

225560

P.- 13.166.-  
11741  
Case 5370 Div.  
(AMS:EWG)

74 DIC. 1955

225560



MEMORIA DESCRIPTIVA  
para solicitar  
P A T E N T E D E I N V E N C I O N  
e n  
E S P A Ñ A  
por VEINTE años

a nombre de PHILLIPS PETROLEUM COMPANY, entidad norteamericana, establecida en Bartlesville, Oklahoma, Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN CATALIZADOR".

Este invento se refiere a la polimerización de olefinas. En un aspecto, se refiere a una nueva composición catalítica. En otro aspecto, se refiere a un método de preparar un catalizador. En otro aspecto, se refiere a un procedimiento para polimerización de olefinas para formar polí-  
5 meros que oscilan en sus propiedades desde líquidos viscosos a sólidos.

La solicitud de Patente norteamericana número

225560



333.576, presentada el 27 de Enero de 1.953, describe que ciertas olefinas pueden ser polimerizadas para obtener polímeros normalmente sólidos poniendo en contacto dichas olefinas en condiciones de polimerización con un catalizador de polimerización de óxido de plomo. Los productos polímeros obtenidos por el procedimiento descrito son, primordialmente, materiales plásticos sólidos útiles para la formación de artículos moldeados, tubos, aislamientos y recubrimientos protectores. La temperatura de polimerización en el procedimiento está en la gama de unos 38 a unos 232°C. La olefina se hace reaccionar en general en solución en un disolvente. La presión tiene un valor moderadamente elevado suficiente para que el hidrocarburo alimentado se mantenga predominantemente en la fase líquida. Es deseable que por lo menos parte del óxido de cromo del catalizador esté en forma de cromo exhalante. A medida que continúa el período de conversión, se depositan polímeros pesados y otros materiales carbonosos sobre el catalizador y se retiran eventualmente por tratamiento con un disolvente, seguido por la eliminación del material carbonoso residual por tratamiento con un gas oxidante a temperaturas elevadas. El procedimiento y los períodos de regeneración reiterados dan en definitiva una disminución en el contenido en cromo exhalante del catalizador.

Este invento crea un catalizador útil en tal procedimiento de polimerización, y un procedimiento en el cual el empobrecimiento en cromo exhalante contenido en dicho

225560



catalizador se retarda por la incorporación de un agente estabilizador en el catalizador.

De acuerdo con este invento, se crea un catalizador de polimerización de óxido de cromo que contiene una  
5 cantidad estabilizante de óxido de estroncio.

Además, de acuerdo con un ejemplo específico de este invento, se prepara un catalizador mejorado depositando óxido de cromo y óxido de estroncio sobre un soporte que comprende al menos un óxido seleccionado del grupo  
10 consistente en sílice alúmina, óxido de circonio y óxido de torio.

Además, de acuerdo con el invento, se polimeriza una olefina poniéndola en contacto con un catalizador que comprende óxido de cromo y óxido de estroncio en condiciones  
15 de polimerización.

La cantidad de óxido de estroncio en el catalizador de este invento es, en general, una cantidad pequeña, y está ordinariamente dentro de la gama de 0,2 a 4 grs.-átomos de estroncio por gr.-átomo de cromo. Se obtienen resultados muy satisfactorios cuando el contenido de óxido de  
20 estroncio está dentro de la gama de 0,5 a 2 átomos-gramos de estroncio por átomo-gramo de cromo.

En general, es deseable que el catalizador comprenda óxido de cromo depositado sobre un soporte o vehículo  
25 adecuado, arriba descrito, que no sea necesariamente catalíticamente inerte y que pueda contribuir a la actividad total del catalizador. Una gama generalmente adecuada de



contenido de cromo del catalizador, es desde 0,1 a 10 por ciento en peso, aunque pueden usarse porcentajes mayores. Un soporte adecuado es uno elegido del grupo consistente en sílice, alúmina, mezclas de sílice y alúmina, óxido de circonio y óxido de torio. La alúmina puede estar en forma de gel sintético de alúmina, bauxita, alúmina activada u otras formas de alúmina porosa. El gel de sílice es también un soporte satisfactorio. Una clase de soportes que se prefiere a menudo está compuesta de mezclas de sílice y alúmina. Son ejemplos: arcillas tratadas con ácido, geles sintéticos de sílice-alúmina, tales como los usados como catalizadores de cracking, y compuestos similares. Un soporte muy satisfactorio es un gel co-precipitado comercial de sílice-alúmina de aproximadamente 10% en peso de alúmina y 90% en peso de sílice. Otro soporte satisfactorio contiene 98% en peso de sílice y 2% en peso de alúmina. Sin embargo, pueden usarse compuestos que contengan preponderantemente alúmina.

Como antes se ha indicado, es muy deseable que el catalizador contenga al menos aproximadamente 0,01 y preferiblemente 0,5% en peso de cromo como óxido y en estado hexavalente.

El catalizador de este invento se prepara ordinariamente depositando un óxido de cromo y un óxido de estroncio sobre el soporte. Sin embargo, la co-precipitación de estos óxidos con el soporte, y otros métodos conocidos de preparar catalizadores, pueden usarse también. Se ha encontrado que un catalizador muy deseable puede prepararse tra-

225560

140



tando el soporte con una dispersión acuosa de un compuesto de cromo que pueda convertirse en óxido de cromo al calentarse y con una dispersión acuosa de un compuesto de estroncio que pueda convertirse en óxido de estroncio al calentarse.

5 El soporte puede tratarse con la dispersión del compuesto de cromo en una operación y con la dispersión de compuesto de estroncio en otra operación; o el soporte puede tratarse con un medio acuoso que contenga el compuesto de cromo y el de estroncio dispersados en él. El compuesto resultante se seca luego, se calcina para formar los óxidos y se trata con aire seco a una temperatura en la gama de 390 a 540°C durante un período de 3 a 10 horas o más. Puede usarse un medio de dispersión distinto del agua, por ejemplo, etanol, pentanol o acetona.

15 En una realización del invento, el soporte puede tratarse con una dispersión acuosa del compuesto de cromo, secarse y calcinarse, y tratarse luego con una dispersión del compuesto de estroncio, seguido por secado y calcinación. En otra realización del invento, el compuesto de estroncio puede depositarse sobre el vehículo y, después de secado y calcinación, el compuesto de cromo puede depositarse sobre el compuesto resultante, seguido por secado y calcinación.

25 Un método preferido de preparar el catalizador comprende tratar el vehículo con una solución mixta de compuestos acuo-solubles de estroncio y cromo, tales como los nitratos, secar el compuesto resultante, y activar con oxígeno.

225560



no o con un gas oxigenado, preferiblemente aire seco, a una temperatura en la gama de 390 a 540°C, durante un período de 3 a 10 horas o más.

5 Compuestos adecuados de estroncio y cromo para depositar sobre el vehículo son los óxidos, los nitratos, los acetatos, el ácido crómico, cloruro crómico, sulfato crómico, carbonato de estroncio, hidróxido de estroncio, cromato de estroncio y bicromato de estroncio.

10 Cuando el vehículo se trata con dispersión (es decir, una solución o suspensión) de los dos compuestos, la relación de cromo a estroncio en la dispersión puede mantenerse dentro de la gama antes mencionada de relaciones de estroncio a cromo.

15 El procedimiento de polimerización, según este invento, se realiza poniendo en contacto la alimentación de olefina con el catalizador a una temperatura en la gama de 38 a 272°C., preferiblemente, a por lo menos 65°C. Las olefinas utilizables como materiales de partida son 1-olefinas alifáticas que tienen una longitud máxima de la cadena de 20 8 átomos de carbono y sin ramificación más cercana al doble enlace que la posición 4. Ejemplos son: etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, butadieno y 1,3-pentadieno. Pueden prepararse por el procedimiento de este invento copolímeros, por ejemplo, de etileno y propileno.

25 Se prefiere que la olefina se ponga en contacto con solución en un disolvente adecuado que, ordinariamente, es un hidrocarburo con desde 3 hasta 12 átomos de carbono.

225560



no por molécula y que sea inerte en las condiciones de la polimerización. La concentración de la olefina en la solución está ordinariamente en la gama de 0,1 a 10, preferiblemente 1 a 6, en peso por ciento, pero pueden usarse concentraciones mayores. El contacto en la fase gaseosa, puede, sin embargo, utilizarse. Las parafinas, tales como el propeno, el isobutano, el isopentano, el hexano normal, los iso-octanos, el decano normal y el dodecano normal, son adecuadas como disolventes.

10 La presión de polimerización es en general una presión suficiente para mantener el hidrocarburo alimentado predominantemente en la fase líquida, por ejemplo, 7 a 49 kgs./cm<sup>2</sup>.

15 La velocidad espacial horaria de líquido está ordinariamente en la gama de 0,1 a 20, preferiblemente de 2 a 8.

20 El contacto del hidrocarburo alimentado con el catalizador puede efectuarse por cualquiera de los métodos de contacto conocidos en la técnica, por ejemplo, métodos de catalizador en lecho fijo o en lecho móvil, tales como el uso de una suspensión gaseosa de catalizador, una papi-lla líquida, un lecho fluidificado o un lecho móvil de cata-lizador.

25 El efluente de la reacción se trata, por ejem-plo, por destilación fraccionada o por enfriamiento segui-do por filtración, para recuperar el polímero normalmente sólido. Una cantidad apreciable del polímero se deposita

225560



usualmente sobre el catalizador y puede retirarse por lavado con un disolvente del tipo descrito, a una temperatura superior a la de polimerización, para recuperar el polímero depositado.

5                    Cuando la actividad del catalizador ha declinado, el catalizador es regenerado por retirada de polímero como hemos descrito y por tratamiento subsiguiente con un gas oxidante a una temperatura elevada para retirar materia carbonosa residual. El catalizador puede activarse luego por  
10                    tratamiento con aire seco a 400-538°C., como hemos descrito en relación con la preparación del catalizador. La eliminación de la materia carbonosa puede ser facilitada poniendo en contacto el catalizador, después del tratamiento con disolvente y antes del tratamiento con el gas oxidante, con un  
15                    gas inerte, tal como nitrógeno, a una temperatura en la gama de 343 a 538°C preferiblemente de 343 a 426°C durante un tiempo en la gama de 30 minutos a una hora. Este tratamiento parece que retira el material carbonoso residual por cracking.

20                    EJEMPLO I

                         Se preparó como sigue un catalizador de acuerdo con este invento: 500 c.c. de un compuesto coprecipitado que comprendía 90% en peso de sílice y 10% en peso de alúmina (catalizador de cracking comercial) en forma píldoras de  
25                    4 x 4 mm., se sumergieron en 500 c.c. de una solución acuosa de nitrato crómico y nitrato de estroncio (concentración de 0,78 M de cada sal en la solución)., Después de 10 minutos,



se retiró el exceso de líquido por filtración y el compuesto se secó. El compuesto seco se dispuso en un tubo de acero inoxidable eléctricamente calentado. Se hizo pasar aire seco (no más de 0,5 moles % de  $H_2O$ ) a través del tubo durante 5 horas a una velocidad espacial gaseosa horaria de 300, manteniéndose el catalizador a  $510^{\circ}C$ . El catalizador producido contenía 2,5% en peso de cromo total como óxido, de los cuales 2,07% en peso correspondían a cromo hexavalente según se determinó por lixiviación con agua y midiendo el contenido de cromo en las aguas de lixiviación, y en una relación átomo-gramo de estroncio a cromo de 1:1.

#### EJEMPLO II

El catalizador preparado según el Ejemplo I se comparó con uno producido exactamente del mismo modo pero en ausencia de compuesto de estroncio. Los dos catalizadores se utilizaron en una serie de ciclos alternados de polimerización y regeneración. En los ciclos de polimerización, cada uno de los cuales duró 12 horas, una alimentación comprendiendo 97,4% en peso de iso-octano (2,2,4-trimetilpentano), 2% en peso de etileno, y 0,6% en peso de etano, se puso en contacto con un lecho fijo del catalizador a  $156-162^{\circ}C$ ,  $31,5 Kgs/cm^2$  y una velocidad horaria espacial de líquido de 6. El polímero depositado sobre el catalizador se eliminó al final de cada período de polimerización haciendo pasar iso-octano a través del reactor a  $190^{\circ}C$ . El polímero sólido se recuperó por evaporación del iso-octano.

Los catalizadores se regeneraron luego calentando



do en una corriente de nitrógeno a 455°C y una velocidad espacial horaria de gas de 500 durante una hora, poniendo en contacto con una mezcla de 98% de nitrógeno y 2% de oxígeno a una temperatura máxima de 510°C para quemar depósitos carbonosos, y calentando en aire seco durante 5 horas a 510°C y velocidad espacial horaria de gas de 300. Al final del período de regeneración, los catalizadores se usaron de nuevo en un período de polimerización, como antes se ha descrito. Una muestra del catalizador regenerado se analizó para determinar el contenido de cromo hexavalente (por levigación con agua) al final de cada período de regeneración. Se obtuvieron los resultados siguientes:

<u>Catalizador que contiene SrO</u>				
Nº. de regeneraciones.	Contenido de Cr <sup>+6</sup> peso %	Pérdida de Cr <sup>+6</sup> %	Conversión etileno % por pasada	
15	0	2,07	0	92
	1	1,73	16	96
	2	1,70	18	92
	3	1,57	24	94
20	4	1,57	24	94
<u>Catalizador libre de Sr</u>				
	0	2,16	0	93
	1	1,90	12	92
	2	1,59	26	96
25	3	1,39	36	95

Los datos anteriores muestran que el óxido de estroncio estabiliza el catalizador y retarda la disminución del contenido de cromo hexavalente. Aunque, en el caso del catalizador libre de estroncio, después de 3 regeneraciones, la proporción de conversión era aún grande, un uso más prolongado causa la disminución ulterior del contenido de cromo hexavalente del catalizador, y se llega a la desacti-



vación final antes que cuando está presente óxido de estroncio.

La desactivación del catalizador puede retardarse aún más efectuando la calcinación de los depósitos de carbono por debajo de  $427^{\circ}\text{C}$ . Así, cuando el catalizador del Ejemplo I se regeneró de este modo, omitiéndose el tratamiento preliminar con nitrógeno, la pérdida de cromo hexavalente fué de 8% después de una regeneración, 10% después de dos regeneraciones, 12% después de 3 regeneraciones, 17% después de 4 regeneraciones, y 18% después de 5 regeneraciones, siendo las condiciones de la polimerización como antes se han descrito.

### EJEMPLO III

La resistencia a la humedad del catalizador descrito en el Ejemplo I se comparó con la del catalizador libre de estroncio descrito en el Ejemplo II por tratamiento de cada catalizador con una corriente de aire que contenía 3 moles % de vapor de agua a  $510^{\circ}\text{C}$  durante 6 horas a una velocidad espacial de gas por hora de 300, continuando el contacto con aire seco (de no más de 0,5 mol % de agua) a la misma temperatura y velocidad espacial durante 5 horas, y determinando la pérdida de cromo hexavalente. El catalizador que contenía óxido de estroncio perdió sólo 5% de su cromo hexavalente, al paso que el catalizador libre de estroncio perdió 48% de su cromo hexavalente.

Los catalizadores de este invento pueden usarse en la preparación de polímeros de olefinas que oscilan en

225560



1406

sus propiedades desde líquidos viscosos, pesados, semisólidos, y materiales pegajosos a polímeros plásticos normalmente sólidos flexibles o quebradizos. No se obtienen efectos adversos sobre las propiedades del polímero o sobre los rendimientos cuando se usan los catalizadores de este invento.

Los polímeros así preparados tienen propiedades excelentes. Así, los polímeros preparados como se ha descrito en el E-jemplo II, por el uso de catalizador que contenía óxido de estroncio, tenían pesos moleculares (referidos a mediciones de viscosidad intrínseca utilizando soluciones de los polímeros en tetralina) que fluctuaban desde 10800 a 14300, densidades (a 20°C) que oscilaban desde 0,952 a 0,955, y puntos de fusión que fluctuaban desde 116 a 118°C. Los obtenidos utilizando el catalizador libre de estroncio del Ejemplo II tenían pesos moleculares desde 12000 a 13300, densidades (a 20°C) desde 0,950 a 0,954 y un punto de fusión de 117°C (determinado por las curvas de enfriamiento).

De lo que antecede, se verá que hemos creado un nuevo catalizador compuesto de polimerización que comprende óxido de cromo y una proporción estabilizante de óxido de estroncio, un método de preparar el catalizador y un método de polimerizar olefinas poniéndolas en contacto con el catalizador. Aún cuando ciertas composiciones, operaciones del procedimiento y complejos han sido descritos con el fin de ilustrarlo, es evidente que el invento no se limita a ellos.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos, el 1 de Junio de 1954, bajo el Número 433.804, se acoge a los beneficios del artículo 51 del

225560

T4



vigente Estatuto Ley sobre Propiedad Industrial.

-----  
---- N O T A ----  
-----

Los puntos de invención propia y nueva que se  
presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención  
5 en España, son los siguientes:

1º. Un procedimiento para la preparación de un  
catalizador, que comprende tratar un soporte sólido poroso,  
que comprende al menos un óxido seleccionado del grupo con-  
sistente en sílice y alúmina, con una dispersión de un com-  
10 puesto de cromo y una dispersión de un compuesto de estron-  
cio, pudiendo cada uno de dichos compuestos ser convertido  
en un óxido correspondiente al calentar, secar el compuesto  
resultante, y calentar para formar los óxidos.

2º. Un procedimiento según se reivindica en el  
15 punto 1º., caracterizado por poner en contacto el compuesto  
seco con aire seco a una temperatura en la gama de 400-538°C,  
durante un tiempo en la gama de 3 a 10 horas, para obtener un  
compuesto que contiene de 0,1 a 10% de cromo como óxido y de

225560



0,2 a 4 gramo-átomos de estroncio, como óxido de estroncio, por gramo-átomo de cromo.

5 3º. Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1º. ó 2º., caracterizado por que dicho compuesto de cromo es nitrato crómico y dicho compuesto de estroncio es nitrato de estroncio.

10 4º. Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1º. ó 2º., caracterizado porque dicho compuesto de cromo es ácido crómico y dicho compuesto de estroncio es nitrato de estroncio.

15 5º. Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1º. ó 2º., caracterizado por que dicho compuesto de cromo es ácido crómico y dicho compuesto de estroncio es hidróxido de estroncio.

6º. Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1º. ó 2º., caracterizado por que dicho compuesto de cromo es ácido crómico y dicho compuesto de estroncio es acetato de estroncio.

20 7º. Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1º. ó 2º., caracterizado por que dicho compuesto de cromo es ácido crómico y dicho compuesto de estroncio es carbonato de estroncio.

25 8º. Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1º. ó 2º., caracterizado por que dicho compuesto de cromo está presente en una cantidad en la gama de 0,1 a 10% en peso como óxido con al menos 0,1% en peso del cromo en estado hexavalente.



9°. Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1°. ó 2°. , caracterizado por que dicho compuesto de estroncio está presente como óxido en una cantidad en la gama de 0,2 a 4 gramo-átomos por gramo-átomo de cromo.

5 10°. Un procedimiento para polimerizar una olefina alifática, caracterizado por poner en contacto una olefina, en condiciones de polimerización, con un catalizador de polimerización de óxido de cromo compuesto que contiene una menor proporción de óxido de estroncio preparado según el procedimiento de los puntos 1°. a 9°. , y recuperar un polímero sólido de dicha olefina.

15 11°. Un procedimiento según se reivindica en el punto 10°. , caracterizado por poner en contacto una olefina alifática que tiene una longitud máxima de cadena de 8 átomos de carbono y sin ramificación de la cadena más próxima al doble enlace que la posición 4, con un catalizador preparado según el procedimiento de los puntos 1°. a 9°. , realizándose dicho contacto a una temperatura en la gama de 65 a 232°C.

20 12°. Un procedimiento según se reivindica en el punto 11°. , caracterizado por disolver dicha olefina en un hidrocarburo parafínico que tiene de 3 a 12 átomos de carbono por molécula para formar una solución que tiene una concentración de olefina en la gama de 0,1 a 10% en peso, realizándose dicho contacto a una presión suficiente para mantener la mezcla de hidrocarburos predominantemente en la fase líquida, y a una velocidad espacial horaria

25



de líquido en la gama de 0,1 a 20.

5 13°. Un procedimiento según se reivindica en los puntos 11°. ó 12°. , caracterizado por que dicha olefina es etileno y dicho disolvente es 2,2,4-trimetilpentano.

10 14°. Un procedimiento según se reivindica en los puntos 11°. ó 12°. , caracterizado por que dicha olefina es una mezcla de etileno y propileno, dicho disolvente es 2,2,4-trimetilpentano, y se recupera como producto del procedimiento un copolímero de etileno y propileno.

15 15°. Un procedimiento según se reivindica en los puntos 11°. ó 12°. , caracterizado por que dicha olefina es propileno y dicho disolvente es 2,2,4-trimetilpentano.

16°. Un procedimiento según se reivindica en los puntos 11°. ó 12°. , caracterizado por que dicha olefina es 1-buteno y dicho disolvente es 2,2,4-trimetilpentano.

20 17°. Un procedimiento según se reivindica en los puntos 11°. ó 12°. , caracterizado por que dicha olefina es 1-penteno y dicho disolvente es 2,2,4-trimetilpentano.

25 18°. Un procedimiento para la preparación de un catalizador.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que

225560



antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de diez y seis hojas y la presente, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid 14 DIC. 1951

P. A.

Alberto de Elzaburu

Por Poder.