

O.G. 18.754/CR.



PATENTE DE INTRODUCCION

374285

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE C-08
SUBCLASE F

MEMORIA DESCRIPTIVA

Sobre:

"PROCESO PARA LA POLIMERIZACION DE OLEFINAS CON CATALIZADOR DE OXIDO DE METAL DEL GRUPO VA E HIDRURO DE ALUMINIO DE METAL ALCALINO".

Solicitante: UNION ESPAÑOLA DE EXPLOSIVOS, S.A., entidad española, con domicilio en P^a. de la Castellana, 20 - MADRID - 1.



Esta invención se refiere a un nuevo proceso de polimerización. En un aspecto más específico, esta invención se refiere a un nuevo proceso para la polimerización del etileno, propileno o sus mezclas por contacto con una mezcla catalítica preparada mezclando un hidruro de aluminio de metal alcalino que tiene la fórmula general $MAIH_4$, en la que M representa un metal alcalino con un material catalítico sólido que contiene un óxido de un metal del grupo VA de la tabla periódica, es decir uno o más de los óxidos de V, Nb o Ta.

Un objeto de la invención es proporcionar 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 nuevo proceso para la polimerización del etileno en polímeros normalmente sólidos de alto peso molecular. Otro objeto más de la invención es proporcionar un nuevo proceso para la conversión de mezclas de gas que comprenden esencialmente etileno en materiales resinosos o plásticos, sólidos, de alto peso molecular.

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 para dar nuevos materiales resinosos. Otro objeto más de nuestra invención es proporcionar un proceso para la preparación de polímeros sólidos y elásticos, a partir del etileno. Estos y otros objetos de la

- 3 - 374285



invención resultarán evidentes por la descripción que sigue de la misma.

- De una manera resumida, el proceso inventivo - comprende la conversión del etileno, propileno o sus mezclas principalmente en polímeros resinosos, normalmente -
5. sólidos, de alto peso molecular por contacto con un material catalítico preparado a partir de un óxido de metal - del grupo VA, preferentemente soportado sobre un óxido de metal difícilmente reducible, y un hidruro de metal que -
10. tiene la fórmula $MALH_4$, en la que M representa un metal - alcalino. El proceso inventivo se efectúa a temperaturas comprendidas entre 130°C. y 325°C. aproximadamente, con - preferencia entre 180°C. y 260°C. aproximadamente, y a - presiones comprendidas entre aproximadamente la atmosférica y 1.054,56 Kg/cm² o más altas, con preferencia entre -
15. 14,06 y 351,53 Kg/cm² aproximadamente, o a 70,30 Kg/cm², aproximadamente. Los materiales normalmente 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 líquidos - apropiados para la polimerización comprenden varios hidrocarburos, particularmente un hidrocarburo aromático tal como el benceno, tolueno o xilenos. Para la polimerización -
20. del propileno, se prefiere los medios de reacción menos fácilmente alquilables tales como las cicloparafinas, por ejemplo, el ciclohexano, o decalina, o parafinas, por ejemplo, el iso-octano. Se puede efectuar la conversión del -
25. etileno o propileno en ausencia de un medio de reacción -
- 30.

- 4 - 374285

14 MAR



5. 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 del mismo y, si es necesario, se puede reactivar o regenerar el catalizador para su posterior utilización.

10. La práctica del proceso de la presente invención conduce a unos polímeros 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 respecta a los productos que se puede obtener por el mismo.

15. 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 tenaces que tienen una viscosidad específica aproximada ($\times 10^5$) de 10.000 a más de 300.000 $[(\pi \text{ relativa} - 1) \times 10^5]$.

20. Por el término "polietileno resinoso y tenaz" tal como se utiliza en la presente memoria y reivindicaciones, 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 2,97 Kg. metro por cada

25. -

30. -

4 MAR.



374285

2,54 cm. de entalla (A.S.T.M. método D256-47T-Máquina Isod) y un alargamiento mínimo a temperatura ambiente (25°C.) del 100%.

5. Se puede emplear el proceso de la presente invención para efectuar la conversión del etileno con otros materiales polimerizables, por ejemplo el propileno. La relación molar del etileno al propileno puede estar comprendida entre 0,1 y 10 aproximadamente. Otros materiales polimerizables comprenden los hidrocarburos monoolefínicos tales como n-butilenos, isobutileno, t-butiletileno, y similares,
10. usualmente en proporciones comprendidas entre 1 y 25 por ciento por volumen aproximadamente, basado en el volumen de etileno.

15. Una característica importante de la presente invención es el empleo de un catalizador preparado a partir de catalizador que contiene vanadia y un hidruro de metal complejo que tiene la fórmula MAH_4 , en la que M representa un metal alcalino, a saber: litio, sodio, potasio, rubidio o cesio. También empleamos mezclas de dichos hidruros metálicos.
20. El empleo de dicho hidruro metálico tiene numerosas e importantes consecuencias prácticas, en comparación con los procesos en los que dichos catalizadores de óxido de metal se emplean solos. Así, la presencia del MAH_4 aumenta los rendimientos de polímeros sólidos que se puede
25. obtener a partir del etileno, el catalizador que contiene óxido de metal funciona bien en presencia de grandes proporciones de medio de reacción líquido, el catalizador que contiene óxido de metal conserva una fuerte actividad de
30. polimerización durante un largo período de tiempo (larga vida del catalizador), se puede producir fácilmente políme

- 6 374285

14 MAR. 1970



ros que tienen las gamas deseables de propiedades físicas y químicas controlando las variables de la reacción, etc., según se verá por la descripción detallada y los ejemplos operativos que siguen.

5. Se podría suponer que los hidruros de metales - complejos funcionan simplemente para reaccionar con los - venenos catalizadores que podrían estar presentes en pequeñas proporciones del orden de unas pocas partes por millón en el etileno, propileno y/o en el medio de reacción líquido; hemos descubierto, sin embargo, que incluso el etileno o propileno extremadamente puros y el medio de reacción líquido que han sido contactados con el metal alcalino o dichos hidruros de metales bajo las condiciones de reacción y contactándolos directamente a continuación en una zona -
10. separada con un catalizador de óxido del grupo VA, no producen polímero sólido en los altos rendimientos o la calidad que se pueden conseguir por el proceso de la presente invención.

20. Los hidruros de metal alcalino se pueden preparar por la reacción del hidruro de metal alcalino deseado con $AlCl_3$, usualmente bajo vacío o bajo una capa de gas - inerte (para impedir el acceso de humedad, CO_2 u oxígeno) y en presencia de un disolvente para dichos hidruros en - los que el cloruro de metal alcalino producido por la reacción es insoluble:
- 25.



donde M representa un metal alcalino. Luego se elimina el disolvente del $MALH_4$ por medios convencionales, usualmente por destilación a baja presión.

30. Hemos descubierto que se puede convertir el etil-

374285



- leno en polímeros normalmente sólidos por contactación del mismo con los catalizadores reivindicados sin necesidad de una fase de pre-reducción deliberada, que es esencial cuando se emplea óxidos de metal del grupo VA como únicos catalizadores.
5. En presencia de los hidruros metálicos reivindicados, se puede emplear los catalizadores de óxido de metal del grupo VA sin soportes o sobre varios óxidos de metales difícilmente reducibles, por ejemplo, sobre alúmina, titanía o circonita; soportes de sílice tales como gel de sílice, Kieselguhr, diatomita; sílice-alúmina, aluminosilicatos, tales como varias arcillas y tierras blanqueadoras; e incluso carbón adsorbtivo, que sin embargo no es preferido. En un proceso práctico, es preferible suministrar un soporte de óxido de metal difícilmente reducible para el catalizador de óxido de metal del grupo VA, por ejemplo alúmina-gamma.
- 10.
- 15.

- La proporción de hidruro de aluminio de metal alcalino que se emplea puede variar entre 0,001 y 2 partes en peso aproximadamente por parte en peso de catalizador de óxido de metal del grupo VA (peso total de catalizador sólido), usualmente entre 0,05 y 0,5 parte en peso aproximadamente. Las proporciones óptimas pueden ser determinadas fácilmente en ejemplos específicos, por simples ensayos en pequeña escala con las materias de carga 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. Usualmente el LiAlH_4 se emplea en proporciones comprendidas entre 0,05 y 0,5 parte en peso aproximadamente por parte en peso de vanadía (u otro catalizador) a relaciones comprendidas entre
- 20.
- 25.
- 30.

- 374285



5 y 2000 volúmenes aproximadamente de medio de reacción líquido por parte en peso de catalizador de vanadia.

- Las proporciones relativas del soporte de óxido de metal difícilmente reducible al óxido de metal catalítico no son críticas y pueden variar a través de una gama relativamente amplia de modo que cada componente es té presente en cantidades de por lo menos 1 por ciento en peso aproximadamente. Las relaciones usuales de soporte de óxido de metal están comprendidas entre 1:20 y 1:1 -
5. aproximadamente, ó 1:10 aproximadamente. Podemos emplear catalizadores de óxido de metal-alúmina acondicionados -
10. compuestos a base de alúmina-gamma conteniendo aproximadamente de 1 a 80%, con preferencia de 5 a 35%, o aproximadamente 10%, de óxido de metal catalítico soportado so
15. bre los mismos.

- Se puede preparar los soportes de alúmina-gamma, titania y circonita para nuestros catalizadores de - cualquier modo conocido y los óxidos de vanadio u otro -
20. metal del grupo VA se pueden incorporar igualmente a, o depositar sobre, la base de cualquier modo conocido.

- Se puede incorporar a la base del catalizador la vanadia u otro compuesto de vanadio-oxígeno, tal como el vanadato de cobalto de cualquier modo conocido, por -
25. ejemplo por impregnación, coprecipitación, co-gelificación, y/o absorción, y la base del catalizador y/o el catalizador acabado pueden ser termo-estabilizados por los métodos conocidos actualmente empleados en la preparación de catalizadores de hidroformación o hidro-refinación. -
30. También se puede emplear las sales de cobalto, cromo, magnesio, calcio, cinc, níquel y cobre de ácidos vanádico,

- 9 - 374285

4 MAR.



nióbico y tantálico, con o sin soporte.

- Aunque no es necesario efectuar ningún tratamiento reductor sobre los catalizadores de óxido de metal del grupo VA cuando se emplean en presencia de hidruros de aluminio de metal alcalino, se prefiere un tratamiento reductor o acondicionador en la elaboración comercial. El tratamiento reductor o acondicionador en la elaboración comercial. El tratamiento acondicionador o reductor del pentóxido de metal del grupo VA se efectúa preferentemente con hidrógeno aunque se puede emplear otros agentes reductores -
5. tales como el monóxido de carbono, mezclas de hidrógeno y monóxido de carbono (gas de agua, gas de síntesis, etc.),
10. bióxido de azufre, sulfuro de hidrógeno, hidrocarburos deshidrogenables, etc. Se puede emplear el hidrógeno como agente reductor a temperaturas comprendidas entre 250°C. y 850°C.
15. aproximadamente, aunque se emplea más a menudo a temperaturas comprendidas entre 350°C. y 550°C. aproximadamente. Las presiones parciales de hidrógeno en la operación de reducción o acondicionamiento pueden variar entre presiones subatmosféricas, por ejemplo incluso de 0,007 Kg/cm² (absoluta)
20. a presiones relativamente altas de hasta 210,92 Kg/cm², o incluso más. La operación de reducción más sencilla se puede efectuar con hidrógeno a presión atmosférica aproximadamente.
25. El hidruro de aluminio de litio, un agente reductor excepcionalmente activo, acondiciona y activa los catalizadores que contienen óxidos de metal del grupo VA incluso a temperaturas tan bajas como de 35°C, aunque en general se puede emplear temperaturas comprendidas entre 100°C. y
30. 300°C. aproximadamente. En la práctica, por ejemplo, se tra



ta un catalizador que contiene pentóxido de metal del grupo VA libre o químicamente combinado con una suspensión de LiAlH_4 en un disolvente de hidrocarburo líquido a relaciones en peso de 0,01 a 1 aproximadamente de LiAlH_4 por peso de catalizador sólido. El hidruro sódico (o sodio más H_2) puede ser usado para reducir o acondicionar los catalizadores del grupo VA tales como el V_2O_5 a temperaturas superiores a 180°C . y puede ser empleado en las mismas proporciones que el LiAlH_4 .

- 5.
10. El tratamiento acondicionador anteriormente descrito es deseable no sólo para el catalizador nuevo, sino también 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 continua o intermitentemente de las partículas de catalizador, preferentemente por medio de disolventes, y es usualmente necesario o deseable acondicionar una superficie catalizadora que ha sido así liberada en cierto grado 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 se ha descrito anteriormente, puede ser regenerado por extracción con agua, soluciones de sal amónica, o ácidos acuosos diluidos, quemando después los depósitos combustibles con oxígeno seguido de la fase de acondicionamiento.
- 15.
- 20.
- 25.

Se puede emplear los catalizadores en varias formas y tamaños, por ejemplo como polvo, gránulos, microsferas, torta de filtro molida, grumos, o nódulos conformados.

30. Una forma conveniente en la que se puede emplear el catali-

374285



zador es como gránulos de un tamaño aproximado de 20-100 mallas/25,40 mm.

- La materia de carga para el presente proceso de polimerización comprende preferentemente etileno esencialmente. Las materias de carga de etileno pueden contener -
5. hidrógeno e hidrocarburos, tales 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 se pueda obtener. -
10. Cuando la materia de carga contiene propileno así como etileno, estas dos olefinas pueden contribuir a la producción de productos resinosos de elevado peso molecular.

- Es deseable reducir al mínimo o evitar la introducción de oxígeno, bióxido de carbono, agua o compuestos del azufre en contacto con el catalizador.
- 15.

- En general, se puede efectuar la polimerización en el presente proceso a temperaturas comprendidas entre - 130 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 - a temperaturas comprendidas entre 180°C y 260°C. aproximadamente, o la gama más estrecha preferida de los 230°C. a -
20. 250°C. aproximadamente. El uso conjunto de temperaturas de polimerización comprendidas entre 230°C. y 250°C. aproximadamente y un medio de reacción líquido tal como el benceno, xilenos, decalina, o metil decalinas es altamente deseable en la producción de polímeros de etileno que tienen viscosidades específicas ($\times 10^5$) comprendidas normalmente entre
25. 5000 y 30.000 en operaciones continuas con períodos en co-
- 30.



374285

riente relativamente largos y catalizadores limpios.

Se puede emplear el presente proceso para la producción de hetero- y homo-polímeros de etileno o propileno de peso molecular relativamente alto a presiones relativamente bajas. Se puede efectuar el proceso de la presente -

5. invención en cierto grado incluso a presión atmosférica. - El límite superior 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 -
10. aproximadamente, o incluso más. Una gama de presión de polimerización generalmente útil y económicamente deseable está comprendida entre 14,06 y 351,53 Kg/cm² aproximadamente, con preferencia entre 35,15 y 105,46 Kg/cm² aproximadamente, por ejemplo de 70,30 Kg/cm² aproximadamente.

15. El tiempo de contacto o la velocidad espacial empleados en el proceso de polimerización serán seleccionados con referencia a las 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 continuo la materia de carga de olefina dentro y fuera de contacto con el catalizador sólido, las velocidades espaciales horarias del

20. líquido apropiadas se seleccionan habitualmente entre aproximadamente 0,1 y 10 volúmenes, con preferencia entre 0,5 y 5 aproximadamente o 2 volúmenes aproximadamente de solución de olefina en un medio de reacción líquido, que es habitualmente un hidrocarburo aromático tal como el benceno, xilenos
25. o tetralina, o un hidrocarburo cicloalifático tal como la -
- 30.



374285

- decalina (decahidronaftaleno). La cantidad de etileno o propileno en tales soluciones puede estar comprendida entre 2 y 50% en peso aproximadamente, con preferencia entre 2 y 10 por ciento en peso o, por ejemplo, entre 5 y 10 por
5. 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 pueden caer bruscamente. La velocidad de polimerización
 10. 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 solubi-
 15. lidad 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
 20. el catalizador. Aunque se puede emplear concentraciones de etileno superiores al 10 por ciento en peso en el medio de reacción líquido, las soluciones resultantes de polímero de etileno 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 cata-
 25. lizador de óxido de metal sólido, resultando en el arrastre del catalizador bajo forma de polvos finos con la solución de productos de polimerización y una pérdida considerable de catalizador del reactor.
 30. En las operaciones en serie, se emplea unos perío-



dos de trabajo comprendidos entre media y 10 horas aproximadamente usualmente entre 1 y 4 horas, y se carga la auto clave de reacción con olefina cuando desciende la presión como resultado de la reacción de conversión de olefina.

5. 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 aluminio de metal alcalino en la zona de reacción, es muy importante para la obtención de altos rendimientos de polímero.

10. 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 catalizadores producidos mezclando un hidruro de aluminio de metal alcalino y vanadia u otros catalizadores del grupo VA. 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 retirar continuamente los productos de conversión sólidos del catalizador, es deseable efectuar la conversión de la olefina en presencia de medios de reacción líquidos apropiados. 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.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

374285



El medio de reacción líquido funciona como disolvente para la olefina para disponer la olefina en el contacto necesario con la superficie del catalizador y/o aumentar la cadena del polímero de olefina. El medio disuelve parte del producto normalmente sólido de la superficie del catalizador.

- 5.
10. Se puede emplear varias clases de hidrocarburos individuales o sus mezclas que son líquidos y sustancialmente inertes bajo las condiciones de la reacción 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.
15. Además, podemos emplear hidrocarburos aromáticos tales como el etilbenceno, isopropilbenceno, n-propilbenceno, sec-butilbenceno, t-butilbenceno, etiltoluenos, etilxilenos, hemimeliteno, pseudocumeno, prehniteno, isodureno, dietilbencenos, isoamilbenceno y similares. Se puede obtener
20. 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 ciclos de alimentación de operaciones de craqueo, etc.
25. Podemos emplear también 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 que contienen estos hidrocarburos.
- 30.

374285



- Se puede emplear también 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) -
5. 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 o cicloalcanos puros o mezclas que se puede obtener en el comercio, desprovistas de venenos catalizadores. Por ejemplo,
10. podemos emplear naftas o kerosenos de primera destilación conteniendo alcanos y cicloalcanos. Específicamente, podemos emplear alcanos líquidos o licuados tales como - n-pentano, n-hexano, 2,3-dimetilbutano, n-octano, iso-octano (2,2,4-trimetilpentano), n-decano, n-dodecano, ciclohexano, metilciclohexano, dimetilciclopentano, etilciclohexano,
15. decalina, metildecalinas, dimetildecalinas y similares.

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

20.

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 reductor de viscosidad, tal como los mencionados anteriormente, en la zona de reacción.

25.

El medio de reacción de hidrocarburo líquido debería ser liberado de los venenos antes de su utilización por tratamiento con ácidos por ejemplo, con ácido p-toluenosulfónico anhidro,

30.

- 17 374285

14



- ácido sulfúrico, ácido fosfórico o por tratamientos equivalentes, por ejemplo 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; -
5. hidrógeno y catalizadores de hidrogenación (hidro-refinación), filtración a través de una columna de granos de cobre o metal del grupo 8^a, etc., o por combinaciones de tales tratamientos.
10. Hemos purificado los xilenos químicamente puros por reflujo con una mezcla de 7,5 por ciento en peso de catalizador de hidroformación de MoO_3 -sobre- Al_2O_3 y LiAlH_4 (50 cc. xileno-1 g. catalizador-0,2 g. LiAlH_4) a presión atmosférica, seguido de la destilación de los xilenos. Se
15. puede conseguir una purificación aún más efectiva del disolvente por calentamiento del mismo a 225-250°C. aproximadamente con sodio e hidrógeno o NaH más catalizador en un recipiente a presión.
20. 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 de hidrocarburo líquido puede ser refrigerado por intercambio térmico dentro
25. o fuera de la zona de reacción. Hay que hacer constar, sin embargo, que en algunos ejemplos el disolvente puede estar presente como una fase de gas denso.
30. 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 propileno



es un agente de alquilación mucho más reactivo que el etileno y cuando está presente el propileno en la alimentación, es deseable emplear un disolvente no alquilable tal como la decalina. El alquilato se retira con grasa en el presente proceso, puede ser separado de la misma 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 la invención reivindicada. A menos que se indique lo contrario, el procedimiento general que fue empleado en las operaciones por tandas es como sigue. Se llevaron a cabo las reacciones en recipientes a presión provistos de mecanismos agitadores de accionamiento magnético.
5. Se cargó el reactor con el disolvente y posteriormente con el catalizador de óxido de metal del grupo VA parcialmente reducido. El espacio de gas del reactor fue recubierto con nitrógeno. Luego se añadió el hidruro en forma de polvo al recipiente de reacción, después de lo cual se adaptó la cabeza mientras se mantenía un flujo de nitrógeno para conservar el sistema libre de aire. Los recipientes de reacción fueron ensayados para comprobar la presión con hidrógeno. El componente final, la olefina, fue cargado en el recipiente de reacción después de haber calentado éste a la temperatura de reacción. El agitador del tipo de estribo magnéticamente accionado fue elevado e introducido alternativamente a través de la solución a una velocidad suficiente para mantener el catalizador en suspensión. De vez en cuando se introdujo la alimentación de olefina durante el curso de la tanda con el fin de mantener
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



- 19 - 374285

la presión de reacción. Se puede superponer sobre la presión parcial de olefina una presión parcial de hidrógeno menor del orden de 7,030-14,16 Kg/cm² aproximadamente cuando la reacción falla al comenzar fácilmente. Trazando la caída de presión acumulativa contra el tiempo acumulativo, se puede seguir el progreso de una tanda.

5. En los ejemplos, la viscosidad específica es $\times 10^5$ (viscosidad relativa -1) y la viscosidad relativa es la relación del tiempo de evacuación de una solución de 0,125 g. de polímero en 100 cc. de xilenos químicamente puros a 110°C. desde el viscosímetro en comparación con el tiempo de evacuación de 100 cc. de xilenos químicamente puros a 110°C. Se determinó la viscosidad de fusión por el método de Dienes y Klemm, J. Appl. Phys. 17, 458-71 (1.946).
10. Para determinar si es o no el LiAlH_4 por sí mismo un catalizador bajo las condiciones que empleamos usualmente para la polimerización del etileno, se cargaron 1,0 g. de LiAlH_4 y 50 cc. de benceno en un recipiente de reacción. Se calentó el recipiente a 130°C. y se cargaron 63,27 Kg/cm² de etileno en el recipiente. Se aumentó la temperatura gradualmente a 175°C. y en este punto se obtuvo una caída de presión definida. No se obtuvo más caída de presión hasta elevar la temperatura a 240-250°C. La velocidad de polimerización fue rápida y aumentó linealmente a una caída de presión de 106,86 Kg/cm² y en este punto se detuvo la tanda. La tanda dió 18,6 g. de productos. El análisis total de los productos determinado por el espectrómetro de masa y por destilación fraccionada fue como sigue: C_4 , 22%; C_6 , 30%; C_8 , 23%; C_{10} , 11%; C_{12} , 7%; C_{14} , 4%; C_{16} , 3%. No se formó polímero sólido. Por análisis infra-rojo se descubrió que
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

- 2 0 374285



5. la fracción C_4 era buteno-1. La fracción C_6 era 3,6% de hexanos y 96,4% de hexenos. Estos estaban presentes en la proporción del 40% de 1-hexeno, 10% de 2-etil-1-buteno, y 50% de 3-metil-1-penteno, La fracción C_8 consistía en vinilo (octeno-1) y olefinas terminales ramificadas.

10. Se añadieron a un recipiente de reacción $LiAlH_4$ (1,0g.) y alúmina gamma activada (11,8 g.), luego 50 cc. de xilenos purificados, se elevó la temperatura a 230°C. y se presionizó etileno dentro del reactor a una presión inicial de 63,27 Kg/cm². Durante el período de reacción se observó una caída de presión de 50,97 Kg/cm². Luego se enfrió el recipiente de reacción se abrió y se comprobó que no se habían producido polímeros sólidos sino sólo algunos butenos y una pequeña cantidad de polímeros de etileno similares a la grasa.

20. Los activadores de hidruro de aluminio de metal alcalino permiten emplear relaciones muy altas de disolvente:catalizador mientras se mantiene relativamente altas las velocidades de polimerización, permitiendo a su vez la elaboración en continuo y una larga vida de los catalizadores y resultando también en la producción de rendimientos de polietileno sólido mucho más altos por peso de catalizador de óxido de metal empleado.

Ejemplo 1

25. Se cargó un reactor de 100 ml. con 50 cc. de xilenos comerciales deshidratados y desoxigenados y 5 g. de 10 por ciento en peso de V_2O_5 previamente reducido de 30-100 mallas soportado sobre alúmina-gamma. El catalizador había sido reducido previamente con hidrógeno molecular a 350°C. y a presión atmosférica por espacio de 16 horas. Se cargó

30.



- también el reactor con 0,5 g. de LiAlH_4 se ensayó con hidrógeno la presión del reactor, después de lo cual se inyectó etileno comercial secado a una presión inicial de 54,46 Kg/cm^2 después de haber calentado el reactor a 230°C. Se
5. continuó la polimerización durante un período de 11,5 horas, inyectando etileno de vez en cuando para mantener una concentración de etileno apropiada en la zona de reacción. La reacción dio como resultado un rendimiento de un polímero de etileno sólido en una proporción del 97 por ciento en -
10. peso, basado en el peso del catalizador de $\text{V}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$ parcialmente reducido, junto con 17 por ciento en peso de un polímero de etileno similar a la grasa y 24 por ciento en peso de alquilato de xilenos. El polímero de etileno sólido fue moldeado para transformarlo en una película tenaz -
15. y flexible. El polímero de etileno sólido estaba caracterizado por la densidad especialmente alta de 0,9988 (24/4°C.) y tenía una viscosidad de fusión de $3,6 \times 10^5$ poises. Parece ser que el polímero de etileno sólido es casi enteramente (99%) cristalino, lo que indicaría especialmente una baja
20. transmisión del vapor de agua a través de una película preparada a partir del polímero.

Ejemplo 2

- Se cargó el reactor de 250 cc. con 100 cc. de -
25. tolueno purificado, 1g. de 10 por ciento en peso de V_2O_5 soportado sobre gel de sílice (sin pre-reducción) y 0,25 g. de hidruro de aluminio de litio. Se calentó el contenido del reactor con agitación bajo una capa de hidrógeno a 229°C. y luego se inyectó etileno a presión inicial de 55,59 Kg/cm^2 . Se continuó la reacción durante 22 horas en el curso de las
30. cuales la caída de presión total fue de 15,46 Kg/cm^2 . La -



reacción dio 87 por ciento en peso de polímero de etileno sólido, basado en el peso del catalizador de vanadia, junto con 190 por ciento en peso de polímeros de etileno sólido similares a la grasa. El polímero de etileno sólido obteniendo con un rendimiento del 87% estaba caracterizado por tener una densidad a 24°C. de 0,9655 y una viscosidad de fusión de $1,75 \times 10^5$ poises.

Ejemplo 3

Se cargó el reactor de 250 cc. con 100 cc. de tolueno purificado, 0,25 g. de NaAlH_4 y 2 g. de 10 por ciento en peso de V_2O_5 de 40 mallas soportado sobre gel de sílice que había sido pre-reducido con hidrógeno a 350°C. y a presión atmosférica durante 16 horas. Se calentó el contenido del reactor con agitación bajo una capa de hidrógeno a 204°C. y luego se inyectó etileno a la presión inicial de 56,94 Kg/cm^2 . Se continuó la reacción durante 20,5 horas, resultando en una caída de presión total de 91,74 Kg/cm^2 . La reacción dio 28 por ciento en peso de polímero de etileno sólido, basado en el peso del catalizador de vanadia.

Ejemplo 4

En este experimento se cargó tanto el etileno como el propileno en el reactor para producir un polímero sólido. Se cargó el reactor de 250 cc. con 100 cc. de tolueno purificado, 5 g. de 10 por ciento en peso de V_2O_5 soportado sobre gel de sílice (previamente reducido con hidrógeno a 350°C., 1 atmósfera, 16 horas) y 0,5 g. de LiAlH_4 . Se calentó el contenido del reactor con agitación a 201°C. bajo una capa de hidrógeno y luego se inyectó etileno a la presión parcial inicial de 37,89 Kg/cm^2 junto con propileno a la presión parcial inicial de 24,25 Kg/cm^2



Durante el período de reacción de 19,5 horas la caída de presión total fue de 51,32 Kg/cm². La reacción dio un polímero sólido en la proporción de 50 por ciento en peso, basado en el peso del catalizador de vanadia, junto con -

5. 88 por ciento en peso de polímeros, similares a la grasa sólidos. La densidad del polímero producido con un rendimiento del 50% fue de 0,9482 a 24°C. y su viscosidad de fusión fue de 1,3X10⁶ poises. La reacción dio también sec-butylbenceno en una cantidad de 12,5 cc.

10.

Ejemplo 5

El catalizador empleado en esta operación fue - Ta₂O₅ no soportado que había sido reducido previamente - con hidrógeno molecular a presión atmosférica, 550°C. durante 16 horas. Se cargó un recipiente de 100 ml. con 5 g.

15.

del catalizador previamente reducido, 50 cc. de decalina tratada con gel de sílice y 0,5 g. de LiAlH₄. Se ensayó la presión del reactor con hidrógeno y se calentó su contenido a 202°C., después de lo cual se inyectó etileno comercial purificado a una presión parcial de 50,97 Kg/cm². Se continuó

20.

la reacción durante un período de 18,5 horas, durante el - curso de las cuales se inyectó etileno de vez en cuando en la zona de reacción. La caída de presión de etileno total fue de 78,38 Kg/cm². Se obtuvo un polímero de etileno sólido con un rendimiento del 29 por ciento en peso, basado en el peso de Ta₂O₅ reducido. El polímero de etileno tenía -

25. una densidad de 0,952 a 24°C. y una viscosidad de fusión de 1,82X10⁵ poises; formó una película tenaz y flexible.

Ejemplo 6

El catalizador del grupo VA fue 10 por ciento en

30. peso de Ta₂O₅ soportado sobre alúmina gamma, de 30 mallas,



- 24 374285

- que fue reducido previamente con hidrógeno molecular a 550°C., a presión atmosférica, durante 16 horas. Se cargó un recipiente de 250ml. con 5 g. de catalizador del grupo VA, 0,5 g. de $LiAlH_4$ y 100 cc. de decalina tratada con gel de sílice, Después de comprobar la presión con hidrógeno, se calentó el contenido del reactor a 200°C. después de lo cual se inyectó etileno comercial purificado a una presión de 63,90 Kg/cm². Se continuó la reacción durante un período de 21 horas, con inyección intermitente de etileno. La caída de presión de etileno total fue de 115,30 Kg/cm². La reacción dio 16 por ciento en peso de polímero de etileno sólido, basado en el peso del catalizador de óxido de metal del grupo VA, caracterizado por la viscosidad específica de 15.400 y una densidad de 0,9758 a 24°C. Se produjo también algo de polímero de etileno similar a la grasa, junto con una menor proporción de decalinas alquiladas.

Ejemplo 7

- El catalizador de óxido de metal del grupo VA fue 10 por ciento en peso de Ta_2O_5 soportado sobre gel de sílice, de 100 mallas, que había sido reducido antes de su uso con hidrógeno molecular a 550°C., a presión atmosférica, durante 16 horas. Se cargó un recipiente de 250 ml. con 5 g. del catalizador de óxido de metal del grupo VA previamente reducido, 0,5 g. de $LiAlH_4$ y 100 cc. de decalina tratada con gel de sílice. Se calentó el contenido del reactor a 200°C. y se inyectó etileno comercial purificado a la presión de 56,59 Kg/cm². Se continuó la reacción durante 14,5 horas, con inyección intermitente de etileno. La caída de presión de etileno total fue de 63,62 Kg/cm². La reacción dio 10 por



5. ciento en peso de polímero de etileno sólido, basado en el peso de catalizador de óxido de tántalo, junto con algún polímero de etileno similar a la grasa. El polímero tenía una densidad a 24°C. de 0,960 y una viscosidad específica de 13,900.

Ejemplo 8

10. Se repite el proceso del Ejemplo 1 pero se sustituye el 10 por ciento en peso de Nb_2O_5 sobre sílice (reducido con hidrógeno a 400°C., 1 atmósfera, 16 horas) por el catalizador de vanadia. El polímero de etileno sólido se trabaja como en el ejemplo anterior.

15. En lugar, o además de los activadores de hidruro de aluminio de metal alcalino, empleamos otros hidruros de aluminio de metal tales como hidruros de aluminio de metales alcalinotérreos, particularmente $Ca(AlH_4)_2$ y $Mg(AlH_4)_2$.

20. 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".
25. Se puede emplear los polietilenos como materiales de revestimiento, ligantes, etc.

30. 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 bajo para darles rigidez -



- 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 ceras de parafina o de petrolato, 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 -
5. 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 aceites mezclados en los motores; se puede mezclar mayores cantidades de polietilenos con aceites de varias clases y para varios usos.
10. 15.

- 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 sustancialmente 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 producido por esta invención, 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 produjo una solución extremadamente viscosa.
20. 25.

- Los polímeros producidos por el presente proceso pueden ser sometidos a tratamientos químicos de modificación, tales como de halogenación, halogenación seguida de deshalogenación, sulfohalogenación por tratamiento con
- 30.



cloruro de sulfurilo, sulfonación y otras reacciones a las que se puede someter los hidrocarburos.

N O T A

5. La Patente de Introducción, que se solicita por diez años, para España, de acuerdo con la vigente legislación, deberá recaer sobre: "PROCESO PARA LA POLIMERIZACION DE OLEFINAS CON CATALIZADOR DE OXIDO DE METAL DEL GRUPO VA E HIDRURO DE ALUMINIO DE METAL ALCALINO", citándose como Fuente de Procedencia la Patente americana nº 2.727.024 de Standard Oil Company (de Indiana), según las características esenciales de las siguientes:
- 10.

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

15. 1ª.- Proceso para la polimerización de olefinas con catalizador de óxido de metal del grupo VA e hidruro de aluminio de metal alcalino, consiste en contactar una olefina normalmente gaseosa seleccionada de la clase consistente en etileno, propileno y mezclas conteniendo etileno y propileno con una mezcla catalítica preparada por mezcla de un hidruro de aluminio de metal alcalino con un óxido de un metal del grupo VA de la tabla periódica a una temperatura de reacción comprendida entre 130°C. y 325°C. aproximadamente, y separar un material de hidrocarburo polímero que tiene un peso molecular de por lo menos 300 así producido.
- 20.
25. 2ª.- Proceso para la polimerización de olefinas con catalizador de óxido de metal del grupo VA e hidruro de aluminio de metal alcalino, según la reivindicación 1ª en el que dicho óxido de metal del grupo VA está soportado sobre una mayor proporción de un óxido de metal difícilmente reducible.
- 30.



3^a.- Proceso para la polimerización de olefinas con catalizador de óxido de metal del grupo VA e hidruro de aluminio de metal alcalino, según la reivindicación 1^a que consiste en contactar el etileno con una mezcla catalítica preparada mezclando un hidruro de aluminio de metal alcalino con un óxido de un metal del grupo VA de la tabla periódica, efectuar dicho contacto en presencia de un medio de reacción de hidrocarburo líquido a una temperatura de reacción comprendida entre 130°C. y 325°C aproximadamente, y separar un polímero de etileno normalmente sólido así producido.

4^a.- Proceso para la polimerización de olefinas con catalizador de óxido de metal del grupo VA e hidruro de aluminio de metal alcalino, según la reivindicación 3^a en el que dicho óxido de metal del grupo VA está soportado sobre una mayor proporción de un óxido de metal difícilmente reducible.

5^a.- Proceso para la polimerización de olefinas con catalizador de óxido de metal del grupo VA e hidruro de aluminio de metal alcalino, según la reivindicación 3^a en el que dicho medio de reacción de hidrocarburo líquido es un hidrocarburo saturado.

6^a.- Proceso para la polimerización de olefinas con catalizador de óxido de metal del grupo VA e hidruro de aluminio de metal alcalino, según la reivindicación 3^a en el que dicho medio de reacción de hidrocarburo líquido es un hidrocarburo aromático monocíclico.

7^a.- Proceso para la polimerización de olefinas con catalizador de óxido de metal del grupo VA e hidruro de aluminio de metal alcalino, según la reivindicación 3^a



en el que dicho hidruro es LiAlH_4 .

5. 8ª.- Proceso para la polimerización de olefinas con catalizador de óxido de metal del grupo VA e hidruro de aluminio de metal alcalino, según la reivindicación 3ª en el que dicho hidruro es NaAlH_4 :

10. 9ª.- Proceso para la polimerización de olefinas con catalizador de óxido de metal del grupo VA e hidruro de aluminio de metal alcalino, según la reivindicación 4ª que consiste en contactar el etileno y un medio de reacción de hidrocarburo líquido con una mezcla catalítica preparada mezclando un hidruro de aluminio de metal alcalino con un catalizador que comprende esencialmente una menor proporción de un óxido de un metal del grupo VA soportado sobre una mayor proporción de un óxido de metal difícilmente reducible, estando comprendida la relación del hidruro de -

15. aluminio de metal alcalino al catalizador de óxido de metal entre 0,005 y 2 aproximadamente en peso, a una temperatura comprendida entre 130°C y 325°C aproximadamente, y una presión comprendida entre 14,060 y $351,53 \text{ Kg/cm}^2$ patrón, aproximadamente, y separar un material de hidrocarburo resinoso,

20. normalmente sólido así producido.

25. 10ª.- Proceso para la polimerización de olefinas con catalizador de óxido de metal del grupo VA e hidruro de aluminio de metal alcalino, según la reivindicación 9ª en el que el hidruro es el hidruro de aluminio de litio, el medio de reacción líquido es un hidrocarburo aromático y el óxido de metal es un óxido de vanadio soportado sobre alúmina.

30. 11ª.- Proceso para la polimerización de olefinas con catalizador de óxido de metal del grupo VA e hidruro -



de aluminio de metal alcalino, según la reivindicación 9ª en el que el hidruro es el hidruro de aluminio de litio, el medio de reacción líquido es un hidrocarburo aromático y el óxido de metal es un óxido de vanadio soportado sobre sílice.

5.

12ª.- Proceso para la polimerización de olefinas con catalizador de óxido de metal del grupo VA e hidruro de aluminio de metal alcalino, según la reivindicación 9ª en el que el hidruro es hidruro de aluminio de litio, el medio de reacción líquido es decalina y el catalizador comprende esencialmente un óxido de tántalo.

10.

13ª.- Proceso para la polimerización de olefinas con catalizador de óxido de metal del grupo VA e hidruro de aluminio de metal alcalino, según la reivindicación 9ª en el que el óxido de metal del grupo VA es pre-reducido antes de su utilización por hidrógeno a una temperatura comprendida entre 250°C y 850°C. aproximadamente.

15.

14ª.- "PROCESO PARA LA POLIMERIZACION DE OLEFINAS CON CATALIZADOR DE OXIDO DE METAL DEL GRUPO VA E HIDRURO DE ALUMINIO DE METAL ALCALINO".

20.

Según queda sustancialmente descrito en la pre-

.../...

- 31 -

374285



sente memoria descriptiva que consta de treinta y una hoja
escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 5 de Diciembre de 1969.

UNION ESPAÑOLA DE EXPLOSIVOS, S.A.

P.B.

FRANCISCO GARCIA CABRENZO
P. P.

Firmado: M^a Dolores Jorquera