около 600 млн<sup>-1</sup>, или даже в количестве в диапазоне от около 50 до 600 млн<sup>-1</sup> каталитической композиции.

[0046] Результирующее молярное отношение Na:Al обычно регулируют до значения, как здесь описанного.

[0047] В одном варианте осуществления способ дополнительно включает созревание гидрогелевого прекурсора с образованием гидрогеля, имеющего удельную площадь поверхности свыше 200 м<sup>2</sup>/г, или более 250 м<sup>2</sup>/г, или такой, как около 300 м<sup>2</sup>/г, причем созревание включает смешение гидрогелевого прекурсора с нейтральным или основным раствором с образованием водной дисперсии, имеющей значение pH по меньшей мере 6, такое как около 8-9, и при температуре в диапазоне от 70 до 100°C, в течение времени в диапазоне от 4 до 36 часов.

[0048] Способ может дополнительно включать высушивание геля, с использованием любого стандартного способа, известного в промышленности, такого как распылительная сушка, флэш-сушка, или способ сушки промыванием растворителем, для получения высушенного геля (прекурсора носителя). Способ также может включать стадию после сушки, такую как размалывание, просеивание и/или сортировка прекурсора, для получения носителя с желательным распределением частиц по размеру, который затем пропитывают соединением хрома с образованием Cr на кремнеземном катализаторе. Способ регулирования содержания Na в катализаторе может быть исполнен до стадии пропитки или во время ее проведения, для достижения содержания Na в количестве менее 800 млн<sup>-1</sup> в каталитической композиции, такого как количество Na, скорректированное для достижения молярного отношения Na:Al свыше 5, более 10, более 20, даже свыше 30, такого как молярное отношение в диапазоне от 10 до 40.

[0049] В одном варианте осуществления описан способ получения основно-отрегулированного геля и улавливания геля в водной кислоте. В частности, продукт реакции силиката натрия и кислоты представляет собой базовый гидрозоль, имеющий молярное отношение H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:Na<sub>2</sub>O, обычно варьирующее от 0,7 до 0,95. Способ обработки базового гидрогелевого прекурсора для сокращения количества Al-примеси может включать процесс гранулирования. Например, процесс гранулирования включает распыление базового гидрозоля в воздухе для затвердевания в гранулы, и улавливание гранул в кислотном растворе для формирования дисперсии геля с величиной pH менее 2, такой как менее 1, и при температуре ниже ~60°C, такой, как ниже 55°C. Гель вымачивают с этом кислотном растворе в течение периода времени не менее 2 часов.

[0050] Заявители обнаружили, что температура и значение pH оказывают значительное влияние на характеристики вымывания, и сообщают здесь, как температура влияет на характеристики вымывания.

[0051] **Температура:** вымывание Al при кислотном значении pH было показано особенно чувствительным к температуре, с вымыванием, предпочтительно выполняемым при температуре 60°C или ниже, такой как 55°C или ниже. Как показано в Фигуре 2, среди изученных температур (20°C, 50°C, 70°C и 90°C) вымывание было наименее эффективным при 90°C, и не очень эффективным при 70°C. Более продолжительное время на улучшает вымывание при этих температурах. Вымывание было найдено наиболее эффективным при 50°C в пределах изученного периода времени. Без намерения вдаваться в любую теорию, представляется, что это скорее всего обусловлено более быстрыми кинетическими характеристиками при 50°C, чем при 20°C. Вымывание при 20°C не является столь же эффективным, как при 50°C, в пределах изученного периода времени, но проявляется так, что может происходить большее вымывание Al, если время является более длительным. Без намерения вдаваться в любую теорию, представляется, что равновесное процентное (%) вымывание Al показано улучшенным при более низких температурах, но более высокая температура является предпочтительной с позиции кинетики.

[0052] **pH:** в одном варианте осуществления значение pH должно поддерживаться ниже ~3-4, пока большая часть Al не будет удалена из системы, но не из геля, а также из жидкостной фазы, которая находится в контакте с гелем. При pH выше 3-4 Al будет вновь осаждаться на поверхность кремнезема. Соответственно этому, для вымывания Al из структуры геля в жидкостную фазу желательно значение pH <2, такое как <1, но для предотвращения повторного осаждения Al на поверхность кремнезема значение pH жидкостной фазы нужно поддерживать при <3-4, пока жидкостная фаза не станет по существу свободной от вымытого Al. В одном варианте осуществления промывание в воде, подкисленной до pH ~3, при температуре окружающей среды могло бы быть наилучшим способом сокращения содержания остаточного Al до самого низкого уровня. Однако эта более низкая температура увеличивает длительность времени промывания, что нежелательно для промышленного производства. Ради контроля затрат промывание может быть проведено при более высокой температуре (<60°C) для полного промывания, или по меньшей мере в течение первых нескольких часов, для удаления большей части вымытого Al, затем с промыванием при еще более высокой температуре. Если для подкисления используют больше кислоты перед предварительным промыванием, промывание может быть выполнено также с использованием нейтральной воды. Как описано ранее, значение pH дисперсии геля в воде не должно превышать pH 3-4 перед тем, как большая часть вымытого Al не будет удалена из дисперсии.

[0053] В то время, как вымачивание и предварительное промывание могут быть выполнены как отдельные стадии, в одном варианте осуществления вымачивание и предварительное промывание также могут быть объединены. Например, если предварительное промывание проводят при pH ~2 или менее, и при температуре <60°C,

оно действует таким же образом, как вымачивание, и может быть более эффективным, чем вымачивание, в зависимости от того, если и как часто освежают жидкостную фазу.

[0054] В одном варианте осуществления гранулы, захваченные в кислотном растворе, затем промывают в воде, подкисленной до рН  $\sim 3$ , при температуре окружающей среды, перед созреванием в воде, значение рН которой отрегулировано на 8-9 с использованием водного раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$ , и при температуре 70-90°C, в течение 4-36 часов, для достижения геля, имеющего удельную площадь поверхности свыше 200 м<sup>2</sup>/г, или более, чем около 250 м<sup>2</sup>/г, такую как около 300 м<sup>2</sup>/г.

[0055] Необязательно, гель может быть промыт опять после созревания, для дополнительного сокращения примесей щелочных и щелочноземельных металлов. Для облегчения удаления щелочных и щелочноземельных металлов значение рН созревшего гидрогеля может быть снижено приблизительно до 2, и кремнеземный гидрогель может быть промыт нейтральной водой, или в одном варианте осуществления водой, подкисленной до рН  $\sim 3$ .

[0056] Гидрогель может быть высушен одним из способов, известных в технологии. Один подходящий способ представляет собой флэш-сушку. Еще одним подходящим способом является распылительная сушка. Еще один подходящий способ представляет собой промывание гидрогеля органическим растворителем и последующее высушивание геля в вакууме. Высушенный гель сортируют по размеру до желательного распределения частиц по величине с образованием кремнеземного носителя.

[0057] Как было упомянуто, количество Al и Na влияет на МП-потенциал полученного катализатора. Поэтому способ дополнительно включает регулирование содержания Na в катализаторе, например, до регулирования процесса промывания, или во время стадии пропитки, для достижения содержания Na в количестве менее 800 млн<sup>-1</sup> каталитической композиции, и молярного отношения Na:Al, как здесь описанного.

[0058] В одном варианте осуществления раскрыт способ получения композиции, включающий: реагирование силиката натрия, включающего Al как примесь, с кислотой с образованием гидрозоля; выдерживание гидрозоля для образования гелевого прекурсора; обработку гелевого прекурсора для сокращения количества Al; созревание гелевого прекурсора с образованием гидрогеля, имеющего удельную площадь поверхности свыше 200 м<sup>2</sup>/г, такую как 300 м<sup>2</sup>/г, причем созревание включает смешение гелевого прекурсора с нейтральным или основным раствором с образованием гидрогеля, имеющего значение рН по меньшей мере 6; и высушивание для получения высушенного геля, который затем пропитывают соединением хрома с образованием Cr на кремнеземной каталитической композиции. Имеется ряд необязательных стадий обработки, которые могут быть использованы, в том числе размалывание гидрогеля с образованием частиц с желательным размером, или просеивание/сортировка высушенного геля для получения носителя с желательным распределением частиц по размеру.

[0059] Частицы прекурсора катализатора согласно настоящему изобретению могут иметь d<sub>90</sub> (диаметр, при котором 90% по объему частиц имеют диаметр менее этого) 500

мкм менее, например, 400 мкм или менее. В определенных вариантах осуществления частицы могут иметь  $d_{50}$  300 мкм или менее. Частицы также могут иметь  $d_{10}$  1 мкм или более, например, 10 мкм или более. В определенных вариантах осуществления частицы имеют  $d_{50}$  от 1 до 300 мкм, от 5 до 250 мкм, или от 25 до 150 мкм. Частицы могут быть получены измельчением в сочетании с сортировкой по величине посредством, например, просеивания или воздушной сепарацией, или частицы могут быть получены таким способом, как сушка с распылением, с последующей сортировкой по размеру.

[0060] Катализатор полимеризации этилена получен или может быть получен из описанных здесь композиций нагреванием композиции прекурсора катализатора в невозстановительной атмосфере, такой как окислительная атмосфера, при температуре от 200 до 1200°C, в течение периода активации от 30 минут до 15 часов, таким как от 400 до 850°C от около 4 часов до 12 часов.

[0061] Смолы, полученные с описанным здесь катализатором, особенно пригодны для вариантов применения с формованием при малой степени раздува. Как упомянуто ранее, чтобы использовать раскрытые катализаторы для получения смол, катализаторы должны быть сначала активированы с использованием стадии термической обработки, такой как в реакторе с псевдооживленным слоем. В одном варианте осуществления катализатор может быть активирован в реакторе с псевдооживленным слоем в сухом воздухе, так, как при температуре в диапазоне от 750 до 850°C, например, от 800 до 850°C, в течение времени в диапазоне от 30 минут до 15 часов, такого как 6 часов.

[0062] Способы согласно настоящему изобретению применимы для получения полиэтилена и сополимеров этилена, в которых объединенный этилен присутствует в количестве по меньшей мере 25 мольных процентов, таком как по меньшей мере 50 мольных процентов, или по меньшей мере 75 мольных процентов. Сополимеры могут быть получены из смесей этилена и одного или многих C3-C8- $\alpha$ -алкенов.

[0063] Признаки и преимущества раскрытых здесь катализаторов и способов иллюстрированы ниже следующими примерами, которые никоим образом не должны толковаться как ограничивающие область настоящего изобретения.

### **Примеры**

[0064] Примеры 1 и 2 ниже описывают основно-отрегулированные гели, имеющие низкое содержание Al, которые получены из силиката натрия стандартной чистоты и высокой чистоты, соответственно.

#### **Пример 1: получение основно-отрегулированного геля с низким содержанием Al из силиката натрия стандартной чистоты**

[0065] Здесь представлен способ получения основно-отрегулированного геля для формирования кремнеземного носителя для Cr на кремнеземном катализаторе согласно настоящему изобретению. Этот способ начинается с силиката натрия, который содержит Al как примесь. На протяжении серии стадий, показанных в технологической блок-схеме в Фиг. 1, уровни содержания Al и Na были снижены до приемлемых величин и соотношений в образованных катализаторах.

[0066] Разбавленный раствор силиката натрия в весовом отношении  $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$  3,3 сначала вводили в реакцию с разбавленной серной кислотой с образованием гидрозоля, имеющего следующий состав: 12 вес.%  $\text{SiO}_2$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{Na}_2\text{O}$  в молярном отношении 0,8. Раствор силиката натрия содержит около  $400 \text{ млн}^{-1}$  Al на  $\text{SiO}_2$  на весовой основе. В результате полученный гидрозоль был основным.

[0067] Гидрозоль распылили в воздухе, где он размельчился на капельки и затвердел с образованием гранул, имеющих диаметр в несколько миллиметров, прежде чем его уловили в раствор. В отличие от традиционных способов формирования гранул, в которых используют воду или раствор, который содержит буфер для регулирования величины pH системы гранул/раствора на основное значение pH (такой как водный раствор сульфата аммония, бикарбоната натрия, и т.д.) - использованный для получения Сравнительного катализатора 1 -, в этом соответствующем изобретению способе получения геля со сниженным содержанием Al применяют водный раствор кислоты для улавливания гранул. Поэтому общее количество кислоты, использованной для формирования гранул согласно этому примеру, включающему кислоту в улавливающем растворе, приводит к молярному отношению  $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{Na}_2\text{O}$  около 1,2, и к дисперсии геля с  $\text{pH} < 1$ . Гранулы гидрогелевого прекурсора были вымочены в этом кислотном растворе при температуре окружающей среды в течение  $\geq 6$  часов.

[0068] Гранулы промыли водой, которая была подкислена до  $\text{pH} \sim 3$ , при температуре окружающей среды, что имело результатом гранулы, по существу не содержащие Na и Al. После стадии промывания затем к раствору добавили водный  $\text{NH}_4\text{OH}$  для повышения pH до  $\sim 9$ . Созревание проводили при  $70^\circ\text{C}$  в течение около 16 часов с получением геля, имеющего удельную площадь поверхности около  $300 \text{ м}^2/\text{г}$ .

[0069] Затем добавили кислоту для снижения pH до  $\sim 2$ . Затем гранулы промыли водой, которая была подкислена до  $\text{pH} \sim 3$ . Гранулы дополнительно промыли метанолом до состояния, по существу не содержащего воду (такого, как  $< 2$  вес.% воды), и высушили для получения прекурсора носителя, и затем просеяли до  $d_{50}$  около 100 мкм для формирования носителя.

[0070] **Сравнительный катализатор 1:** этот катализатор представлял собой кремнеземный носитель, включающий приблизительно  $330 \text{ млн}^{-1}$  Al и  $40 \text{ млн}^{-1}$  Na, полученный из традиционного процесса с образованием основно-отрегулированных гранул, и который был пропитан 1 вес.% Cr с использованием метанольного раствора ацетата хрома.

[0071] **Катализатор А:** этот катализатор представлял собой кремнеземный носитель, модифицированный согласно этому изобретению, для формирования носителя с низким содержанием Al,  $\sim 20 \text{ млн}^{-1}$ , и содержанием Na  $\sim 16 \text{ млн}^{-1}$ . Этот носитель был пропитан 1 вес.% Cr с использованием метанольного раствора ацетата хрома.

[0072] **Катализатор В:** этот катализатор был таким же, как Катализатор А, но был пропитан 1 вес.% Cr и около  $400 \text{ млн}^{-1}$  Na с использованием метанольного раствора, содержащего ацетат хрома и формиат натрия. Свойства Сравнительного катализатора 1 и

соответствующих изобретению Катализаторов А и В приведены в Таблице 1.

**Таблица 1. Свойства катализаторов**

Катализатор	SA (м <sup>2</sup> /г)	PV (см <sup>3</sup> /г)	APD (Å)	Cr (вес.%)	Na (млн <sup>-1</sup> )	Al (млн <sup>-1</sup> )	Отношение Na/Al
Сравнительный 1	279	2,49	357	0,95	40	330	0,1
Катализатор А	321	2,66	331	0,95	16	19	1,0
Катализатор В	317	2,62	331	0,96	420	19	26

[0073] Эти образцы катализаторов были оценены как в гомо-, так и в сополимеризации. Для гомополимеризации около 10 г катализатора активировали в реакторе с псевдооживленным слоем в сухом воздухе. Температуру поддерживали при 850°C в течение 6 часов перед охлаждением. Воздух заменили азотом при 300°C. Около 0,17 г активированного катализатора поместили в реактор для суспензионной полимеризации емкостью 2,5 л. Полимеризацию проводили с 10 мол.% этилена в изобутане при 102°C. Реакцию полимеризации прекратили, когда получили около 425 г полиэтилена. Для сополимеризации катализаторы активировали подобным образом, за исключением температуры при 815°C. Полимеризацию также выполняли подобным образом, за исключением того, что проводили при 100°C и с 5 мл 1-гексена.

[0074] Результаты полимеризации обобщены ниже в Таблице 2. Как очевидно, происходит значительное повышение МІ полимера, когда содержание Al в катализаторе снижено от 330 млн<sup>-1</sup> до 19 млн<sup>-1</sup>. Отмечено дополнительное значительное повышение МІ полимера, когда молярное отношение Na:Al в катализаторе повышено от 1 до 26 для катализаторов с низким содержанием Al. Например, смотри Фиг. 3, показывающую график результатов МІ.

**Таблица 2. Результаты оценки полимеризации**

Полимеризация	Катализатор	Активность (г/г/час)	МІ (г/10 минут)	НЛМІ (г/10 минут)	Плотность (г/см <sup>3</sup> )
Гомополимеризация	Сравнительный 1	2227	0,43	31,4	0,9638
	Катализатор А	2315	0,75	54,5	0,9651
	Катализатор В	2285	1,02	67,6	0,9652
Сополимеризация	Сравнительный 1	2231	0,39	26,7	0,9558
	Катализатор А	2863	0,80	51,8	0,9569
	Катализатор В	3247	1,33	88,7	0,9580

**Пример 2: получение основно-отрегулированного геля с низким содержанием Al из высокочистого силиката натрия**

[0075] Этот Пример описывает способы, которые были использованы для получения как соответствующих изобретению, так и сравнительных носителей. Способ, примененный для формирования различных носителей, является таким же, за исключением того, что соответствующий изобретению носитель был образован с использованием силиката натрия высокой чистоты от фирмы PQ (торговая марка CRYSTAL<sup>®</sup>FS).

[0076] Высокоочищенный силикат, использованный для получения соответствующего изобретению носителя, содержит  $\sim 20$  млн<sup>-1</sup> Al в расчете на вес SiO<sub>2</sub>. Гранулы, сформированные с 12% SiO<sub>2</sub> и молярным отношением H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:Na<sub>2</sub>O, равным 0,8, были направлены в раствор сульфата аммония. Созревание проводили при 70°C в течение 16 часов. Затем гранулы были подкислены до pH  $\sim 2$  и промыты водой, подкисленной до pH  $\sim 3$ . Гранулы гидрогеля затем промыли метанолом и высушили в вакууме, размолотили/рассортировали до желательного распределения частиц по размеру.

[0077] Сравнительный пример 2 получили таким же путем, как Сравнительный пример 1, за исключением того, что он был образован из иной партии изготовления и другой партии силиката, например, силиката натрия с обычной чистотой. И использованный для сравнительного носителя силикат натрия представляет собой силикат марки «N-clear» от фирмы PQ, и обычно содержит 300~400 млн<sup>-1</sup> Al в расчете на вес SiO<sub>2</sub>.

[0078] Катализатор C получен таким же путем, как Сравнительные примеры 1 и 2, за исключением того, что сформирован из носителя, полученного из высокоочищенного силиката, как описанного выше.

[0079] Катализатор D получен таким же путем, как Катализатор C, за исключением того, что во время получения катализатора к раствору Cr-покрытия добавили небольшое количество формиата Na. Свойства катализаторов и результаты оценки полимеризации обобщены в Таблице 3 и Таблице 4, соответственно. Оценку полимеризации проводили таким же образом, как в Примере 1, за исключением того, что гомополимеризацию проводили при 107°C вместо 102°C.

**Таблица 3. Свойства катализаторов**

Катализатор	SA (м <sup>2</sup> /г)	PV (мл/г)	APD (Å)	Cr (вес.%)	Na (млн <sup>-1</sup> )	Al (млн <sup>-1</sup> )	Отношение Na/Al
Сравнительный 2	290	2,95	408	0,96	106	226	0,6
Катализатор C	305	2,75	361	0,94	94	22	5,0
Катализатор D	306	2,75	359	0,95	459	24	22

**Таблица 4. Результаты оценки полимеризации**

Полимеризация	Катализатор	Активность (г/г/час)	MI (г/10)	HLMИ (г/10)	Плотность (г/см <sup>3</sup> )

			минут)	минут)	
Гомополимеризация	Сравнительный 2	2523	1,6	84,1	0,9646
	Катализатор С	2833	2,6	132,0	0,9657
	Катализатор D	2438	3,3	159,5	0,9658
Сополимеризация	Сравнительный 2	3033	0,23	21,2	0,9538
	Катализатор С	3307	0,50	43,6	0,9547
	Катализатор D	3303	0,59	52,0	0,9548

[0080] Как показано в Таблицах 3 и 4, катализатор с низким содержанием Al (Катализаторы С и D) приводят к полимеру с более высоким МІ (чем Сравнительный 2). Кроме того, данные показывают, что повышение отношения Na:Al дополнительно увеличивает МІ полимера.

[0081] Если не оговорено иное, все числа, выражающие количества ингредиентов, условия реакций, и так далее, использованные в описании и пунктах формулы изобретения, следует понимать как модифицированные во всех примерах термином «около». Соответственно этому, если не оговорено противоположное, численные параметры, указанные в нижеследующем описании и пунктах прилагаемой формулы изобретения, являются приближенными, которые могут варьировать в зависимости от желательных свойств, достижения которых стремятся в настоящем изобретении.

[0082] Другие варианты исполнения катализаторов и способов согласно настоящему изобретению будут очевидными квалифицированным специалистам в этой области технологии по рассмотрению описания и после практического исполнения раскрытых здесь вариантов осуществления. Предполагается, что описание и примеры рассматриваются только как примерные, причем подлинная область этой заявки обозначена пунктами нижеследующей формулы изобретения.

**ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ**

1. Каталитическая композиция, включающая:
  - содержащую кремнезем подложку, образованную из оснóвно-отрегулированного геля, причем содержащая кремнезем подложка содержит:
    - каталитически активный металл, включающий Cr;
    - Al в количестве менее  $50 \text{ млн}^{-1}$  указанной каталитической композиции; и
    - Na в количестве менее  $800 \text{ млн}^{-1}$  указанной каталитической композиции.
2. Каталитическая композиция по п. 1, в которой Al присутствует в количестве в диапазоне от 10 до  $40 \text{ млн}^{-1}$  указанной каталитической композиции.
3. Каталитическая композиция по п. 1, в которой Na присутствует в количестве в диапазоне от 50 до  $800 \text{ млн}^{-1}$  указанной каталитической композиции.
4. Каталитическая композиция по п. 1, в которой молярное отношение Na:Al составляет величину более 5.
5. Каталитическая композиция по п. 4, в которой молярное отношение Na:Al составляет величину в диапазоне от 10 до 40.
6. Каталитическая композиция по п. 1, в которой катализатор имеет удельную площадь поверхности в диапазоне от 250 до  $400 \text{ м}^2/\text{г}$ .
7. Каталитическая композиция по п. 1, в которой Cr присутствует в количестве в диапазоне от 0,1 до 2,0 % по весу.
8. Каталитическая композиция по п. 1, в которой Cr добавлен из по меньшей мере одного соединения, выбранного из ацетата хрома, нитрата хрома, сульфата хрома, ацетилацетоната хрома, триоксида хрома, хромата аммония, трет-бутилхромата, и других растворимых соединений хрома.
9. Способ получения каталитической композиции, включающий:
  - проведение реакции кислоты с основанием путем введения в реакцию силиката натрия, включающего Al как примесь, с кислотой с образованием гидрозоля, причем реакция кислоты с основанием не является стехиометрической и включает большее количество основания, чем кислоты;
  - выдерживание гидрозоля для образования содержащего Al гидрогелевого прекурсора;
  - обработку гидрогелевого прекурсора для сокращения количества Al;
  - созревание гидрогелевого прекурсора с образованием гидрогеля;
  - высушивание гидрогеля или алкогеля с получением высушенного геля; и
  - пропитку носителя раствором, содержащим соединение хрома, с последующим высушиванием с образованием каталитической композиции Cr на кремнеземе.
10. Способ по п. 9, дополнительно включающий по меньшей мере одну дополнительную стадию, выбранную из:
  - измельчения гидрогелевого прекурсора перед дополнительной обработкой;
  - промывания гидрогеля органическим растворителем для удаления воды из гидрогеля с образованием алкогеля; размалывания высушенного геля; и просеивания/сортировки

высушенного геля с получением носителя с желательным распределением частиц по размеру.

11. Способ по п. 9, в котором гидрогелевый прекурсор обрабатывают для сокращения количества Al до величины менее  $50 \text{ млн}^{-1}$  композиции.

12. Способ по п. 9, в котором гидрогелевый прекурсор обрабатывают для сокращения количества Al до количества в диапазоне от 10 до  $40 \text{ млн}^{-1}$  указанной композиции.

13. Способ по п. 9, дополнительно включающий регулирование содержания Na в композиции для достижения Na в количестве менее  $800 \text{ млн}^{-1}$  указанной композиции.

14. Способ по п. 13, в котором содержание Na в композиции регулируют перед пропиткой высушенного геля соединением хрома или одновременно с такой пропиткой.

15. Способ по п. 9, в котором количества Na и Al регулируют так, что полученное молярное отношение Na к Al составляет более 5.

16. Способ по п. 9, в котором носитель пропитывают водным раствором или раствором в органическом растворителе соединения хрома с образованием каталитической композиции Cr на кремнеземе, причем соединение хрома включает ацетат хрома, нитрат хрома, сульфат хрома, ацетилацетонат хрома, триоксид хрома, хромат аммония, трет-бутилхромат, или другие соединения хрома, которые растворимы в воде или в используемом органическом растворителе.

17. Способ по п. 9, в котором Cr присутствует в количестве в диапазоне от 0,1 до 2 % по весу.

18. Способ по п. 9, в котором созревание гидрогелевого прекурсора образует гидрогель, имеющий удельную площадь поверхности более  $200 \text{ м}^2/\text{г}$ , причем указанное созревание включает смешение указанного гидрогелевого прекурсора с нейтральным или основным раствором с образованием дисперсии гидрогеля, имеющей значение pH по меньшей мере 6.

19. Способ по п. 9, в котором обработку гидрогеля проводят при температуре  $55^\circ\text{C}$  или менее, чтобы провести вымывание Al в количестве менее  $50 \text{ млн}^{-1}$  указанной каталитической композиции.

20. Способ по п. 9, в котором обработка основного гидрогелевого прекурсора для сокращения количества примеси Al включает процесс получения основного-отрегулированного геля, причем указанный процесс получения основного-отрегулированного геля включает распыление указанного гидрозоля в воздухе для затвердевания указанного гидрозоля, и улавливание гранул отвержденного гидрогелевого прекурсора в кислотном растворе так, чтобы общее количество используемой кислоты, в том числе кислоты для формирования гранул и кислоты в улавливающем растворе, имело молярное отношение к  $\text{Na}_2\text{O}$  в растворе силиката металла, большее, чем около 1,2.

21. Способ по п. 9, в котором указанный силикат натрия представляет собой высокочистый силикат натрия, содержащий Al в достаточно низком количестве, что устраняет стадию обработки гидрогелевого прекурсора для удаления Al.

22. Способ полимеризации этилена с использованием каталитической композиции по п. 9, причем способ дополнительно включает активацию катализатора в одной или нескольких стадиях термической обработки.

23. Способ по п. 22, в котором одна или несколько стадий термической обработки включают нагревание катализатора при температуре в диапазоне от 200 до 1200°C, в течение периода активации в диапазоне от 30 минут до 15 часов.

24. Способ по п. 23, в котором одну или несколько стадий термической обработки проводят в реакторе с псевдооживленным слоем в сухом воздухе.

25. Способ по п. 22, в котором этилен находится в комбинации с одним или несколькими С3-С8- $\alpha$ -алкенами и используется для образования HDPE для вариантов применения в формовании с малой степенью раздува.

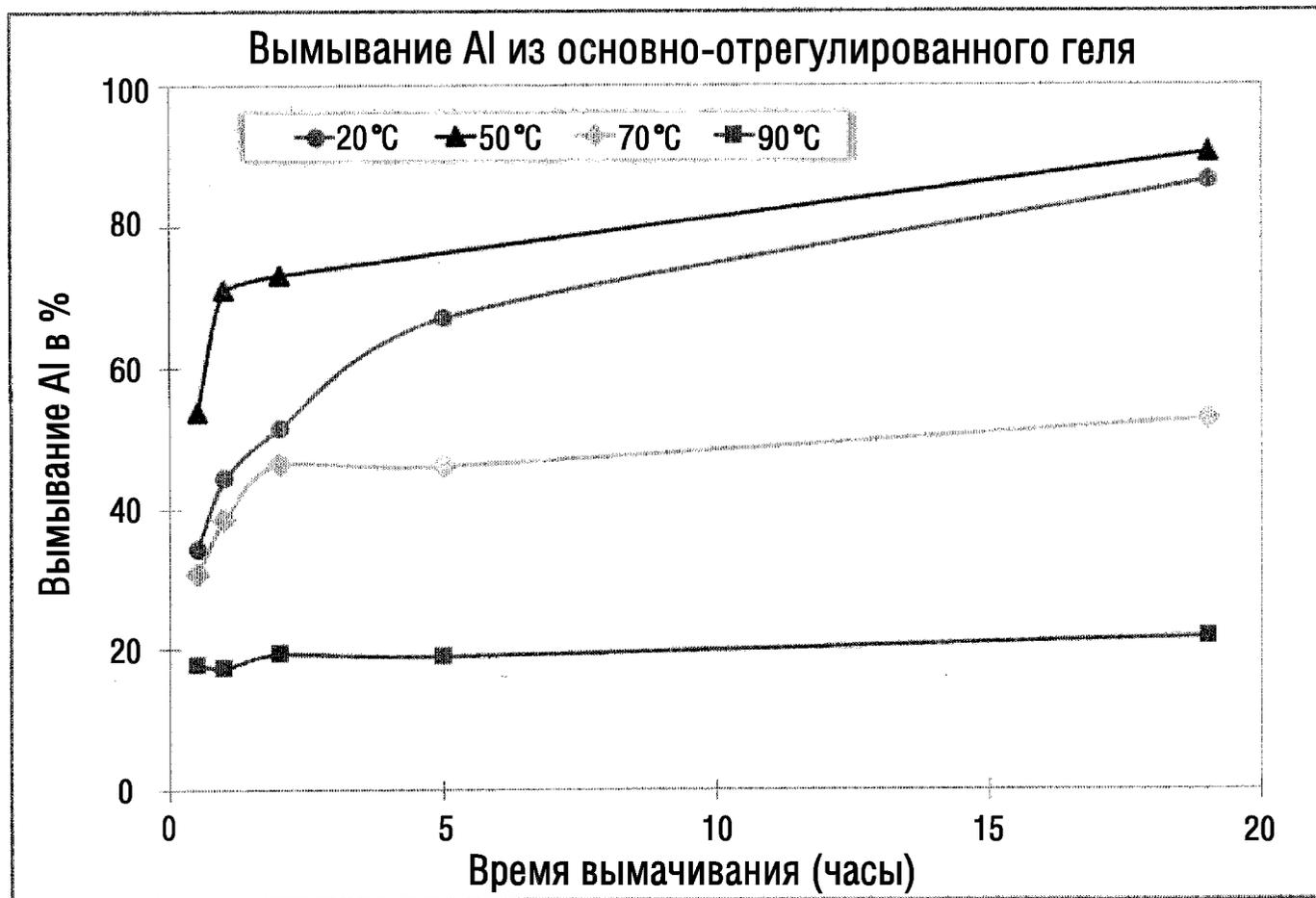
По доверенности

1/3

ФИГ.1



ФИГ.2



ФИГ.3

