

EX-I  
10811

303256



303256

P A T E N T E   D E   I N V E N C I O N

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,  
sus territorios y plazas de soberanía, a  
favor de:

SOCIETA EDISON - S. p. A. Settore Chimico

entidad italiana, domiciliada en Foro Bona-  
parte 31, Milan, Italia, relativa a:

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS  
SISTEMAS CATALITICOS".

=====

Inventores: Pietro Saccardo, Gianni Trada,  
Vittorio Fattore, Jean Herzenberg

Prioridad: Solicitud de Patente en Italia  
Nº 16875/63 de fecha 9 Agosto 1963.



303256

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a nuevos sistemas catalíticos y a un procedimiento para prepararlos. Más particularmente se refiere a sistemas catalíticos que contienen  
5 óxidos de cromo que se depositan sobre portadores y a un procedimiento para la preparación de los mismos. - - - - -

Es conocido que en algunos procesos de polimerización se emplean sistemas catalíticos que se forman con portadores, generalmente sílice o alúmina, o sílice-alúmina, sobre  
10 los cuales se ha depositado trióxido de cromo. - - - - -

La preparación de dichos sistemas catalíticos se realiza generalmente por medio de impregnación del portador con soluciones generalmente acuosas de trióxido de cromo o de sales de cromo que por calentado dan origen a una mezcla de  
15 trióxido y sesquióxido de cromo. - - - - -

El sistema catalítico así obtenido se somete luego a activación por calentado a altas temperaturas en presencia de aire. - - - - -

Según la presente invención se obtienen nuevos sistemas catalíticos tratando materiales sólidos apropiados para  
20 actuar como portadores con haluros de cromilo, particularmente cloruro, y sometiendo la masa así obtenida a activa-



303256

ción por calentado en presencia de oxígeno (o gases que lo contengan) o de gases inertes. - - - - -

5 Se ha hallado, en efecto, que impregnando portadores con cloruro de cromilo y sometiendo la masa obtenida a activación, se obtienen sistemas catalíticos que están dotados de actividad catalítica especial en los procedimientos de polimerización de alfa-olefinas. - - - - -

10 Según la presente invención, pueden emplearse, como materiales sólidos apropiados para actuar como portadores, todos los materiales que son ya conocidos en la técnica de preparación de sistemas catalíticos, como por ejemplo sílice, alúmina, kieselgur, piedra pómez, fosfato de aluminio, dióxido de titanio, etc. y mezclas de los mismos. - - - - -

15 Cuando los sistemas catalíticos según la presente invención se emplean en la polimerización de alfa-olefinas, se emplean entonces preferentemente como portadores sílice, alúmina o mezclas de los mismos. - - - - -

20 En las realizaciones prácticas de la presente invención dichos portadores se tratan con cloruro de cromilo que puede hallarse en estado líquido o gaseoso en solución con un solvente apropiado, como 1,2-dibromoetano, nitrobenzeno, cloroformo y tetracloruro de carbono. - - - - -

25 El procedimiento para preparar sistemas catalíticos según la presente invención permite obtener sistemas catalíticos que tienen también un contenido de cromo notable. Es po

303256



sible afirmar que los sistemas catalíticos según la presente invención que presentan un contenido de cromo inferior al 10 %, preferentemente entre 0.1 y 4 %, proporcionan muy buenos resultados en la polimerización de alfa-olefinas. - - -

5 La activación de los sistemas catalíticos según la presente invención se realiza por calentado a temperaturas del intervalo de 150° a 800°C en presencia de oxígeno (o gases que lo contengan) o de gas inerte. A fin de obtener sistemas catalíticos particularmente activos para la polimeriza-  
10 ción de alfa-olefinas la activación se realiza preferentemente a temperaturas comprendidas entre 300° y 600°C. - - -

En una solicitud de patente anterior a nombre del solicitante se ha revelado y reivindicado un procedimiento para preparar sistemas catalíticos que contienen compuestos de  
15 cromo por medio de reacción de un compuesto de cromo que con tiene flúor con un portador que contiene compuestos de silicio. - - - - -

Ejemplos de dichos sistemas catalíticos son los obtenidos por reacción de fluoruro de cromilo con portadores que  
20 contienen sílice. Estos proporcionan sistemas catalíticos especialmente activos para polimerizar alfa-olefinas. - - -

Se ha hallado ahora que un tal procedimiento para preparar sistemas catalíticos puede asociarse de forma apropiada al procedimiento de la presente invención a fin de obtener sistemas catalíticos particularmente efectivos para po-  
25 limerizar alfa-olefinas. Por ejemplo, los sistemas catalíti



20250

cos obtenidos tratando un portador que contiene compuestos de silicio con una mezcla de cloruro de cromilo y fluoruro de cromilo y sometiendo la masa obtenida a activación, cuando se han empleado en la polimerización de alfa-olefinas han desarrollado una extraordinaria eficacia más alta que la que presentan los sistemas catalíticos simples preparados por tratamiento de portadores que contienen silicio con fluoruro de cromilo y cloruro de cromilo, respectivamente. - - - -

Los siguientes ejemplos se dan con objeto de ilustrar mejor el concepto inventivo de la presente invención. - - -

EJEMPLO 1

Se introdujeron 0.9 g de cloruro de cromilo en un reactor provisto de tubería de burbujeo y tubería de salida superior. La tubería de burbujeo estaba conectada con una fuente de nitrógeno, mientras que la tubería de salida superior estaba conectada con un segundo reactor, que estaba construido de forma que pudiera funcionar según la técnica del lecho fluido, que contenía 10 g de sílice-alúmina con 87 % de sílice y 13 % de alúmina. Burbujeando nitrógeno en cloruro de cromilo, el vapor de este último se envió sobre sílice-alúmina que se mantenía a 150°C. - - - - -

Después de haber depositado todo el cloruro de cromilo sobre el sílice-alúmina se envió más nitrógeno, mientras la temperatura del sílice-alúmina se elevó a 520°C, a la cual se mantuvo durante 2 horas. - - - - -



Después de enfriado, el sistema catalítico así obtenido se utilizó con buenos resultados para polimerizar etileno en un producto sólido. - - - - -

EJEMPLO 2

5           Se colocaron 1.8 g de cloruro de cromilo y 20 g de sílice-alúmina en un aparato análogo al descrito en el ejemplo 1. Se depositó el cloruro de cromilo sobre sílice-alúmina empleando la misma técnica expuesta en el ejemplo 1, excepto que se empleó oxígeno en vez de nitrógeno. Cuando se  
10 se depositó todo el cloruro de cromilo sobre el sílice-alúmina se continuó enviando oxígeno durante 20 horas más, después de lo cual se activó el sistema catalítico durante 2 horas a 510°C en una corriente de aire seco. - - - - -

Después de enfriado, los sistemas catalíticos así obtenidos se emplearon eficazmente para polimerizar etileno en un polímero sólido. - - - - -

EJEMPLO 3

El sistema catalítico se preparó como sigue: se colocaron 5 g de cloruro de cromilo en un recipiente de vidrio provisto de tubería de burbujeo para gas y de tubería de salida para gas. Se hizo pasar una corriente de gas inerte a través de la tubería de burbujeo; la mezcla de gas inerte y de vapores de cloruro de cromilo se envió a través de la tubería de salida a un reactor que contenía sílice-alúmina con  
20 87 % de sílice. Después de aproximadamente 1 hora se paró  
25



303256

5 el envío de la mezcla gaseosa sobre el sílice-alúmina y el catalizador se activó por calentado durante 2 horas a alrededor de 500°C. Una parte de dicho sistema catalítico se empleó para polimerizar etileno en un polímero sólido con buenos resultados. - - - - -

EJEMPLO 4

10 Se introdujeron 0.9 g de cloruro de cromilo en un reactor de vidrio provisto de tubería de burbujeo y tubería de salida superior, que estaba conectada con un segundo reactor que podía funcionar según la técnica del lecho fluido y que contenía 15 g de sílice Ketjen previamente secados durante 1 hora a 350°C. Por medio de una corriente de aire seco a través de la tubería de burbujeo, se enviaron los vapores de cloruro de cromilo dentro del reactor que contenía sílice. - - - - -

15 Después de haber enviado todo el cloruro de cromilo, la temperatura del reactor que contenía sílice se elevó hasta 300°C a la cual se mantuvo durante 2 horas, manteniendo la corriente de aire seco. - - - - -

20 Después de este tratamiento se obtuvo una masa catalítica que contenía 1.58 % de cromo. - - - - -

EJEMPLO 5

Se introdujeron 1.4 g de cloruro de cromilo y 23 g de



3-3256

alúmina Ketjen de grado A previamente secados durante 3 horas a 500°C en un aparato análogo al descrito en el ejemplo 4. El cloruro de cromilo se depositó sobre la alúmina empleando la misma técnica expuesta en el ejemplo 4. - - - -

5 Después de calentado a 300°C durante aproximadamente media hora, en corriente de aire seco, se obtuvo una masa catalítica que contenía 2.14 % de cromo. - - - - -

EJEMPLO 6

10 En un frasco de vidrio de 0.5 l provisto de agitador y condensador de reflujo se introdujeron 120 ml de tetracloruro de carbono y 4.5<sup>g</sup> de cloruro de cromilo. En la solución así obtenida se introdujeron bajo agitación 50 g de sílice-alúmina Davison con 87 % de sílice y 13 % de alúmina, previamente secados durante 3 horas a 400°C. - - - - -

15 Después de haber agitado la suspensión así obtenida durante 90 minutos a aproximadamente 70°C, se extrajo el tetracloruro de carbono por destilación. - - - - -

20 El sílice-alúmina, sacado del frasco, se calentó a 300°C durante 1 hora en una corriente de aire seco en un reactor que podía funcionar según la técnica del lecho fluido. -

Después de este tratamiento, se obtuvo una masa catalítica que contenía 2.46 % de cromo. - - - - -

EJEMPLO 7

Se colocaron 2 g de cloruro de cromilo en un burbujea-

303256<sup>10</sup>



dor Monel a través del cual se hizo pasar una mezcla gaseosa que contenía 90 % de nitrógeno y 10 % de fluoruro de hidrógeno, con un caudal de 500 ml/minuto. - - - - -

5 La mezcla gaseosa que salía del burbujeador y que estaba compuesta de cloruro de cromilo, fluoruro de cromilo, clorofluoruro de cromilo, cloruro de hidrógeno, fluoruro de hidrógeno y nitrógeno se hizo pasar a temperatura ambiente a través de un reactor de acero no corrosible que contenía 100 g de sílice-alúmina Davison con 87 % de sílice y 13 % de alúmina. Cuando no quedó ya más cloruro de cromilo en el burbujeador, se paró el flujo de fluoruro de hidrógeno, manteniendo el flujo de nitrógeno a fin de purificar el catalizador de vapores ácidos ocasionales mantenidos físicamente en él. - - - - -

15 El catalizador así obtenido contenía 1.37 % de cromo.

EJEMPLO 8

En un aparato análogo al descrito en el ejemplo 6 se introdujeron 1.4 g de cloruro de cromilo y 16 g de sílice-alúmina Davison, que contenía 87 % de sílice y 13 % de alúmina, secados previamente a 400°C durante 2 horas. - - - - -

Por medio de una corriente de aire seco, se envió el cloruro de cromilo sobre el sílice-alúmina. - - - - -

Después de haber depositado todo el cloruro de cromilo sobre el sílice-alúmina, este último se calentó a 300°C durante media hora en corriente de aire seco. - - - - -



303256

El catalizador así obtenido contenía 2.02 % de cromo. -

N O T A

Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - - - - -

5

R E I V I N D I C A C I O N E S

1.- Procedimiento para la preparación de nuevos sistemas catalíticos, caracterizado porque se trata un material sólido apropiado para actuar como portador con por lo menos un haluro de cromilo y en particular con cloruro de cromilo y la masa así obtenida se somete a activación por calentado en presencia de oxígeno (o gases que lo contienen) o de gases inertes. - - - - -

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se trata un portador elegido del grupo compuesto de sílice, alúmina y sílice-alúmina, con por lo menos un haluro de cromilo y en particular con cloruro de cromilo y la masa así obtenida se somete a activación por calentado a temperatura comprendida entre 150°C y 800°C, preferentemente entre 300°C y 600°C, en presencia de oxígeno (o gases que lo contienen) o de gases inertes. - - - - -

3.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se emplea cloruro de cromilo en fase gaseosa. - - - - -



303256

4.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se emplea cloruro de cromilo en fase líquida o en solución. - - - - -

5 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se emplea una mezcla de cloruro de cromilo y fluoruro de cromilo en fase gaseosa. -

10 6.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se emplea una mezcla de cloruro de cromilo y fluoruro de cromilo respectivamente en fase líquida y en solución. - - - - -

7.- "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS SISTEMAS CATALITICOS". - - - - -

15 Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de once hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

BARCELONA, 10 AGO 1964

P.A.

M. CURELL SUÑOL