

33372



4 D

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE <u>C.08</u>
SUBCLASE <u>F</u>

PATENTE DE INTRODUCCION

374244

M E M O R I A     D E S C R I P T I V A

S o b r e:

"PROCESO CATALITICO PARA LA PREPARACION DE UN POLIMERO DE ETILENO  
EMPLEANDO NIQUEL SOBRE CARBON Y UN METAL ALCALINO"

-----

Solicitante: UNION ESPAÑOLA DE EXPLOSIVOS, S.A., de nacionalidad  
española, con domicilio en P<sup>o</sup> de la Castellana, 20.  
MADRID-1.

-----

374244



5. Esta invención se refiere a un proceso para la conversión del etileno en productos de hidrocarburos similares a la cera y a la grasa, resinosos, normalmente sólidos por contacto con un metal alcalino y un catalizador de níquel-carbón.

10. Un objeto de la invención es proporcionar unos nuevos catalizadores 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 proceso a relativamente baja temperatura y baja presión para la conversión del etileno con rendimientos importantes en polímeros normalmente sólidos de alto peso molecular que tienen pesos moleculares más altos de 300. Estos y otros objetos de nuestra invención resultarán evidentes por la descripción que sigue de la misma.

15. De una manera resumida, el proceso inventivo comprende la conversión del etileno con rendimientos importantes en polímeros de alto peso molecular que tienen un peso molecular de por lo menos 300 y que comprenden los polímeros de etileno resinosos similares a la grasa, a la cera y tenaces, por contactación del etileno con sodio u otro metal alcalino y un catalizador de carbón activado-níquel que comprende esencialmente níquel elemental en una menor proporción, usualmente entre 0,1 y 20 por ciento en peso aproximadamente, y una mayor proporción de carbón activado, preferentemente un carbón vegetal de coco. La puesta en contacto se efectúa a temperaturas comprendidas entre 25°C y 250°C aproximadamente. Es altamente deseable suministrar a la zona de reacción un medio líquido que sirva tanto de medio de reacción como de disolvente

20.

25.

30.

374244

- 3 -

4



- para los productos de reacción sólidos. Los medios de reacción líquidos apropiados para la polimerización comprenden varios hidrocarburos, particularmente un hidrocarburo aromático tal como el benceno, tolueno o xilenos. La conversión del etileno se puede efectuar en ausencia de un medio de reacción líquido o disolvente y el catalizador conteniendo 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 utilización. La presión parcial de etileno en la zona de reacción puede variar entre aproximadamente la presión atmosférica y 1054,5 Kg/cm<sup>2</sup>, o incluso presiones más elevadas, pero usualmente se efectúa a presiones comprendidas entre 14,06 y 351,5 Kg/cm<sup>2</sup> aproximadamente, o más a menudo a 70.30 Kg/cm<sup>2</sup> aproximadamente.
- 5.
- 10.
- 15.

- 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 las condiciones de trabajo. El proceso inventivo está caracterizado por poseer una extremada flexibilidad - tanto en lo que respecta a las condiciones de trabajo como en lo que se refiere 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 -
- 20.
- 25.
- 30.

374244

- 4 -



- 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 aproximadamente, y homopolímeros de etileno resinosos y tenaces que tienen una viscosidad específica aproximada ( $\times 10^5$ ) de 10.000 a más de 300.000  $\left[ \frac{(\text{relativa}-1) \times 10^5}{\gamma} \right]$ . Por el término "polietileno resinoso y tenaz" tal como se utiliza aquí queremos decir un polímero que tiene un punto de fragilidad por debajo de  $-50^\circ\text{C}$ . (A.S.T.M. Método D746-51T), una resistencia al choque superior a 2,97 Kgm. por cada 2,54 cm de entalla (A.S.T.M. Método D256-47T-máquina Izod) y un alargamiento mínimo a temperatura ambiente ( $25^\circ\text{C}$ ). del 100%.
- 5.
- 10.

- Se puede añadir otros materiales reactivos al etileno, particularmente propileno u otros hidrocarburos mono-olefínicos tales como n-butilenos, isobutilenos, t-butiletileno; acetileno, butadieno, isopreno, y similares, usualmente en proporciones comprendidas entre 1 y 25% en peso aproximadamente, basado en el peso de etileno.
- 15.

- Una característica importante de la presente invención es el empleo de un metal alcalino, a saber litio, sodio, potasio, rubidio o cesio. Podemos emplear mezclas de los metales alcalinos tales como sodio-potasio eutécticos u otras aleaciones que comprenden metales alcalinos. La inclusión del metal alcalino con el catalizador de níquel tiene como resultado unos mayores rendimientos de polímeros sólidos de etileno. El catalizador de níquel, cuando se emplea con sodio u otro metal alcalino, actúa bien en presencia de grandes proporciones de medio de reacción líquido, se alarga la vida del catalizador de polimerización de níquel y se puede obtener fácilmente polímeros
- 20.
- 25.
- 30.

374244

- 5 -



que tiene las gamas deseables de propiedades físicas y químicas.

5. La proporción de sodio u otro metal alcalino - empleada en nuestro proceso puede variar entre 0,001 y - aproximadamente 2 partes en peso por parte en peso de catalizador de níquel (peso total de catalizador sólido). Usualmente se emplea el sodio en proporciones comprendidas entre aproximadamente 0,1 y 1,0 parte en peso por parte en peso del catalizador de níquel. Las proporciones óptimas pueden ser determinadas fácilmente en ejemplos específicos, por simples ensayos en pequeña escala con las materias de alimentación específicas, el medio de reacción líquido, la relación medio de reacción: catalizador, el catalizador, la temperatura, la presión y la naturaleza del producto que se desee.
- 10.
- 15.

- El componente de níquel del catalizador se extiende sobre una mayor proporción de un carbón activado. Así, podemos emplear carbones vegetales activados, derivados de los materiales celulósicos, particularmente coco, que tienen áreas superficiales comprendidas entre 700 y 1.200 metros cuadrados aproximadamente por gramo, volúmenes de poros de aproximadamente 0,53 a 0,58 cc. por gramo y diámetros de poros de aproximadamente 20 a 30 A., y, en algunos casos, pequeñas cantidades de oxígeno - combinado. El carbón vegetal activado u otro soporte de carbón puede ser pretratado con ácido nítrico antes de su uso como soporte catalizador con el fin de retirar - los materiales básicos, por ejemplo, según se describe en la solicitud de Privilegio de Patente de los E.E.U.U. , nº provisional 164.825, presentada el 27 de mayo de 1.950 a nombre de E.F. Peters.
- 20.
- 25.
- 30.



374244

La preparación de los catalizadores de níquel - soportados sobre cartón activado, particularmente carbón vegetal de coco, es bien conocida en la especialidad y - los métodos de prepara-ción no forman parte de la presen-  
5. te invención. Usualmente preferimos preparar el catalizador por una técnica barata, sencilla y eficaz, que se describe brevemente más adelante.

- Un método apropiado de preparación del catali-  
zador comprende la absorción de nitrato de níquel a partir  
10. de una solución acuosa sobre un carbón activado poroso tal como un carbón vegetal apropiado en una cantidad suficiente para producir el contenido de níquel deseado en el catali- zador acabado. Luego se trata térmicamente el carbón vege- tal que contiene sal de níquel adsorbida para efectuar -  
15. la descomposición del nitrato de níquel con el fin de formar óxido de níquel, convenientemente por calentamiento bajo un vacío parcial tal como de 1 a 20 mm. de mercurio (presión absoluta) o, preferentemente en presencia de vapor. El catalizador resultante, comprendiendo principalmente óxi-  
20. do de níquel-carbón vegetal, se reduce con hidrógeno antes de su uso en la polimerización para producir el catalizador activo. El tratamiento con hidrógeno del catalizador de - óxido de níquel-carbón vegetal se puede efectuar a tempe- raturas comprendidas entre 175°C. y 400°C. aproximadamente, preferentemente de 200 a 250°C aproximadamente, y a presio-  
25. nes de hidrógeno comprendidas entre 1 mm. de mercurio y - 140,60 Kg/cm<sup>2</sup> aproximadamente, durante un periodo de tiem- po suficiente para reducir el NiO en el catalizador a ní- quel elemental. Una preparación ejemplar de un catalizador  
30. de níquel-carbón vegetal es proporcionada en la solicitud Peters antes mencionada.



374244

Aunque el catalizador de níquel puede contener entre aproximadamente 0,1 y 20 por ciento en peso de níquel, usualmente empleamos un catalizador que contiene entre 3 y 10 por ciento en peso aproximadamente de níquel.

5. El soporte de carbón activado parece desempeñar un papel único en el catalizador puesto que hemos - descubierto que otros soportes que podrían ser considerados como equivalentes a primera vista, reducen considerablemente o destruyen virtualmente el poder del catalizador para producir polímeros sólidos a partir del etileno, es decir los soportes de alúmina y sílice tal como el kieselguhr.
- 10.

15. Si se desea emplear el catalizador de níquel-carbón activado en forma de nódulos suficientemente grandes para ser retenidos en un tamiz de 20 mallas o de por lo menos aproximadamente 2,54 mm. en su dimensión mayor, es deseable nodulizar el catalizador de níquel-carbón con entre aproximadamente 50 y 95 por ciento en peso, basado en el peso total del nódulo, de un material de carga de óxido de metal difícilmente reducible tal como la alúmina, titania, circonita o sílice. La nodulización del catalizador de níquel-carbón con tales materiales - de soporte inertes y porosos (cargas) se describe en - la Solicitud de Privilegio de Patente de los EE.UU. nº 20. Provisional 259.508, presentada el 1 de diciembre de 25. 1.951 por B.L. Evering y otros, la cual se incorpora - aquí como referencia.

30. Se puede emplear el catalizador en varias - formas y tamaños, por ejemplo bajo forma de polvo, gránulos, microsferas, torta de filtro molida, grumos, o



374244

nódulos conformados. Una forma conveniente en la que se puede emplear los catalizadores es como gránulos de un tamaño comprendido entre aproximadamente 20-100 mallas por cada 2,54 cm.

5. Aunque se puede polimerizar el etileno para producir polímeros normalmente sólidos en presencia de catalizadores de carbón vegetal-níquel-metal alcalino incluso a temperatura ambiente, preferimos emplear temperaturas comprendidas entre 75°C y 150°C.
10. Las presiones de reacción pueden variar dentro de la gama de aproximadamente 1,054 Kg/cm<sup>2</sup> de presión parcial de etileno y la máxima presión parcial de etileno que se puede emplear económicamente en un equipo comercial apropiado, por ejemplo de hasta 2109 Kg/cm<sup>2</sup>.
15. Una gama de presión parcial de etileno conveniente para la fabricación de polímeros sólidos mediante el empleo del presente catalizador está comprendida entre 14,060 y 351,5 Kg./cm<sup>2</sup> aproximadamente, lo que constituye una ventaja evidente con relación a los procesos de polimerización del etileno comerciales a alta presión que al parecer precisan unas presiones de trabajo comprendidas entre 1406 y 3515 Kg/cm<sup>2</sup> aproximadamente,
20. Una ventaja importante que resulta del empleo conjunto de catalizador de níquel-carbón y metal alcalino es el hecho de que se puede emplear altas relaciones disolvente:catalizador, por ejemplo relaciones comprendidas entre aproximadamente 5 y 3000 cc. de disolvente por gramo de catalizador, condiciones bajo las cuales se obtendría un rendimiento considerablemente
- 25.
- 30.



374244

reducido de polímero de etileno sólido en ausencia del metal alcalino.

5. La materia de carga para el presente proceso de polimerización comprende con preferencia etileno - esencialmente. Las materias de carga de etileno pueden contener hidrocarburos inertes, como en las corrientes de gas de refinería, por ejemplo metano, etano, propano, etc. Sin embargo, es preferible emplear unas materias de carga de etileno lo más puras y concentradas que -  
10. se pueda obtener. Es deseable reducir al mínimo o evitar la introducción de oxígeno, bióxido de carbono, agua o compuestos del azufre en contacto con el catali-  
zador.

15. El tiempo de contacto o la velocidad espacial empleados en el proceso de polimerización serán seleccionados con referencia a las otras variables, catali-  
zador, 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 varia  
20. ble puede ser ajustada fácilmente para obtener los resul-  
tados deseados. En la operación en la que se hace fluir en continuo la materia de carga de olefina dentro y fuera de contacto con el catalizador sólido, las velocidades espaciales horarias del líquido apropiadas se seleccio-  
25. nan habitualmente entre aproximadamente 0,1 y 10 volúme-  
nes, con preferencia entre 0,5 y 5 aproximadamente ó 2 volúmenes aproximadamente de solución de olefina en un medio de reacción líquido, que es habitualmente un hidrocarburo aromático tal como el benceno o xilenos; tetra-  
30. lina u otro hidrocarburo cicloalifático, tal como ciclo-

374244



hexano o decalina (decahidronaftaleno).

- La cantidad de etileno en tal solución puede estar comprendida entre el 2 y 50% en peso aproximadamente, con preferencia entre 2 y 10 por ciento en peso aproximadamente o, por ejemplo, entre 5 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 aproximadamente, excluidas las cantidades de productos polímeros que son adsorbidas selectivamente por el catalizador. Aunque se puede usar concentraciones de etileno superiores 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 del catalizador, resultando en el arrastre del catalizador bajo forma de polvos finos con la so-
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



lución de productos de polimerización y una pérdida considerable de catalizador del reactor.

5. En las operaciones en serie, se emplea unos periodos de trabajo comprendidos entre media y 20 horas aproximadamente, usualmente entre 1 y 4 horas aproximadamente, y se carga la autoclave de reacción con etileno cuando desciende la presión como consecuencia de la reacción de conversión de olefina.

10. La relación en peso disolvente: catalizador - puede variar dentro de la gama de 5 a 3000 aproximadamente, o incluso más elevada para los sistemas del proceso de fabricación. El empleo de altas relaciones disolventes: catalizador, que resulta posible gracias a la presencia de un metal alcalino, es muy importante para la obtención de rendimientos sustanciales de polímero.

15. Las materias de carga de olefina pueden ser - polimerizadas en la fase gaseosa y en ausencia de un medio de reacción líquido por contacto con los catalizadores de níquel-carbón vegetal y metales alcalinos. 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 conversión de olefina y con vistas a eliminar continuamente los productos de conversión sólidos del catalizador, es altamente preferible efectuar la conversión de la olefina en presencia de medios de reacción líquidos apropiados. El medio de reacción líquido se puede emplear también como medio de contactación de la

20.

25.

30.

374244



olefina con el catalizador preparando una solución - de las materias de alimentación olefínicas en el medio de reacción líquido y contactando la solución resultante con el catalizador de polimerización.

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

10. Se puede emplear varias clases de hidrocarburos o sus mezclas que son líquidas 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, hemimetileno, pseudocimeno, prehniteno, isodureno, dietilbencenos, isoamilbenceno y similares. Se puede obtener fracciones de hidrocarburos aromáticos apropiados 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 ciclos de alimentación de operaciones de craqueo, etc.

20. También podemos emplear ciertos naftalenos alquílicos que son líquidos bajo las condiciones de la reacción de polimerización, por ejemplo, 1-metilnaftaleno, 2-isopropilnaftaleno, 1-n-amilnaftaleno y similares, o fracciones producidas comercialmente conteniendo
- 25.
- 30.



estos hidrocarburos **374244**

- También se puede emplear ciertas clases de - hidrocarburos alifáticos como un medio de reacción de hidrocarburo líquido en el presente proceso. Así, podemos emplear varios hidrocarburos saturados (alcanos y cicloalcanos) que son líquidos bajo las condiciones de reacción de polimerización y que no se craquean de manera sensible bajo las condiciones de reacción. Se puede emplear bien alcanos o cicloalcanos puros o mezclas que se puede obtener en el comercio, desprovistos de venenos catalizadores. Por ejemplo, podemos emplear naftas o kerosenos de primera destilación con teniendo alcanos y cicloalcanos. Específicamente podemos emplear alcanos líquidos o licuados tales como el n-pentano, n-hexano, 2,3-dimetilbutano, n-octano, iso-octano (2,2,4-trimetilpentano), n-decano, n-dodecano, ciclohexano, metilciclohexano, dimetilciclopentano, etilciclohexano, decalina, metildecaldas, dimetildecaldas y similares.
- 5.
- 10.
- 15.
20. También podemos emplear un medio de reacción de hidrocarburo líquido comprendiendo olefinas líquidas, por ejemplo n-hexenos, ciclohexeno, octenos, hexadecenos y similares.
25. Los productos de polimerización normalmente sólidos que son retenidos sobre la superficie del catalizador 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 -
30. reductor de viscosidad, tal como los mencionados anteriormente, en la zona de reacción.

El medio de reacción de hidrocarburo líquido

374244<sup>-14-</sup>



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

- Hemos purificados los xilenos químicamente puros por reflujo con una mezcla de 8 por ciento de  $\text{MoO}_3$  sobre catalizador de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{LiAlH}_4$  (50 cc. xileno-*lg.* catalizador-0,2 g.  $\text{LiAlH}_4$ ) a presión atmosférica, seguido de la
15. destilación de los xilenos. Se puede lograr una purificación aún más efectiva del disolvente por calentamiento del mismo a 225-250°C. aproximadamente con sodio e hidrógeno o bien  $\text{NaH}$  más 8 por ciento en peso de catalizador
20. de  $\text{MoO}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  en un recipiente a presión.

- Se puede realizar fácilmente el control de la temperatura durante el curso del proceso de conversión del etileno debido a la presencia en la zona de reacción de una gran masa de líquido que tiene una capacidad térmica relativamente alta. El medio de reacción hidrocarburo
25. líquido puede ser refrigerado por intercambio térmico dentro o fuera de la zona de reacción.

- Cuando se emplea disolventes tales como los xilenos puede tener lugar alguna ligera alquilación de los
30. mismos por el etileno bajo las condiciones de reacción.



376264

El alquilato se elimina con grasa en el presente proceso, puede ser separado del mismo por destilación fraccionada y, 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. Las operaciones de los ejemplos fueron efectuadas en recipientes a presión de acero inoxidable provistos de un dispositivo agitados de accionamiento magnético que fué girado a través del líquido dentro del recipiente con el fin de obtener una buena contac tación del etileno y los componentes del catalizador.
- 5.
- 10.

Ejemplo 1

- Se cargó el reactor de 100 cc. con 50 cc, de decalina pura, recientemente destilada, 0,1 g. de sodio y 1 g. de catalizador de níquel en polvo (de menos de 325 mallas). El catalizador consistía en 5 por ciento de níquel metálico sobre un carbón vegetal activado comercial, que fué preparado embebiendo una solución de hexahidrato de nitrato níqueloso en el carbón vegetal, sometiendo el  $Ni(NO_3)_2$ -carbón vegetal al calor en presencia de vapor (a 482,2°C) para efectuar la descomposición del nitrato para formar NiO-carbón vegetal y por reducción de éste con hidrógeno a 200°C durante 16 horas a presión atmosférica. La mezcla del reactor fué calentada a 125°C. bajo una capa de hidrógeno, y luego se introdujo etileno comercial deshidratado y descarbonatado a una presión de etileno de 73,11 Kg/cm<sup>2</sup>. Se continuó la reacción durante 45 minutos, dando como resultado una caída de presión de etileno de 29,87 Kg/cm<sup>2</sup>. Se interrumpió la reacción porque el recipiente de reacción estaba atascado de polímero
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

374244<sup>26</sup> -



- de etileno que impedía el funcionamiento del agitador. La reacción dió 2,56 gramos de polímero de etileno resinoso por gramo del catalizador de carbón vegetal-níquel, teniendo dicho polímero una viscosidad específica de 17.600, una densidad a 24°C, de 0,9486 y una viscosidad de fusión de  $7,9 \times 10^5$  poises. Se moldeó el polietileno en una película tenaz y flexible. Se produjo también un polímero de etileno sólido, similar a la grasa con un rendimiento de 0,8 gramo por gramo de catalizador de níquel.

#### Ejemplo 2

- Se cargó el reactor de 100 cc. con 1 g. de catalizador de carbón vegetal-níquel de la misma composición y fabricación que el empleado en el Ejemplo 1, 0,1 g. de sodio y 50 cc. de xilenos purificados. Se calentó el contenido del reactor a 125°C. bajo una capa de hidrógeno, y luego se introdujo etileno comercial deshidratado y descarbonatado a una presión de etileno de 72,40 Kg/cm<sup>2</sup>. Se continuó la reacción durante 60 minutos, durante el curso de la cual la caída de la presión de etileno fue de 28,82 Kg/cm<sup>2</sup>. La reacción dió 1,80 gramos de un polietileno resinoso y tenaz por gramo de catalizador de carbón vegetal-níquel, teniendo dicho polímero una viscosidad específica de 21.300, una viscosidad de fusión de  $1,15 \times 10^6$  poises y una densidad a 24°C. de 0,9533. El polietileno resinoso fué moldeado en una película tenaz y flexible. La reacción dió también 0,91 gramo de un polímero de etileno sólido, similar a la grasa por gramo de catalizador.

#### Ejemplo 3

Se cargó el reactor de 100 cc. con 1 gramo del



374244

5. catalizador de carbón vegetal-níquel en polvo de la misma composición (reducido con hidrógeno a 220°C., 16 horas, 1 atmósfera) que el empleado en el Ejemplo 1, 0,2 g. de sodio y 50 cc. de xilenos purificados. Se calentó el contenido del reactor a 102°C. bajo una capa de hidrógeno - y luego se introdujo etileno a una presión parcial de - 8,78 Kg/cm<sup>2</sup>. Se continuó la reacción durante 300 minutos, con introducción intermitente de etileno en el reactor, siendo la caída de presión de etileno total de 31,28 Kg/cm<sup>2</sup>.
10. La reacción dió 1,24 gramos de polietileno resinoso por - gramo de catalizador, teniendo dicho polietileno una viscosidad específica de 44.700, una viscosidad de fusión de  $9,8 \times 10^4$  poises y una densidad a 24°C de 0,9442. La - reacción dió también 0,41 gramo por gramo de catalizador
15. de un polietileno similar a la grasa.

Ejemplo 4

20. Se cargó el reactor de 250 cc. con 100 cc. de decalina pura, 0,1 g. de sodio y 1 g. de un catalizador que tenía la composición, 1 por ciento en peso de níquel, 9 por ciento en peso de carbón vegetal de coco activado y 90 por ciento en peso de circonia, preparado como se ha descrito en la Solicitud nº 259.508 a nombre de - Evering y otros, y se redujo antes de su uso con hidrógeno durante 16 horas a 225°C. y a presión atmosférica.
25. El catalizador de níquel fué empleado en forma - de partículas de 60-100 mallas. Se calentó el contenido del reactor a 120°C. para dispersar el sodio a través de la decalina, y luego se refrigeró a 75°C., conduciendo ambas operaciones bajo una capa de hidrógeno. Luego se
30. introdujo etileno a una presión parcial de 72,05 Kg/cm<sup>2</sup>

374<sup>18</sup>244



- y se continuó la reacción durante 245 minutos, resultando una caída de presión de etileno de 25,30 Kg/cm<sup>2</sup>. La reacción dió 2,35 gramos de polietileno resinoso, sólido por gramo del catalizador de Ni-C-ZrO<sub>2</sub>, teniendo dicho polímero una viscosidad específica de 39.500, una viscosidad de fusión de 1X10<sup>7</sup> poises y una densidad a 24°C. de 0,9472. El polímero resinoso fué moldeado en una película tenaz y flexible. También se produjo 0,26 gramo por gramo de catalizador de un polímero de etileno sólido, similar a la grasa.
- 5.
- 10.

#### Ejemplo 5

- Se cargó el reactor de 100 cc. con 50 cc. de decalina pura, 0,1 g. de sodio y 1 g. de catalizador de níquel reducido con hidrógeno de la misma composición y fabricación que el usado en el Ejemplo 4. Se calentó el contenido del reactor bajo una capa de hidrógeno a 102°C. y luego se introdujo etileno a una presión parcial de 71,05 Kg/cm<sup>2</sup>. Se continuó la operación durante 125 minutos, tiempo durante el cual el reactor estaba lleno de polietileno sólido, haciendo que se atascara el agitador. La caída de presión de etileno durante el periodo de agitación fué de 4,92 Kg/cm<sup>2</sup>. Es evidente que exceptuando el fallo mecánico, se podría haber obtenido un periodo de reacción mucho más alto con el consiguiente aumento en la producción de polietileno sólido. La reacción dió 0,74 gramo de polietileno resinoso, sólido por gramo del catalizador de níquel, teniendo dicho sólido una viscosidad específica de 43.800, una viscosidad de fusión de 9,2X10<sup>6</sup> poises y una densidad a 24°C. de 0,9495.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



flexible. La reacción dió también 0,26 gramo por gramo - de catalizador de un polímero de etileno similar a la grasa, sólido.

#### Ejemplo 6

5. La carga del reactor fué la misma que en el Ejemplo 5, pero se efectuó la reacción a 126°C, con una presión inicial de etileno igual que la del Ejemplo 5, Se continuó la reacción durante 46 horas, con introducción intermitente de etileno en el reactor. La caída -
10. de presión de etileno total fué de 54,13 Kg/cm<sup>2</sup>. Esta reacción dió 2,33 gramos de polietileno resinoso por gramo de catalizador de Ni-C-ZrO<sub>2</sub>, teniendo dicho polietileno una viscosidad específica de 22.700, una viscosidad de fusión de 5,9X10<sup>6</sup> poises y una densidad a
15. 24°C. de 0,9506. La resina fué moldeada en una película tenaz y flexible. La reacción dió también 0,72 gramo - de un polietileno sólido, similar a la grasa por gramo del catalizador de níquel.

#### Ejemplo 7

20. Se cargó el reactor de 250 cc. con 100 cc. de tolueno purificado, 0,2 g. de litio y 1 g. de 5% de níquel-carbón vegetal que fué pretratado con hidrógeno a 200°C. y a presión atmosférica durante 16 horas. Se calentó el contenido del reactor a 128°C. bajo una capa -
25. de hidrógeno y luego se introdujo etileno a la presión de 64,68 Kg/cm<sup>2</sup>. En el curso del periodo de reacción de aproximadamente 20 horas, la caída de presión fué de - aproximadamente 10,77 Kg/cm<sup>2</sup>. La reacción dió 4,7 gramos por gramo de catalizador de carbón vegetal-níquel de un
30. polímero de etileno tenaz y extensible y 0,6 gramo de -



polímero de etileno sólido, similar a la grasa por -  
gramo de catalizador.

#### Ejemplo 8

5. Se cargó el reactor de 250 cc. con 100 cc. de decalina pura, 0,01 g. de potasio y 1 g. del catalizador de carbón vegetal-níquel empleado en el -  
Ejemplo 1. Se calentó el contenido del reactor bajo una capa de hidrógeno a 75°C. y luego se introdujo etileno a una presión parcial de 77,33 Kg/cm<sup>2</sup>. Se -  
10. continuó la reacción durante 300 minutos para dar un polímero de etileno de alto peso molecular.

#### Ejemplo 9

15. Se cargó el reactor de 250 cc. con 100 cc. de tolueno purificado, 0,1 g. de catalizador de 5% de níquel-carbón vegetal de coco que había sido reducido con hidrógeno a presión atmosférica durante 16 horas a 200°C., y 0,1 g. de sodio. Se calentó el contenido del reactor a 127°C. bajo una capa de hidrógeno y luego se introdujo etileno comercial a una  
20. presión parcial de 64,68 Kg/cm<sup>2</sup>. Después de un periodo de reacción de 20 horas, la reacción dió 13,7 g. de polímero de etileno resinoso por gramo de catalizador, junto con 5,2 g. de polímeros similares a la cera y a la grasa por gramo de catalizador. La repe  
25. tición de la tanda en ausencia de sodio redujo el rendimiento de polímero resinoso al 56% y el rendimiento de grasa y ceras al 71%.

#### Ejemplo 10

30. Se cargó el reactor de 250 cc. con 0,1 g. del catalizador de níquel reducido preparado del mismo



5. modo que el catalizador del Ejemplo 9, 100 cc. de tolueno purificado y 0,1 g. de litio. Se calentó el contenido del reactor con agitación bajo una capa de hidrógeno a 127°C. y luego se introdujo etileno a la presión de 65,38 Kg/cm<sup>2</sup>. Se continuó la reacción durante un periodo de 20 horas. Incluso a la elevada relación disolvente:catalizador empleada en esta tanda, el rendimiento de polímero de etileno sólido fué de 4,5 gramos por gramo de catalizador y el rendimiento de polímeros de etileno similares a la grasa fué de 7,7 gramos por gramo de catalizador.

En todos los ejemplos, se determinó la viscosidad de fusión por el método de Dienes y Klemm. J. Appl. Phys. 17 458-78 (1946), a 145°C.

15. Se realizó un intento para preparar un polietileno sólido usando un catalizador de Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Se preparó el catalizador embebiendo hexahidrato de nitrato níqueloso a partir de una solución acuosa en un gel de alúmina, descomponiendo posteriormente el nitrato de níquel embebido, secando el catalizador y calcinándolo en aire a una temperatura de aproximadamente 600°C. durante 4 horas. Luego se redujo el catalizador con hidrógeno a 220°C. y presión atmosférica durante 16 horas. El catalizador así preparado contenía 8 por ciento en peso de Ni. Se cargó el reactor de 250 cc. con 100 cc. de xilenos purificados, 0,5 g. de sodio y 5 g. del catalizador de níquel-alúmina reducido (30-100 mallas). se calentó el contenido del reactor bajo una capa de hidrógeno a 101°C. y luego se introdujo etileno a la presión parcial de 70,30 Kg/cm<sup>2</sup>. Durante el periodo de
- 20.
- 25.
- 30.



- reacción de 22 horas, se aumentó gradualmente la temperatura de reacción a una temperatura final de 223°C. La caída de presión de etileno total fué de 77,33 Kg./cm<sup>2</sup>. La reacción dió sólo una traza de polímero de etileno similar a la cera (sustancialmente insoluble en xilenos a temperatura ambiente), 0,56 gramo por gramo de catalizador de un polímero de etileno similar a la grasa y 0,42 gramo por gramo de catalizador de xilenos alquilados. Los polímeros de etileno similares a la grasa eran altamente solubles en los xilenos a temperatura ambiente.
- 5.
- 10.

- Se hará observar que el comportamiento del catalizador de níquel-alúmina en presencia de sodio es marcadamente diferente del comportamiento de los catalizadores de níquel-carbón vegetal, en lo que respecta a la formación de polietilenos resinosos de alto peso molecular. Los resultados obtenidos con los catalizadores de níquel-alúmina se hallan también en marcado contraste con los resultados presentados en los ejemplos anteriores, en los que se empleó un óxido de metal similar a la alúmina como carga para el níquel-carbón vegetal, a saber los ejemplos relativos al empleo de los catalizadores de níquel-carbón vegetal-circona.
- 15.
- 20.

- Se verá que el níquel y el carbón vegetal sufren alguna interacción específica que da un catalizador capaz de producir polietilenos resinosos, de alto peso molecular que tienen solubilidades relativamente bajas incluso en xilenos calientes, más bien que polietilenos similares a la cera o a la grasa que son mucho más solubles en los xilenos calientes.
- 25.
- 30.



- En las operaciones en gran escala se puede emplear el esquema del proceso de fabricación mostrado en la solicitud a nombre de Peters y otros, número provisional 222.802, presentada el 25 de abril de 1.951. Hay que
5. hacer constar que los polietilenos de peso molecular - más elevado producidos en nuestro proceso son adsorbidos selectivamente por el catalizador de níquel-carbón vegetal y pueden ser retirados del mismo por extracción con disolvente según se ha descrito en la mencionada -
10. solicitud de Peters y otros.

- Los polímeros producidos por el proceso de esta invención pueden ser sometidos a cualquier tratamiento posterior que se desee, para adecuarlos a los usos específicos o darles las propiedades deseadas. Así pues, los
15. polímeros pueden ser extruídos, molidos mecánicamente, transformados en películas o colados, o convertidos en esponjas o látex. Se puede incorporar a los polietilenos antioxidantes, estabilizadores, cargas modificadoras de viscosidad, plastificantes, pigmentos, insecticidas,
20. fungicidas, etc., y/o en los subproductos de alquilatos o "grasas". Los polietilenos pueden ser empleados como materiales de revestimiento, ligantes, etc.

- Los polímeros producidos por el proceso de la presente invención, especialmente los polímeros que tienen altas viscosidades específicas, se pueden mezclar -
25. con los polietilenos de peso molecular inferior para - dar rigidez o flexibilidad u otras propiedades deseadas a los mismos. Los productos resinosos sólidos producidos por el proceso de la presente invención se pueden mezclar
30. igualmente, en cualquier proporción deseada, con aceites



- de hidrocarburos, ceras tales como la parafina o ceras de petrólato, con ceras de ésteres, con polibutileno 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 reducir el consumo de aceite cuando se emplea aceites mezclados en los motores; se puede emplear mayores cantidades de polietilenos con aceites de varias clases y para varios fines.

- 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 considerablemente la viscosidad de los aceites de hidrocarburos líquidos fluentes y como agentes gelificantes 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.

- Los polímeros producidos por el presente proceso pueden ser sometidos a tratamientos modificadores químicos, tales como de halogenación, halogenación seguida de deshalogenación, sulfohalogenación por tratamiento con cloruro de sulfurilo, sulfonación y otras reacciones a las que se puede someter los hidrocarburos.

- ..//..

374244

N O T A



La Patente de Introducción, que se solicita por diez años, para España, de acuerdo con la Legislación vigente, deberá recaer sobre: "PROCESO CATALITICO PARA LA PREPARACION DE UN POLIMERO DE ETILENO EMPLEANDO NIQUEL SOBRE CARBON Y UN METAL ALCALINO", citándose como Fuente de Procedencia la Patente americana 2.771.463, de Standard Oil Company (de Indiana), -- según las características esenciales de las siguientes:

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

10. 1ª.- Proceso catalítico para la preparación de un polímero de etileno empleando níquel sobre carbón y un metal alcalino, cuyo polímero de etileno que tiene un peso molecular de por lo menos 300 aproximadamente, consistiendo dicho proceso en contactar el etileno con cantidades catalíticamente efectivas de un metal alcalino y un catalizador que comprende esencialmente una menor proporción de níquel soportado sobre una mayor proporción de un carbón activo a una temperatura comprendida entre 25°C y 250°C aproximadamente, y separar un polímero de etileno que tiene un peso molecular de por lo menos 300 aproximadamente así producido.
15. 2ª.- Proceso catalítico para la preparación de un polímero de etileno empleando níquel sobre carbón y un metal alcalino, según la reivindicación 1ª, consistiendo dicho proceso en contactar el etileno con cantidades catalíticamente efectivas de un metal alcalino y un catalizador que comprende esencialmente una menor proporción de níquel soportado sobre una mayor proporción de un carbón activo en presencia de un medio de reacción de hidrocarburo líquido a una temperatura comprendida
20. 25. 30.

374244 - 26 -



entre 25°C y 250°C aproximadamente, y separar un polímero de etileno que tiene un peso molecular de por lo menos 300 aproximadamente así producido.

5. 3ª.- Proceso catalítico para la preparación de un polímero de etileno empleando níquel sobre carbón y un metal alcalino, según reivindicación 2ª en el que dicho catalizador comprende entre 0,1 y 20 por ciento en peso aproximadamente de níquel.

10. 4ª.- Proceso catalítico para la preparación de un polímero de etileno empleando níquel sobre carbón y un metal alcalino, según la reivindicación 2ª en el que dicho metal alcalino es el sodio.

15. 5ª.- Proceso catalítico para la preparación de un polímero de etileno empleando níquel sobre carbón y un metal alcalino, según reivindicación 2ª, en el que dicho metal alcalino es el litio.

20. 6ª.- Proceso catalítico para la preparación de un polímero de etileno empleando níquel sobre carbón y un metal alcalino, según la reivindicación 2ª en el que dicho metal alcalino es el potasio.

7ª.- Proceso catalítico para la preparación de un polímero de etileno empleando níquel sobre carbón y un metal alcalino, según reivindicación 2ª en el que dicho medio es un hidrocarburo aromático.

25. 8ª.- Proceso catalítico para la preparación de un polímero de etileno empleando níquel sobre carbón y un metal alcalino, según reivindicación 1ª consistiendo dicho proceso en contactar el etileno y un medio de reacción de hidrocarburo líquido a una temperatura comprendida entre 25°C y 250°C aproximadamente bajo una presión -

30.

374244<sup>27</sup> -



- parcial de etileno de por lo menos  $1,054 \text{ Kg/cm}^2$  aproximadamente con un metal alcalino y un catalizador que comprende esencialmente entre 3 y 15 por ciento en peso - aproximadamente de níquel, como níquel elemental, soportado sobre un carbón activo, estando comprendida la relación de dicho metal alcalino a dicho catalizador de níquel entre 0,001 y 2 aproximadamente, y separar un polímero de etileno normalmente sólido así producido.
- 5.
- 9<sup>a</sup>.- Proceso catalítico para la preparación de un polímero de etileno empleando níquel sobre carbón y un metal alcalino, según reivindicación 1<sup>a</sup> cuyo polímero de etileno es resinoso y tiene una viscosidad de fusión comprendida entre  $10^5$  y  $10^7$  poises aproximadamente, proceso que consiste en contactar el etileno y un medio de reacción de hidrocarburo líquido a una temperatura comprendida entre  $75^{\circ}\text{C}$  y  $150^{\circ}\text{C}$  aproximadamente bajo una presión parcial de etileno de por lo menos  $7,030 \text{ Kg/cm}^2$  con un metal alcalino y un catalizador que comprende esencialmente una menor proporción de níquel soportado sobre una mayor proporción de un carbón vegetal de coco activado, estando comprendida la relación en peso del metal alcalino a dicho catalizador de níquel entre 0,1 y 1,0 aproximadamente, y separar un polímero de etileno resinoso y correoso así producido.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 10<sup>a</sup>.- Proceso catalítico para la preparación de un polímero de etileno empleando níquel sobre carbón y un metal alcalino, según reivindicación 8<sup>a</sup> en el que dicho metal alcalino es el sodio.
- 30.
- 11<sup>a</sup>.- Proceso catalítico para la preparación de un polímero de etileno empleando níquel sobre carbón



y un metal alcalino, según reivindicación 8ª en el que dicho metal alcalino es el litio.

5. 12ª.- Proceso catalítico para la preparación de un polímero de etileno empleando níquel sobre carbón y un metal alcalino, según reivindicación 8ª en el que dicho metal alcalino es el potasio.

10. 13ª.- Proceso catalítico para la preparación de un polímero de etileno empleando níquel sobre carbón y un metal alcalino, según reivindicación 1ª, proceso que consiste en contactar el etileno a una temperatura comprendida entre 25°C y 250°C aproximadamente bajo una presión parcial de etileno de por lo menos 1,054 Kg/cm<sup>2</sup> aproximadamente con un metal alcalino y un catalizador que comprende esencialmente entre 3 y 15 por ciento en peso aproximadamente de níquel, como níquel elemental, soportado sobre un carbón activado, estando comprendida la relación de dicho metal alcalino a dicho catalizador de níquel entre 0,001 y 2 aproximadamente, y separar un polímero de etileno normalmente sólido así producido.

20. 14ª.- Proceso catalítico para la preparación de un polímero de etileno empleando níquel sobre carbón y un metal alcalino, según reivindicación 1ª cuyo polímero de etileno es resinoso y tiene una viscosidad de fusión comprendida entre 10<sup>5</sup> y 10<sup>7</sup> poises aproximadamente,

25. proceso que consiste en contactar el etileno con una temperatura comprendida entre 75°C y 150°C aproximadamente bajo una presión parcial de etileno de por lo menos 7,030 Kg/cm<sup>2</sup> aproximadamente, con un metal alcalino

30. y un catalizador que comprende esencialmente una menor

374244



proporción de níquel soportado sobre una mayor proporción de un carbón vegetal de coco activado, estando comprendida la relación en peso del metal alcalino a dicho catalizador de níquel entre 0,1 y 1,0 aproximadamente, y separar un polímero de etileno resinoso y correoso así producido.

5. 15a.- Proceso catalítico para la preparación de un polímero de etileno empleando níquel sobre carbón y un metal alcalino, según reivindicación 13a en el que dicho metal alcalino es el sodio.

10. 16a.- Proceso catalítico para la preparación de un polímero de etileno empleando níquel sobre carbón y un metal alcalino, según reivindicación 13 en el que dicho metal alcalino es el litio.

15. 17a.- Proceso catalítico para la preparación de un polímero de etileno empleando níquel sobre carbón y un metal alcalino, según la reivindicación 13, en el que dicho metal alcalino es el potasio.

20. 18a.- "PROCESO CATALITICO PARA LA PREPARACION DE UN POLIMERO DE ETILENO EMPLEANDO NIQUEL SOBRE CARBON Y UN METAL ALCALINO".

Según queda sustancialmente descrito en la -

..//,.

374<sup>30</sup>244



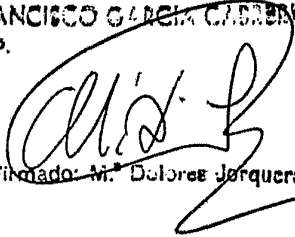
presente memoria, que consta de treinta hojas escritas  
a máquina por una sola cara.

Madrid, 4 Diciembre 1.969.

UNION ESPAÑOLA DE EXPLOSIVOS, S.A.

P.P.

FRANCISCO GARCIA CORDERO  
P. P.

  
Firmado: M.<sup>a</sup> Dolores Jorquera