

O.G.: 18.749/CR.



PATENTE DE INTRODUCCION

374243

MEMORIA DESCRIPTIVA

Sobre:

"PROCESO DE POLIMERIZACION DE OLEFINAS CON UN OXIDO DE METAL DEL GRUPO V Y UN HIDRURO DE METAL ALCALINO".

Solicitante: UNION ESPAÑOLA DE EXPLOSIVOS, S.A., entidad española, con domicilio en Pº de la Castellana, nº 20 - MADRID-1 .



374243

Esta invención se refiere a un nuevo proceso para la polimerización del etileno en presencia de hidruros de metales alcalinos y catalizadores de óxido de metal del subgrupo 5.

5. Un objeto de nuestra invención es proporcionar nuevos catalizadores y promotores altamente útiles para la preparación de polímeros de alto peso molecular a partir de mezclas de gas que contienen etileno. Otro objeto es proporcionar un nuevo proceso para la polimerización del etileno en polímeros normalmente sólidos de alto peso molecular. Otro objeto más de nuestra invención es proporcionar un nuevo proceso para la conversión de mezclas de gas que comprenden esencialmente etileno en materiales plásticos o resinosos, sólidos, de alto peso molecular.
- 10.
15. Otro objeto más es proporcionar un proceso a relativamente baja temperatura y baja presión para la conversión de los gases que contienen etileno en materiales resinosos o plásticos de alto peso molecular. Un objeto adicional de la presente invención es proporcionar un proceso para la copolimerización del etileno con otros materiales polimerizables, particularmente con una monoolefina normalmente gaseosa tal como el propileno, para dar nuevos materiales resinosos. Estos y otros objetos de nuestra invención resultarán evidentes por la descripción que sigue de la misma.
- 20.
- 25.

De forma resumida, el proceso inventivo comprende de la conversión del etileno principalmente en polímeros resinosos de alto peso molecular, normalmente sólidos y en polímeros similares a la grasa por contacto con un hidruro de metal alcalino (un hidruro de Li, Na, K, Rb o Cs)

30.



- y vanadia u otro óxido de metal del subgrupo 5, preferentemente soportado sobre un óxido de metal difícilmente reducible tal como sílice, alumina activada, titanía, circona, arcillas, y similares. El proceso inventivo se efectúa
5. a temperaturas comprendidas entre 75°C. y 325°C. aproximadamente y presiones comprendidas entre la atmosférica y - 1054,5 Kg/cm², aproximadamente, o más altas, preferentemente entre 14,060 y 351,53 Kg/cm² aproximadamente, o - 70,30 Kg/cm², aproximadamente. Los materiales normalmente
10. sólidos producidos por la conversión catalítica tienden a acumularse sobre/y dentro del catalizador sólido. Es deseable suministrar a la zona de reacción un medio líquido que sirva tanto de medio de reacción como de disolvente - para los productos de reacción sólidos. Los medios de reacción
15. líquidos adecuados para la polimerización comprenden varios hidrocarburos, particularmente un hidrocarburo aromático tal como el benceno, tolueno o xilenos. Se puede - efectuar la conversión del etileno en ausencia de un medio de reacción líquido o disolvente y el catalizador con
20. teniendo los productos de conversión polímeros, sólidos, acumulados, puede ser tratado de vez en cuando, dentro o fuera de la zona de conversión, para efectuar la retirada de los productos de conversión y, si es necesario, se puede reactivar o regenerar el catalizador para su posterior
25. utilización.

La práctica del proceso de la presente invención conduce a unos polímeros de etileno de un peso molecular que varía dentro de amplios límites y propiedades físicas y mecánicas inherentes, que dependen de la selección de -

30. las condiciones de trabajo. El proceso inventivo está -

- 4 374243



5. caracterizado por poseer una extremada flexibilidad tanto en lo que respecta a las condiciones de trabajo como en lo que respecta a los productos que se puede obtener por el mismo. Así el presente proceso puede ser efectuado dentro de unas gamas de temperatura y presión que varían considerablemente. La práctica del presente proceso puede conducir a unos homopolímeros de etileno similares a la grasa que tienen un peso molecular aproximado comprendido entre 300 y 700, homopolímeros de etileno similares a la cera que tienen una viscosidad específica aproximada ($\times 10^5$) comprendida entre 1000 y 10.000, y homopolímeros de etileno resinosos y correosos que tienen una viscosidad específica aproximada ($\times 10^5$) de 10.000 a más de 300.000 [$(\eta_{relativa} - 1) \times 10^5$].
10. Por el término "polietileno resinoso y correoso" tal como se utiliza aquí, queremos decir un polímero que tiene un punto de fragilidad por debajo de -50°C (A.S.T.M. Método D746-51T), una resistencia al choque superior a 2,976 Kg por metro por 2,54 cm de entalla (A.S.T.M. Método D256-47T-máquina Izod) y un alargamiento mínimo a temperatura ambiente (25°C .) del 100%.
15. Se puede emplear el proceso de la presente invención para efectuar la copolimerización del etileno con otros materiales polimerizables, particularmente con propileno, u otros hidrocarburos monocolefínicos tales como n-butilenos, isobutileno, t-butiletileno, acetileno, butadieno, isopreno, y similares, usualmente en proporciones comprendidas entre 1 y aproximadamente 25% en peso, basado en el peso de etileno.
20. La proporción de hidruro sódico u otro hidruro de metal alcalino con relación al catalizador de óxido de

25. Se puede emplear el proceso de la presente invención para efectuar la copolimerización del etileno con otros materiales polimerizables, particularmente con propileno, u otros hidrocarburos monocolefínicos tales como n-butilenos, isobutileno, t-butiletileno, acetileno, butadieno, isopreno, y similares, usualmente en proporciones comprendidas entre 1 y aproximadamente 25% en peso, basado en el peso de etileno.
30. La proporción de hidruro sódico u otro hidruro de metal alcalino con relación al catalizador de óxido de

- 5 - 374243 4 DIC 1965



metal del subgrupo 5 (peso total de catalizador sólido) puede variar entre aproximadamente 0,05 y 2,5 partes en peso, pero usualmente está comprendida entre 0,5 y 1 parte en peso aproximadamente por parte en peso del catalizador del subgrupo 5. Se puede determinar fácilmente las proporciones óptimas en ejemplos específicos por simples ensayos en pequeña escala.

5. La proporción relativa de soporte con respecto al óxido de metal catalítico no es crítica y puede variar a través de una escala relativamente grande de modo que cada componente esté presente en cantidades de por lo menos aproximadamente 1 por ciento en peso. Las relaciones usuales de óxido de metal:soporte están comprendidas entre aproximadamente 1:20 y 1:1, o aproximadamente 1:10. Podemos emplear catalizadores de óxido de metal sílice acondicionados compuestos a base de sílice conteniendo aproximadamente de 1 a 80%, preferentemente de 5 a 35% aproximadamente, o aproximadamente 10%, de vanadia u otro óxido de metal catalítico del subgrupo 5 soportado sobre el mismo.
10. Se puede utilizar como soportes para nuestros catalizadores alúmina-gamma u otra alúmina activada, titanía y circona. Se pueden preparar por cualquier método conocido e igualmente se puede incorporar a/o depositar sobre la base de cualquier modo conocido los óxidos de vanadio u otro metal del subgrupo 5. El óxido de metal del subgrupo 5 se puede incorporar a la base del catalizador de cualquier modo conocido, por ejemplo por impregnación, coprecipitación, co-gelificación, y/o absorción, y la base del catalizador y/o los catalizadores acabados pueden ser estabilizados térmicamente por cualquier método conocido. También se
15. Se puede utilizar como soportes para nuestros catalizadores alúmina-gamma u otra alúmina activada, titanía y circona. Se pueden preparar por cualquier método conocido e igualmente se puede incorporar a/o depositar sobre la base de cualquier modo conocido los óxidos de vanadio u otro metal del subgrupo 5. El óxido de metal del subgrupo 5 se puede incorporar a la base del catalizador de cualquier modo conocido, por ejemplo por impregnación, coprecipitación, co-gelificación, y/o absorción, y la base del catalizador y/o los catalizadores acabados pueden ser estabilizados térmicamente por cualquier método conocido. También se
20. Se puede utilizar como soportes para nuestros catalizadores alúmina-gamma u otra alúmina activada, titanía y circona. Se pueden preparar por cualquier método conocido e igualmente se puede incorporar a/o depositar sobre la base de cualquier modo conocido los óxidos de vanadio u otro metal del subgrupo 5. El óxido de metal del subgrupo 5 se puede incorporar a la base del catalizador de cualquier modo conocido, por ejemplo por impregnación, coprecipitación, co-gelificación, y/o absorción, y la base del catalizador y/o los catalizadores acabados pueden ser estabilizados térmicamente por cualquier método conocido. También se
25. Se puede utilizar como soportes para nuestros catalizadores alúmina-gamma u otra alúmina activada, titanía y circona. Se pueden preparar por cualquier método conocido e igualmente se puede incorporar a/o depositar sobre la base de cualquier modo conocido los óxidos de vanadio u otro metal del subgrupo 5. El óxido de metal del subgrupo 5 se puede incorporar a la base del catalizador de cualquier modo conocido, por ejemplo por impregnación, coprecipitación, co-gelificación, y/o absorción, y la base del catalizador y/o los catalizadores acabados pueden ser estabilizados térmicamente por cualquier método conocido. También se
30. Se puede utilizar como soportes para nuestros catalizadores alúmina-gamma u otra alúmina activada, titanía y circona. Se pueden preparar por cualquier método conocido e igualmente se puede incorporar a/o depositar sobre la base de cualquier modo conocido los óxidos de vanadio u otro metal del subgrupo 5. El óxido de metal del subgrupo 5 se puede incorporar a la base del catalizador de cualquier modo conocido, por ejemplo por impregnación, coprecipitación, co-gelificación, y/o absorción, y la base del catalizador y/o los catalizadores acabados pueden ser estabilizados térmicamente por cualquier método conocido. También se



5. puede emplear el cobalto, calcio, magnesio, cobre y sales de cinc de ácido vanádico sobre un soporte de óxido de metal difícilmente reducible y se tratan preferentemente con hidrógeno bajo condiciones apropiadas para efectuar su reducción parcial antes de su utilización en nuestro proceso.

10. La vanadia u otro catalizador de óxido de metal del subgrupo 5 se somete a un tratamiento de reducción o de acondicionamiento antes de su utilización en el proceso de polimerización. El tratamiento de acondicionamiento o de reducción se efectúa preferentemente con hidrógeno aunque también se puede emplear otros agentes reductores tales como el monóxido de carbono, mezclas de hidrógeno y monóxido de carbono (gas de agua, gas de síntesis, etc.),

15. bióxido de azufre, sulfuro de hidrógeno, hidrocarburos deshidrogenables, etc., Se puede emplear el hidrógeno como agente reductor a temperaturas comprendidas entre 350°C. y 850°C. aproximadamente, aunque se emplea más a menudo a temperaturas comprendidas entre 450°C. y 650°C. La presión

20. parcial de hidrógeno en la operación de reducción o de acondicionamiento puede variar entre presiones subatmosféricas, por ejemplo incluso 0,0454 Kg (absoluta), y presiones relativamente altas de hasta 210,92 Kg/cm² o incluso más. La operación de reducción más sencilla se puede efectuar con hidrógeno aproximadamente a presión atmosférica.

25.

30. Se puede usar gases reductores tales como el monóxido de carbono y bióxido de azufre sensiblemente bajo las mismas condiciones que para el hidrógeno. Los hidrocarburos deshidrogenables se emplean usualmente a temperaturas de por lo menos 450°C. aproximadamente, y no superiores



- a 850°C. Son ejemplos de hidrocarburos deshidrogenables el acetileno, metano y otros hidrocarburos parafínicos normalmente gaseosos, hidrocarburos saturados normalmente líquidos, hidrocarburos aromáticos como el benceno, -
5. tolueno, xilenos y similares, polimetileno normalmente sólidos, polietileno o ceras parafínicas, y similares.

- La reducción parcial del catalizador de óxido de metal en el que está presente el metal en su estado -
10. pentavalente se puede efectuar en presencia del promotor de hidruro de metal alcalino, antes de contactar la combinación de catalizadores con el etileno.

- Hemos observado a veces que se puede eliminar o reducir substancialmente un período de inducción antes de la polimerización del etileno presionizando hidrógeno dentro del reactor que contiene el disolvente, etileno,
15. catalizador de óxido de metal y promotor, por ejemplo a presiones de hidrógeno comprendidas entre aproximadamente 0,70 y 63,27 Kg/cm² aproximadamente, con preferencia a 7,030 - 28,12 Kg/cm². Bajo estas condiciones sólo se -
20. reduce a etano una pequeña proporción del etileno.

- El hidruro de aluminio de litio, un agente reductor excepcionalmente activo, acondiciona y activa los catalizadores que contienen óxidos de metal pentavalente del subgrupo 5 incluso a temperaturas tan bajas como de
25. 35°C., aunque en general, se puede emplear temperaturas comprendidas entre 100 y 300°C. aproximadamente. En la -
- práctica, se trata el catalizador con una suspensión de LiAlH₄ en un hidrocarburo líquido a relaciones en peso de 0,2 a 1 aproximadamente de LiAlH₄ a catalizador sólido. -
30. El hidruro sódico (o sodio más H₂) es efectivo en el tra-

374243



tamiento reductor y de acondicionamiento a temperaturas superiores a los 180°C. aproximadamente y puede ser empleado en las mismas proporciones que el LiAlH_4 . También se puede emplear el hidruro cálcico para efectuar alguna reducción de V_2O_5 soportado sobre alúmina-gamma a 230°C. y temperaturas más altas.

El tratamiento de acondicionamiento anteriormente descrito es deseable no sólo para el catalizador nuevo, sino que también es necesario para el catalizador que ha quedado relativamente inactivo en la fase de polimerización. Según se describirá más adelante, el polímero formado en la reacción de polimerización debe ser retirado continuamente de las partículas de catalizador, preferentemente por medio de disolventes, y usualmente es necesario o deseable acondicionar una superficie catalizadora que ha sido liberada de alguna parte del polímero antes de emplearla nuevamente para efectuar la polimerización. Cuando ya no se puede hacer el catalizador suficientemente activo por simple retirada del polímero y acondicionamiento con un gas reductor según ha quedado descrito anteriormente, se puede regenerar por extracción con agua, sales amónicas o ácidos acuosos diluidos, quemando posteriormente los depósitos combustibles con oxígeno seguido de la fase de acondicionamiento. Se puede practicar la destoxificación de los catalizadores por tratamiento con soluciones acuosas diluidas de perácidos tales como los ácidos permolibdico, pervanádico o pertúngstico, seguido por el acondicionamiento con hidrógeno de los catalizadores.

Se puede emplear el catalizador en varias formas y tamaños, por ejemplo como polvo, gránulos, microesferas,



- 9 -

4 DIC. 1968

374243

torta de filtro molida, grumos, o nódulos conformados. Una forma conveniente en la que se puede emplear el catalizador es como gránulos de un tamaño aproximado de 20-100 mallas por cada 2,54 cm.

5. La materia de carga para el presente proceso de polimerización comprende con preferencia esencialmente etileno. Las materias de carga de etileno pueden contener hidrocarburos inertes, tales como en las corrientes de gas de refinería, por ejemplo, metano, etano, propano, etc.
10. Sin embargo, es preferible emplear unas materias de carga de etileno lo más puras y concentradas que se pueda obtener. Cuando la materia de carga contiene propileno así como etileno, estas dos olefinas pueden contribuir a la producción de productos resinosos de alto peso molecular.
15. La relación molar entre el etileno y el propileno puede variar dentro de la escala de 0,1 a 20 aproximadamente. La materia de carga puede contener otros componentes tales como pequeñas cantidades de hidrógeno y puede contener otros materiales polimerizables tales como el butileno, acetileno, t-butiletileno, etc.
- 20.

Es deseable reducir al mínimo o evitar la introducción de oxígeno, bióxido de carbono, agua o compuestos del azufre en contacto con el catalizador.

25. En general, se puede efectuar la polimerización en el presente proceso a temperaturas comprendidas entre 75 y 325°C. aproximadamente. El aumento de la temperatura de polimerización tiende a reducir el peso molecular medio y la densidad del polímero producido por el proceso. Usualmente se efectúa la polimerización en el presente proceso
30. a temperaturas de por lo menos 175°C. aproximadamente a la

374243

4 DIC. 1963



5. gama más estrecha preferida de los 225 a 275°C. aproximadamente. El uso conjunto de temperaturas de polimerización comprendidas entre aproximadamente 230 y 260°C. aproximadamente y un medio de reacción de hidrocarburo líquido - tal como el benceno, xilenos, decalina, o decalinas de metilo es altamente deseable en la producción de polímeros de etileno que tienen viscosidades específicas ($\times 10^5$) comprendidas normalmente entre 10.000 y 30.000.

10. Se ha comprobado que el presente proceso puede ser empleado para la producción de polímeros de etileno - de peso molecular relativamente alto a presiones relativamente bajas. El proceso de la presente invención se puede efectuar en cierto grado incluso a presión atmosférica. - El límite más alto que se puede emplear de presión de polimerización viene dictado por consideraciones económicas y limitaciones de equipo y puede ser de 703 a 1406 Kg/cm² aproximadamente, o incluso más. Una gama de presión de polimerización generalmente útil y económicamente deseable está comprendida entre 14,060 y 351,53 Kg/cm², aproximadamente, con preferencia entre 35,15 y 105,45 Kg/cm², - aproximadamente, por ejemplo de 70,30 Kg/cm² aproximadamente.

25. El tiempo de contacto o la velocidad espacial - empleados en el proceso de polimerización serán seleccionados con referencia a otras variables del proceso, catalizadores, el tipo específico de producto deseado y el grado de conversión del etileno deseado en cualquier serie o paso dado sobre el catalizador. En general, esta variable puede ser ajustada fácilmente para obtener los resultados deseados. En las operaciones en las que se hace fluir en

30.

374243

4 DIC.



- continuo la materia de carga de olefina dentro y fuera de contacto con el catalizador sólido, las velocidades espaciales horarias del líquido apropiadas se seleccionan habitualmente entre aproximadamente 0,1 y 10 volúmenes, con preferencia entre 0,5 y 5 aproximadamente o 2 volúmenes -
5. aproximadamente de solución de olefina en un medio de reacción líquido, que es habitualmente un hidrocarburo aromático tal como el benceno, xilenos, o tetralina, o un hidrocarburo cicloalifático, tal como decalina (decahidro naftaleno).
- 10.

- La cantidad de etileno en tal solución puede estar comprendida entre 2 y 50% aproximadamente en peso, con preferencia entre 2 y 10 por ciento en peso aproximadamente. Cuando se reduce la concentración de etileno en el medio de reacción líquido por debajo del 2 por ciento en peso aproximadamente, el peso molecular y la viscosidad de fusión de los productos polímeros tienden a caer bruscamente. En general la velocidad de polimerización del etileno tiende a aumentar cuando se aumenta la concentración del etileno en el medio de reacción líquido. Sin embargo, la velocidad de polimerización del etileno, para formar polímeros normalmente sólidos, de alto peso molecular, es con preferencia tal que no dé dichos polímeros sólidos en cantidades que excedan de manera notable la solubilidad de los mismos en dicho medio de reacción líquido bajo las condiciones de reacción, usualmente de hasta 5-7 por ciento en peso, excluidas las cantidades de productos polímeros que son adsorbidas selectivamente por el catalizador. Aunque se puede usar concentraciones de etileno su
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

374243



- periores al 10 por ciento en peso en el medio de reacción líquido, las soluciones de polímero de etileno superiores al 5-10% en el medio de reacción resultan muy viscosas y difíciles de manipular y puede tener lugar un grave agrietamiento o fisuración de las partículas o fragmentos de catalizador de óxido de metal sólido, resultando en el arrastre del catalizador bajo forma de polvos finos con la solución de los productos de polimerización y una pérdida considerable de catalizador del reactor.
- 5.
10. En las operaciones en serie, se emplea unos períodos de trabajo comprendidos entre media y 60 horas aproximadamente y se carga la autoclave de reacción con etileno cuando desciende la presión como resultado de la reacción de conversión de olefina.
15. La relación en peso disolvente:catalizador puede variar dentro de la gama de 5 a 3000 aproximadamente, o incluso más para los sistemas de fabricación. El empleo de altas relaciones de disolvente:catalizador, que resulta posible gracias a la presencia de un hidruro de metal alcalino, es muy importante para la obtención de rendimientos considerables de polímero.
20. Las materias de carga de olefina pueden ser polimerizadas en la fase de gas y en ausencia de un medio de reacción líquido por contacto con los hidruros de metal alcalino y catalizadores de óxido de metal. Después de completar la reacción de polimerización deseada resulta ya posible tratar el catalizador sólido para la recuperación de los productos de polimerización sólidos, por ejemplo por extracción con disolventes apropiados. Sin embargo, con el fin de obtener velocidades más elevadas de con
- 25.
- 30.



- 13
374243

- versión de olefina y con vistas a retirar continuamente los productos de conversión sólidos del catalizador, es altamente preferible efectuar la conversión de la olefina en presencia de un medio de reacción líquido apropiado. También se puede emplear el medio de reacción líquido como medio de contactación de la olefina con el catalizador preparando una solución de la materia de alimentación de olefina en el medio de reacción líquido y contactando la solución resultante con el catalizador de polimerización.
- 5.
- 10.

El medio de reacción líquido funciona como disolvente para retirar parte del producto normalmente sólido de la superficie del catalizador.

- Se puede emplear varias clases de hidrocarburos o sus mezclas que son líquidos y prácticamente inertes bajo las condiciones de polimerización del presente proceso. Se puede emplear miembros de las series de hidrocarburos aromáticos, particularmente los hidrocarburos aromáticos mononucleares, a saber el benceno, tolueno xilenos, mesitileno y mezclas de xileno-p-cimeno. También se puede emplear el tetrahidronaftaleno. Además, podemos emplear hidrocarburos aromáticos tales como el etilbenceno, isopropilbenceno, sec-butilbenceno, t-butilbenceno, etiltolueno, etilxilenos, hemimeliteno, pseudocumeno, prehniteno, isodureno, dietilbencenos, isoamilbenceno, y similares. Se puede obtener fracciones de hidrocarburos aromáticos apropiadas por la extracción selectiva de las naftas aromáticas, procedentes de las operaciones de hidroformación tales como destilados o productos residuales, procedentes de las fracciones de
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



ciclos de alimentación de operaciones de craqueo, etc.

Podemos emplear también ciertos naftalenos alquílicos que son líquidos bajo las condiciones de la reacción de polimerización, por ejemplo, 1-metilnaftaleno, -

5. 2-isopropilnaftaleno, 1-n-amilnaftaleno y similares, o -
fracciones producidas comercialmente que contienen estos -
hidrocarburos.

Se puede emplear también ciertas clases de hidrocarburos alifáticos como un medio de reacción de hidrocarburo líquido en el presente proceso. Así, podemos emplear

10. varios hidrocarburos saturados (alcanos y cicloalcanos) -
que son líquidos bajo las condiciones de la reacción de polimerización y que no se craquean de manera sensible bajo las condiciones de reacción. Se puede emplear bien alcanos
15. o cicloalcanos puros o mezclas que se puede obtener en el comercio, desprovistas de venenos catalizadores. Por ejemplo, podemos emplear naftas o kerosenos de primera destilación conteniendo alcanos y cicloalcanos. Específicamente, podemos emplear alcanos líquidos o licuados tales como -
20. n-pentano, n-hexano, 2,3-dimetilbutano, n-octano, iso-octano (2,2,4-trimetilpentano), n-decano, n-dodecano, ciclohexano, metilciclohexano, dimetil-ciclopentano, etilciclohexano, decalina, metildecaldas, dimetildecaldas y similares.

25. También podemos emplear un medio de reacción de hidrocarburo líquido comprendiendo olefinas líquidas, por ejemplo, n-hexenos, ciclohexeno, octenos, hexadecenos y -
similares.

30. Los productos de polimerización normalmente sólidos que son retenidos sobre la superficie del catalizador

- 15 374243



- o polímeros de etileno similares a la grasa pueden funcionar por sí mismos en cierto modo como un medio de reacción de hidrocarburo licuado, pero es altamente deseable añadir a los mismos un hidrocarburo reductor de la viscosidad, -
5. tal como los mencionados anteriormente, en la zona de reacción.

- El medio de reacción de hidrocarburo líquido debería ser liberado de los venenos antes de su utilización en la presente invención por un tratamiento con ácidos, -
10. por ejemplo con ácido p-toluenosulfónico anhidro, ácido sulfúrico, o por tratamientos equivalentes, por ejemplo -
15. con haluros de aluminio, u otros catalizadores de Friedel-Crafts, anhídrido maleico, calcio, hidruro cálcico, sodio u otros metales alcalinos, hidruros de metales alcalinos,
15. hidruro de aluminio de litio, hidrógeno y catalizadores de hidrogenación (hidro-refinación), filtración a través de -
- una columna de granos de cobre o metal del grupo 8^o, etc., o por combinaciones de tales tratamientos.

- Hemos purificado los xilenos químicamente puros
20. por reflujo con una mezcla de 8 por ciento en peso de catalizador de MoO_3 - Al_2O_3 y LiAlH_4 (50 c.c. xileno-1 g. catalizador-0,2 g. LiAlH_4) a presión atmosférica, seguido de la destilación de los xilenos. Se puede conseguir una purificación aún más efectiva del disolvente por calentamiento
25. del mismo a 225-250°C. aproximadamente con sodio e hidrógeno o bien con NaH más un 8 por ciento en peso de molibdena-alúmina en un recipiente a presión.

- Se puede realizar fácilmente el control de la -
30. temperatura durante el curso del proceso de conversión del etileno debido a la presencia en la zona de reacción de -



374243

una gran masa de líquido que tiene una capacidad térmica relativamente alta. El medio de reacción de hidrocarburo líquido puede ser refrigerado por intercambio térmico - dentro o fuera de la zona de reacción.

5. Cuando se emplea disolventes tales como los xilenos, puede tener lugar alguna alquilación de los mismos por el etileno bajo las condiciones de reacción. El alqui- lato se retira con grasa en el presente proceso, puede - ser separado de la misma por destilación fraccionada y, -
10. si se desea, se puede volver a la zona de polimerización.

Los siguientes ejemplos específicos son facilitados con el fin de ilustrar pero no de limitar indebidamente nuestra invención. Se llevó a cabo las reacciones - de polimerización en un autoclave de acero inoxidable de

15. 250ml. provista de un dispositivo agitador del tipo de es tribo de accionamiento magnético que fue agitado dentro - de la zona de reacción.

Ejemplo 1

20. Se cargó el reactor bajo una capa de gas de hi- drógeno con 100 cc. de tolueno purificado, 0,3g. de hidru ro de litio y 1 g. de 10 por ciento en peso de V_2O_5 sopor tado sobre gel de sílice, de 30 a 80 mallas por cada 2,54 cm. que fue pre-reducido antes de su utilización con hidróge- no a 350°C. y presión atmosférica durante 16 horas. Se ca- lentó el contenido del reactor con agitación a 230°C. y -
25. luego se presionizó etileno dentro de la mezcla de reacción a una presión parcial inicial de 47,75 Kg/cm². Luego se - re-presionizó etileno dentro del reactor de vez en cuando según se iba consumiendo. Se continuó la reacción durante
30. 44,5 horas, resultando en una caída de presión de etileno

374243

#4 DIC



total de 43,58 Kg/cm². La operación dio 8,1 g. por g. de catalizador de vanadia-sílice de un polímero de etileno sólido y correoso que tenía una densidad a 24°C. de 0,9590, una plasticidad Williams de 30,2 y una viscosidad de fusión de 8X10⁴ poises (método de Dienes y Klëmm, J. Appl. Phys. 17, 458-78 (1946)). La reacción dió también 3,7 g. por g. de catalizador de polietilenos sólidos similares a la grasa y algún tolueno de alquilato.

10. Cuando se empleó el catalizador de vanadia-sílice sin promotor alguno, no se pudo obtener el polímero de etileno sólido, según se muestra por el siguiente experimento. Se cargó la autoclave con 10 g. de 10 por ciento en peso de V₂O₅ soportado sobre gel de sílice, aproximadamente de 40 a 100 mallas por cada 2,54 cm², pre-reducido con hidrógeno a 350°C. y a presión atmosférica durante 15. 16 horas. Se cargó también el reactor con 100 cc. de tolueno deshidratado y descarbonatado. Las operaciones de carga fueron realizadas bajo una capa de hidrógeno. Luego se calentó el contenido del reactor con agitación a 232°C. y 20. luego se introdujo etileno a una presión inicial de 54,48 Kg/cm². Se agitó el contenido del reactor durante 20,5 horas. Esta reacción no dió el polímero de etileno sólido; sólo se obtuvieron 4 g. de un líquido coloreado.

25. En otra prueba de control, se empleó un catalizador de vanadia-alúmina en ausencia de un promotor, según se muestra en el siguiente experimento. Se cargó el reactor con 10 g. de 10 por ciento en peso de V₂O₅ soportado sobre una alúmina-gamma, pre-reducido con hidrógeno a 30. 350°C. del mismo modo que en los catalizadores de vanadia-sílice antes citados. Se cargó el reactor con 50 cc. de -

374243



5. tolueno deshidratado y descarboxatado y se calentó su contenido con agitación a 202 °C. Luego se introdujo el etileno dentro del reactor a una presión parcial de 59,75 Kg/cm² y se continuó la agitación durante 22 horas. Esta reacción dio solamente una cantidad muy pequeña de polímero de etileno sólido.

Ejemplo 2

10. Se cargó el reactor bajo una capa de gas de hidrógeno con 100 cc. de benceno que había sido secado sobre sodio, 0,2 g. de hidruro sódico y 1 g. de catalizador de vanadia-sílice preparado como en el Ejemplo 1. Se calentó el contenido del reactor con agitación a 230°C y luego se presionizó etileno dentro del reactor a una presión parcial inicial de 35,85 Kg/cm². Se continuó la reacción durante 57 horas, presionizando el etileno dentro del reactor intermitentemente según se iba consumiendo. La caída de presión de etileno total fue de 16,87 Kg/cm². La operación dio como resultado la producción de 2,40 g. por g. de catalizador de vanadia-sílice de polietilenos sólidos que tenían una densidad a 24°C de 0,9586, una plasticidad Williams de aproximadamente 17 y una viscosidad de fusión de aproximadamente 10⁴ poises. La reacción dio también 1,5 g. por g. de catalizador de polietilenos similares a la grasa sólidos y algún benceno alquilado.

25.

Ejemplo 3

30. Se repitió el proceso del Ejemplo 1 pero se substituyó el hidruro potásico en una décima parte en peso por el hidruro sódico del Ejemplo 1 y se reemplazó el catalizador de vanadia-sílice por un peso igual de 10 por ciento en peso de Nb₂O₅ soportado sobre una alúmina activada, pre-reducido por la misma técnica que el catalizador de vanadia -



sílice. Se trata los productos de reacción para separar los polietilenos sólidos.

Ejemplo 4

- Se cargó el reactor bajo una capa de gas de hidrógeno con 100 cc. de decalina que había sido purificada por tratamiento con gel de sílice, 0,5 g. de hidruro sódico y 5 g. de 10 por ciento en peso de Ta_2O_5 soportado sobre alúmina-gamma, de 30 mallas por cada 2,54 cm., que había sido pre-reducido con hidrógeno a presión atmosférica durante 16 horas aproximadamente, a 550°C. Se calentó el contenido del reactor con agitación en presencia de hidrógeno a 299°C. y luego se presionizó etileno dentro del reactor a una presión parcial inicial de 68,54 Kg/cm². Se continuó la reacción durante 20 horas para dar 2,8 g. por g. de catalizador de tántala-alúmina de polietilenos sólidos. También se produjo un alquilato de decalina con un rendimiento de aproximadamente 0,24 g. por g. de catalizador.

- Los polímeros producidos por el proceso de esta invención pueden ser sometidos a los pos-tratamientos que se desee, para adecuarlos a determinados usos o imprimirles las propiedades deseadas. Así, los polímeros pueden ser extruídos, molidos mecánicamente, transformados en películas o fundidos, o convertidos en esponjas o látex. Se puede incorporar antioxidantes, estabilizadores, cargas, extendedores, plastificantes, pigmentos, insecticidas, fungicidas, etc., a los polietilenos y/o a los subproductos de alquilatos o "grasas". Se puede emplear los polietilenos como materiales de revestimiento, barreras de gas, ligantes, etc., con un campo de aplicación mayor incluso que los polietilenos fabricados según los procesos anteriores.



- Los polímeros producidos por el proceso de la presente invención, especialmente los polímeros que tienen altas viscosidades específicas, se pueden mezclar con los polietilenos de peso molecular más abajo para darles rigidez o flexibilidad u otras propiedades deseadas. Los productos resinosos sólidos producidos por el proceso de la presente invención se pueden mezclar igualmente, en cualquier proporción deseada, con aceites de hidrocarburos, ceras, tales como las ceras parafínicas o de petro-latá, con ceras de ésteres, con polibutilenos de alto peso molecular, y con otros materiales orgánicos. Se puede disolver o dispersar pequeñas proporciones comprendidas entre 0,01 y 1 por ciento aproximadamente de los diversos polímeros de etileno producidos por el proceso de la presente invención en aceites lubricantes de hidrocarburos para aumentar el índice de viscosidad y para reducir el consumo de aceite cuando se emplea en motores los aceites mezclados; se puede mezclar mayores cantidades de polietilenos con aceites de varias clases y para varios usos.
5. Los productos que tienen un peso molecular de 50.000 o más producidos por la presente invención, pueden ser empleados en pequeñas proporciones para aumentar substancialmente la viscosidad de los aceites de hidrocarburos líquidos fluentes y como agentes de gelificación para tales aceites. La solución de aproximadamente 1 gramo de un polímero de etileno que tiene una viscosidad específica $\times 10^5$ de aproximadamente 50.000 en aproximadamente un litro de xilenos a una temperatura próxima al punto de ebullición produce una solución extremadamente viscosa.
10. Los polímeros producidos por el presente proce-
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



374243

so pueden ser sometidos a tratamientos químicos de modificación, tales como de halogenación, halogenación seguida de deshalogenación, sulfo-halogenación por tratamiento con cloruro de sulfurilo o mezclas de cloro y bióxido de azufre, sulfonación, y otras reacciones a las que se puede someter los hidrocarburos.

- 5. someter los hidrocarburos.

N O T A

La Patente de Introducción, que se solicita por diez años, para España, de acuerdo con la vigente Legislación, deberá reacer sobre: "PROCESO DE POLIMERIZACION DE OLEFINAS CON UN OXIDO DE METAL DEL GRUPO V Y UN HIDRURO DE METAL ALCALINO", citándose como Fuente de Procedencia, la Patente americana nº 2.791.575, de Standard Oil Company - (de Indiana), según las características esenciales de las siguientes:

- 10.
- 15.

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

1ª.- Proceso de polimerización de olefinas con un óxido de metal del grupo V y un hidruro de metal alcalino, que consiste en contactar el etileno con un hidruro de metal alcalino y un catalizador que comprende esencialmente un óxido de un metal del subgrupo 5 de la tabla periódica a una temperatura de reacción de polimerización comprendida entre 75°C y 325°C aproximadamente, y separar un polímero normalmente sólido así producido.

- 20.
- 25.
- 30.

2ª.- Proceso de polimerización de olefinas con un óxido de metal del grupo V y un hidruro de metal alcalino, según la reivindicación 1ª en el que la relación de dicho hidruro de metal alcalino a dicho catalizador, en peso, está comprendida entre 0,05 y 2,5 aproximadamente.

3ª.- Proceso de polimerización de olefinas con -



374243

- un óxido de metal del grupo V y un hidruro de metal alcalino, según la reivindicación 1ª que consiste en contactar el etileno con un hidruro de metal alcalino y un catalizador preparado por tratamiento de una menor proporción de un pentóxido de metal del subgrupo 5 soportado sobre una mayor proporción de un óxido de metal difícilmente reducible con un gas reductor a una temperatura comprendida entre 350°C y 850°C aproximadamente para producir un catalizador que comprende un óxido de metal del subgrupo 5 de valencia inferior, y separar un polímero normalmente sólido así producido.
- 5.
- 10.

- 4ª.- Proceso de polimerización de olefinas con un óxido de metal del grupo V y un hidruro de metal alcalino, según la reivindicación 3ª en el que dicho gas reductor es el hidrógeno.
- 15.

- 5ª.- Proceso de polimerización de olefinas con un óxido de metal del grupo V y un hidruro de metal alcalino, según la reivindicación 3ª en el que la relación del hidruro de metal alcalino a dicho catalizador, en peso, está comprendida entre 0,05 y 2,5 aproximadamente.
- 20.

- 6ª.- Proceso de polimerización de olefinas con un óxido de metal del grupo V y un hidruro de metal alcalino, según la reivindicación 3ª en el que la reacción de polimerización se efectúa en presencia de un medio de reacción de hidrocarburo líquido.
- 25.

- 7ª.- Proceso de polimerización de olefinas con un óxido de metal del grupo V y un hidruro de metal alcalino, según la reivindicación 5ª en el que dicho pentóxido de metal del subgrupo 5 es V_2O_5 .
- 30.

- 8ª.- Proceso de polimerización de olefinas con -

4 DIC.



un óxido de metal del grupo V y un hidruro de metal alcalino, según la reivindicación 6ª en el que dicho pentóxido de metal del subgrupo 5 es Nb₂O₅.

5. 9ª.- Proceso de polimerización de olefinas con un óxido de metal del grupo V y un hidruro de metal alcalino, según la reivindicación 6ª en el que dicho pentóxido de metal del subgrupo 5 es Ta₂O₅.

10. 10ª.- Proceso de polimerización de olefinas con un óxido de metal del grupo V y un hidruro de metal alcalino, según la reivindicación 6ª en el que dicho hidruro de metal alcalino es el hidruro sódico.

15. 11ª.- Proceso de polimerización de olefinas con un óxido de metal del grupo V y un hidruro de metal alcalino, según la reivindicación 6ª en el que dicho hidruro de metal alcalino es el hidruro de litio.

12ª.- Proceso de polimerización de olefinas con un óxido de metal del grupo V y un hidruro de metal alcalino, según la reivindicación 6ª en el que dicho hidruro de metal alcalino es el hidruro potásico.

20. 13ª.- Proceso de polimerización de olefinas con un óxido de metal del grupo V y un hidruro de metal alcalino, según la reivindicación 1ª que consiste en contactar el etileno en una concentración comprendida entre 2 y 10 por ciento en peso aproximadamente en un medio de reacción de hidrocarburo líquido a una temperatura de reacción comprendida entre 200°C y 300°C aproximadamente bajo presión con un hidruro de metal alcalino y un catalizador preparado por tratamiento de una menor proporción de un pentóxido de metal del subgrupo 5 soportado sobre una mayor proporción de un óxido de metal difícilmente reducible con hidró

25.

30.



4 DIC. 1969

5. geno bajo condiciones adecuadas para efectuar la reducción parcial de dicho pentóxido de metal del subgrupo 5 mientras está soportado sobre dicho óxido de metal difícilmente reducible, incluyendo dichas condiciones una temperatura comprendida entre 350°C y 850°C aproximadamente, estando comprendida la relación en peso de dicho catalizador entre 0,05 y 2,5 aproximadamente, y separar un polímero de etileno normalmente sólido así producido.

10. 14ª.- Proceso de polimerización de olefinas con un óxido de metal del grupo V y un hidruro de metal alcalino, según la reivindicación 13ª en el que dicho medio de reacción de hidrocarburo líquido es un hidrocarburo aromático monocíclico de bajo punto de ebullición.

15. 15ª.- Proceso de polimerización de olefinas con un óxido de metal del grupo V y un hidruro de metal alcalino, según la reivindicación 14ª en el que dicho hidrocarburo es el benceno.

20. 16ª.- Proceso de polimerización de olefinas con un óxido de metal del grupo V y un hidruro de metal alcalino, según la reivindicación 13ª en el que dicho hidruro de metal alcalino es el hidruro sódico.

25. 17ª.- Proceso de polimerización de olefinas con un óxido de metal del grupo V y un hidruro de metal alcalino, según reivindicación 13ª en el que dicho hidruro de metal alcalino es el hidruro de litio.

18ª.- Proceso de polimerización de olefinas con un óxido de metal del grupo V y un hidruro de metal alcalino, según la reivindicación 13ª en el que dicho hidruro de metal alcalino es el hidruro potásico.

30. 19ª.- Proceso de polimerización de olefinas con

374243

4 DIC. 1969



un óxido de metal del grupo V y un hidruro de metal alcalino, según la reivindicación 13ª en el que dicho hidruro de metal alcalino es el hidruro sódico y dicho pentóxido de metal es V_2O_5 .

5. 20ª.- Proceso de polimerización de olefinas con un óxido de metal del grupo V y un hidruro de metal alcalino, según la reivindicación 13ª en el que dicho hidruro de metal alcalino es el hidruro de litio y dicho pentóxido de metal es V_2O_5 .

10. 21ª.- "PROCESO DE POLIMERIZACION DE OLEFINAS CON UN OXIDO DE METAL DEL GRUPO V Y UN HIDRURO DE METAL ALCALINO".

Según queda sustancialmente descrito en la presente memoria que consta de veinticinco hojas escritas a máquina por una sola cara.

15.

Madrid, 4 de Diciembre de 1969.

UNION ESPAÑOLA DE EXPLOSIVOS, S.A.

P. Po.

FRANCISCO GARCIA CABREDO
P. P.

Firmado: M.ª Dolores Jorquera