

M/1

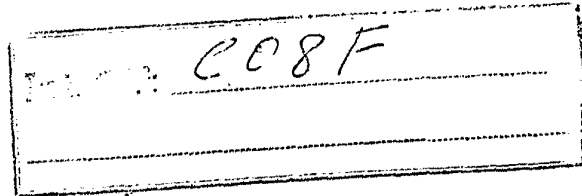
410361



410361

MEMORIA DESCRIPTIVA

— PATENTE DE INVENCION.



DURACION: VEINTE AÑOS

OBJETO: "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE UN CATALIZADOR DE POLIME-
RIZACION DE OLEFINAS".

F.C. 18-9-75

— PRIORIDAD : País de origen : Estados Unidos de Norteamérica.
Serial número : 216.236.
Fecha depósito : 7 de Enero de 1.972.

Solicitante: PHILLIPS PETROLEUM COMPANY.

Residencia: BARTLESVILLE, Oklahoma, U.S.A.

Nacionalidad: norteamericana.

410361

- 2 -

410361



La presente invención se refiere a la producción de catalizadores de polimerización, y más especialmente a la producción de soportes provistos de grandes poros, adecuados para ser usados en catalizadores de polimerización de olefinas con soporte.

5

La polimerización de 1-olefinas, los catalizadores y los procedimientos para la misma son bien conocidos y son objeto de las Patentes norteamericana 2.825.721 y británica 853.414, ambas citadas en la presente a título de referencia. Tales procedimientos emplean catalizadores que comprenden como sobre un soporte como la sílice, sílice-alúmina, circonia y toria, encontrándose cuando menos una porción del cromo en forma hexavalente al ponerse inicialmente en contacto el hidrocarburo con el catalizador.

10

15

Varias modificaciones han sido introducidas en tales catalizadores. Una de tales modificaciones concierne a la incorporación en el catalizador de agentes auxiliares, como por ejemplo titanio. Otras modificaciones interesan la naturaleza del soporte, como por ejemplo su tamaño de poros. La presente invención concierne a una modificación relacionada con la producción del soporte.

20

25

La presente invención concierne a la formación de un soporte que contiene sílice en forma de hidrogel. El hidrogel es producido introduciendo una solución de silicato de metal alcalino en una solución de sal de amonio capaz de neutralizar o de reaccionar con el silicato de sodio básico. La sílice es producida en forma de hidrogel.

30

El hidrogel así producido es envejecido, lavado y mezclado con un compuesto orgánico, normalmente líquido que contiene oxígeno. El agua y el compuesto orgánico son eliminados a con-



tinuación para producir un soporte esencialmente exento de agua. Este soporte es impregnado luego con cromo y, facultativamente, con titanio, y activado para producir un catalizador activo en la polimerización de olefina. El titanio puede ser incorporado
35 al catalizador añadiendo a la solución de silicato sódico o a la solución de sal ácida un compuesto de titanio convertible en óxido por calcinación.

Puede emplearse cualquier sal de amonio capaz de neutralizar - o de reaccionar con - la solución de silicato de sodio básica. Tales sales comprenden el nitrato de amonio, el sulfato de amonio, el cloruro de amonio, el fluoruro de amonio, el fluoborato de amonio, el fluosilicato de amonio, el acetato de amonio, el fosfato de amonio y el clorato de amonio. Similarmente, puede emplearse cualquier silicato de metal alcalino aun
40 cuando se prefiere el silicato de sodio. La sal de amonio y el silicato de metal alcalino son empleados con preferencia en la forma de sus soluciones acuosas, siendo la concentración de estas soluciones cualquier concentración capaz de producir un hidrogel que no contenga una cantidad no ordenada de agua.

Se explicará a continuación la invención hablando del empleo de sulfato de amonio y de silicato de amonio como ejemplo de la presente invención, pero son intención de limitar a ella la invención misma.

Se introduce el silicato de sodio en la solución de sal de amonio y se mezcla el compuesto. La concentración del dióxido de silicio del hidrogel estará comprendida aproximadamente entre 2 y 12% en peso y el pH del gel aproximadamente entre 3 y 10. Es satisfactorio mezclar las soluciones a temperatura ambiente.

Después de la gelificación, se envejece la mezcla a una temperatura comprendida entre aproximadamente 18° y 93° C. durante
60



un periodo de aproximadamente 1 hora o más, y se filtré. Se lava con agua el gel y luego se lava una pluralidad de veces con una solución acuosa que contiene un 0,5% en peso de nitrato de amonio, y por fin, una pluralidad de veces con agua destilada, para reducir el contenido de iones de sodio a menos del 0,1% en peso.

Luego, se elimina el agua del hidrogel lavando con un compuesto orgánico oxigenado normalmente líquido, soluble en agua, o por destilación azeotrópica empleando tal compuesto orgánico. Los compuestos adecuados comprenden la metil-isobutil-cetona, el acetato de etilo, el alcohol butílico sec., el alcohol n-propílico co, el acetato isopropílico y similares. Generalmente, se emplea por parte en peso del hidrogel 1,2 - 2 partes aproximadamente en peso del compuesto orgánico.

El xerogel de sílice esencialmente seco así producido es modificado luego mediante la inclusión de un compuesto de cromo en una cantidad que se traduce corrientemente en 1% en peso aproximadamente, pero es admisible hasta un 10% en peso aproximadamente de óxido de cromo en el catalizador calcinado y, facultativamente, con cualquier agente perturbador, por procedimientos conocidos en la especialidad, y el compuesto es activado por procedimientos también conocidos en la especialidad para producir un catalizador activo en la polimerización de olefina.

Si se desea incorporar en el catalizador, antes de la recuperación del xerogel un agente perturbador, como por ejemplo titanio, esto puede hacerse empleando un compuesto de titanio incluido en cualquiera de las soluciones empleadas para la formación del hidrogel.

E J E M P L O 1

Se añadieron 129 g. de silicato de sodio al 44,1% en 121 g de agua a 19,8 g de sulfato de amonio en 250 g de agua.

410361

- 5 -

410361

5 EN



Se formó un gel que contenía un 2,9% de SiO_2 a un pH de 9,4.

Se envejeció el gel durante 4 horas, después de lo cual se lavó, se filtró, añadiéndose a él aproximadamente 400 g de acetato de etilo.

95 Se destiló azeotrópicamente la mezcla para eliminar el agua, después de lo cual se eliminó por evaporación el acetato de etilo. El sólido, esencialmente seco, fue impregnado con una solución hidrocarbonada de cromato de t-butilo y, después de la evaporación del disolvente, fue activado a 871 $^{\circ}$ C. para obtener
100 un catalizador que contenía aproximadamente 1% en peso de cromo.

Este catalizador fue empleado en la polimerización de etileno en condiciones clásicas de polimerización. La superficie del catalizador era de 383 m²/g y su volumen de poros era de 2,56 cm³/g.

Por polimerización, se produjeron 4950 g. de polímero
105 de etileno por g de catalizador. El polímero tenía un índice de fusión de aproximadamente 4,1.

Estos datos indican que, por la presente invención, se obtiene un catalizador capaz de producir polietileno de un elevado índice de fusión y de elevadas productividades.

110 E J E M P L O 2

A una primera solución, que comprendía 5,5 g de $\text{K}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{H}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en 250 g de agua, se añadió una segunda solución, constituida por 250 g de silicato de sodio al 44,1% en 250 g de agua. La mezcla de titanio y de silicato así formada fue
115 añadida a una solución constituida por 25 g de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ en 500 g de agua.

Se mantuvo la mezcla a 80 $^{\circ}$ C. aproximadamente y a un pH de aproximadamente 9,5 durante un período de aproximadamente 4 horas, después de lo cual se lavó el hidrogel y se recuperó,
120 en forma de xerogel, por destilación azeotrópica con acetato de



etilo. Luego, se impregnó el xerogel con cromo por procedimientos anteriores de la especialidad.

125 Este catalizador, que comprende 1% en peso de cromo y 2,5% en peso de titanio o de sílice, fué empleado para la polimerización de etileno en condiciones clásicas de funcionamiento, produciendo un polímero de etileno que tenía un índice de fusión de 4,5, con un rendimiento de 5.560 g. de polímero por g. de catalizador.

130 Aun cuando, en el Ejemplo anterior, compuesto, digo, el compuesto de titanio fué incorporado al silicato de sodio, puede ser incorporado, con resultados no menos buenos, a la solución acuosa de la sal de amoníaco.

135 Por lo anteriormente expuesto, resultará evidente que pueden introducirse varias modificaciones en el procedimiento de la presente invención, modificaciones que, sin embargo, se consideraran como comprendidas dentro del alcance del mismo.

140 Todo aquello que sea accesorio en la realización del procedimiento descrito, podrá ser objeto de modificaciones y las cuestiones de forma, dispositivos y máquinas utilizadas en la ejecución de la invención deberán tomarse como se orden secundario, pudiéndose emplear aquellos que mejor convengan en tanto no alteren fundamentalmente las particularidades características.

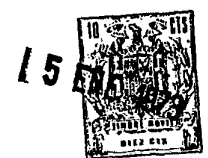
145 La solicitante se reserva el derecho de obtención de los oportunos Certificados de Adición complementarios por las mejoras o perfeccionamientos que en lo sucesivo pudiera aconsejar la práctica.

N O T A :

150 Describa suficientemente la naturaleza y alcance de la presente invención, así como la forma en que la misma puede ser llevada a la práctica, se reivindican a título privativo las si-

410361

410361



güentes particularidades características, sobre las cuales ha de recaer la concesión del privilegio de PATENTE DE INVENCION que se solicita:

155 1). Procedimiento de preparacion de un catalizador de polimerizacion de olefinas mediante el deposito de oxido de cromo sobre un soporte constituido esencialmente por silice precipitada en una solucion acuosa de un silicato de metal alcalino, caracterizado por el hecho de que el silicato es precipitado añadiendo la solucion de silicato de metal alcalino a una solucion acuosa de una sal de amonio y separando luego y secando el gel de silice precipitado.

160 2). Procedimiento segun la reivindicacion 1), caracterizado por el hecho de que el silicato de metal alcalino es silicato de sodio.

165 3). Procedimiento segun las reivindicaciones 1) ó 2), caracterizado por el hecho de que la sal de amonio es nitrato de amonio, sulfato de amonio, cloruro de amonio, fluoruro de amonio, fluoborato de amonio, fluosilicato de amonio, acetato de amonio, fosfato de amonio y/o florato de amonio.

170 4). Procedimiento segun cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado por el hecho de depositarse sobre el soporte tambien un oxido de titanio.

175 5). Procedimiento segun cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado por el hecho de que el gel de silice precipitado es secado añadiendo un compuesto organico oxigenado, soluble en agua, que forma un azeotropo con agua, y separando por destilacion el azeotropo resultante.

180 6). Procedimiento segun la reivindicacion 5), caracterizado por el hecho de ser el compuesto organico oxigenado metil-isobutil-cetona, acetato de etilo, alcohol butilico sec., alcohol

410361

- 8 - 410361



propílico n o acetato isopropílico.

185

7). Procedimiento de preparación de un catalizador de polimerización de olefinas, según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque su empleo, en condiciones de reacción en sí conocidas, tiene preferente aplicación en la polimerización de 1-olefinas y mas especialmente en la polimerización del etileno.

8). "PROCEDIMIENTO DE PREPARACIÓN DE UN CATALIZADOR DE POLIMERIZACIÓN DE OLEFINAS".

Todo ello según queda expuesto en la presente Memoria, que consta de ocho hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara.

MADRID, 5 de Enero de 1.973.

P. A.

Melchior Polo
R. P.

