

439297

Inl. Cl. C08F

297

11 FEB. 1977

CONCEDIDA

PATENTE DE INVENCION

que por veinte años para España, se solicita a favor de la Firma RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en OBERHAUSEN (REPUBLICA FEDERAL DE ALEMANIA), por: "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE CATALIZADORES ACTIVOS PARA LA POLIMERIZACION DE OLEFINAS."

MEMORIA DESCRIPTIVA

El presente invento se refiere a un procedimiento para la fabricación de catalizadores activos para su aplicación en la p-olimerización de las olefinas.

Ya es conocido polimerizar etileno en presencia de catalizadores que se componen de óxido de cromo (VI) y son aplicados sobre vehículos portadores, como el dióxido de silicio con óxido de aluminio. Para la activación, éstos catalizadores son calentados, por lo que se produce una reducción del óxido de cromo (VI) a unos óxidos de cromo más bajos (comparese por ejemplo 5 Kouben-Weyl "Métodos de la Química Orgánica", toma 14/1 1961, página 573). La activación del óxido de cromo (VI) también puede ser llevada a efecto con unas combinaciones orgánicas de aluminio, tales como los trialquilos de aluminio que contienen en el grupo de los alquilos cuatro hasta doce átomos de carbono (comparese para 10 ello, por ejemplo, las patentes alemanas n.º. DT-OS 2.209.737 y - 15 DT-OS 2.314.412).-

POOR
QUALITY

Además del óxido de cromo (VI) también han sido empleadas ya como catalizadores para la polimerización de etileno otras combinaciones de cromo tales como los carboxilatos de cromo, los acetatos de cromo, los ésteres del ácido crómico o bien los quelatos de cromo, en conjunto con combinaciones orgánicas de aluminio. Según lo publicado en la Patente alemana nº. DT-OS 1.906.589, el etileno puede ser polimerizado en presencia de un catalizador que se compone de cloruro de cromilo, absorbido sobre un vehículo portador inorgánico insoluble y de una combinación orgánica de aluminio que no contenga más de dos grupos de alcoxi ligados al átomo del metal. La polimerización se lleva a cabo a una temperatura de 30 hasta 200°C y una presión de 1,4 hasta 56 atmósferas, dentro de un disolvente orgánico inerte. Al etileno pueden ser añadidas unas reducidas cantidades de otras olefinas o diolefinas como comonómeros.-

Catalizadores de la clase anteriormente descrita por cierto permiten efectuar la polimerización de olefinas en una medida industrial, acusan sin embargo el inconveniente de que su actividad aún no es satisfactoria en todos los casos. Se planteaba, por lo tanto el problema de facilitar un sistema catalizador que hace posible polimerizar olefinas con grandes rendimientos en relación con el catalizador empleado.-

De una manera sorprendente, se ha descubierto que poseen la requerida gran actividad aquellos sistemas catalizadores, los cuales se componen de una combinación de cromo precipitada en el material portador así como de una combinación de aluminio de trialkilos, de tricicloalquilos, de triarilos y/o de una combinación de aluminio de mono-halógenos y de monoalcoxi-d-hidrocarbilos, respectivamente, siendo la relación de átomos del cromo con respecto al aluminio de 1: 1 hasta 1: 200. En los sistemas catalizadores conforme al presente invento, se llegan a emplear como combinaciones de cromo complejos de hidrocarburo con cloruro de cromilo, los que están compuestos de un mol de un hidrocarburo alifático de cadena recta, bifurcada o cíclico o de una correspondiente mezcla de hidrocarburo con 2 hasta 3 mol, de cloruro de cromilo. Estos complejos -

de hidrocarburo con cloruro de cromo se aplican sobre el material portador en tal cantidad que en cada gramo de material portador se encuentran 10^{-3} hasta 10 μ Mol, pero con preferencia 0,01 hasta 1 μ Mol del cloruro de cromo de este complejo.-

55 Los complejos de hidrocarburo con cloruro de cromo, -- los que según la presente invención han sido empleados, también -- son conocidos al experto en la materia bajo el nombre de complejos de Etard (véase la "Revista Química", 58 (1958) página 25).-

60 La fabricación de los mismos puede ser efectuada por la adición de un cloruro de cromo muy puro que se presenta en una solución o bien en una sustancia a un excedente de hidrocarburo y o respectivamente a un-a mezcla de hidrocarburo. De la solución -- pardo-roja., que se constituye en primer lugar, se segrega luego -- paulatinamente la combinación compleja en forma de una precipita--
65 ción de color pardo-negro. Por regla general, los complejos contienen en cada 2 moles de cloruro de cromo 1 mol de hidrocarburos;-- no obstante, se conocen también combinaciones complejas que corresponden a una composición de 3 moles de cloruro de cromo y 1 mol de hidrocarburo (véanse los artículos de A. Tillotson y B. Houston en el Revista "J. Amer. Chem. Soc. 73, 221 (1951) y de Ca. Hobbs y B. Houston en "J. Amer. Chem. Soc. 76, 1254, (1954).--

70 Para la fabricación de los componentes con contenido de cromo para los catalizadores no es necesario elaborar el complejo de Etard separadamente. Muy al contrario, existe la posibilidad de
75 efectuar la reacción entre cloruro de cromo y hidrocarburos en -- presencia de materiales portadores que están suspendidos en el hidrocarburo o respectivamente en la mezcla de hidrocarburo. En este caso, la combinación compleja se precipita sobre el material portador. La separación de la combinación de cromo puede ser acelerada
80 considerablemente por el calentamiento de la suspensión hasta su -- punto de ebullición.-

Como materiales portadores inorgánicos se emplean sustancias con superficies interiores de 200 hasta 1.000 m^2 , grs. como,

85 los óxidos de aluminio, los silicatos de aluminio por ejemplo, las
tierras decolorantes del tipo de las montmorilonitas o bien de la
tierra silícea. Antes de su empleo, las sustancias portadoras han
de ser cuidadosamente secadas por un calentamiento a 200 hasta —
600°C, eventualmente por la aplicación de un gas inerte.—

90 Para la formación del catalizador activo, el componente
del mismo, el cual contiene cromo, es reaccionado con una combina
ción orgánica de aluminio. Como combinaciones orgánicas de alumini
nio pueden ser empleadas tanto aquellas de la fórmula general:



95 como asimismo los productos de reacción del tri-isobutilaluminio
con las diolefinas. En la fórmula antes citada, "X" representa
un remanente no sustituido de un hidrocarburo alifático, ciclo-
alifático o bien aromático "Y" indica un remanente de alcoxi, "Z"
representa un átomo de halógeno, 1 = 2 o bien 3 mientras que "n",
y "m", representan, en cada caso, 0, 1 o bien 2. Ejemplos para ta-
100 les combinaciones son el aluminio trietilico, el aluminio tri-iso
butílico, el aluminio tri-ciclohexílico, el monoetoxi-dietilalumi
nio, el monocloro-dietilaluminio y el isoprenilaluminio.—

La fabricación del sistema catalizador se realiza por la
reacción de los componentes del catalizador los cuales contienen
105 cromo y que están suspendidos dentro de un disolvente inerte con
la combinación orgánica de aluminio que se encuentra disuelta en
un hidrocarburo apropiado. La relación de átomos entre cromo y —
aluminio dentro del sistema catalizador es de 1 : 1 hasta 1 : 200
preferentemente de 1 : 20 hasta 1 : 50.—

110 Una característica esencial de la invención consiste en
el hecho de que los componentes del catalizador, los cuales se con
ponen del complejo de hidrocarburo con cloruro de cromo y de —
los vehículos portadores, son tratados térmicamente antes de proce
der a su unión con la combinación orgánica de aluminio. Para ésta
115 finalidad, éstos componentes son calentados solos o bien en la pre
sencia de un medio de suspensión, como por ejemplo, los hidrocarburo

ros o respectivamente las mezclas de hidrocarburo, tal como hacen falta en la elaboración de las combinaciones de Etard a, temperaturas de 80 hasta 300°C, pero con preferencia entre los 100 y los 250°C. Por el tratamiento térmico de los componentes del catalizador con contenido de cromo, el catalizador es modificado en su estructura química, siendo transformado a un estado que para la polimerización es más activo. La modificación química puede ser observada claramente por el espectro infrarrojo en la zona entre 500 hasta 1.600 cm^{-1} .

El complejo de hidrocarburo con cloruro de cromo, precipitado sobre un vehículo portador y reducido mediante combinaciones orgánicas de aluminio, sirve de un modo excelente para la polimerización de olefinas.-

La polimerización de las olefinas con los sistemas catalizadores según el presente invento, se efectúa a temperaturas de aproximadamente 20 hasta 300°C aproximadamente. Entre otros factores más, la determinación de la temperatura depende de la presión de trabajo, de la clase de las olefinas, del respectivo sistema de catalizador y de su concentración, así como de las requeridas propiedades físicas del polimerizado. Con preferencia se aplica una temperatura de aproximadamente 30 hasta 100°C en el procedimiento de suspensión, y de 100 hasta 200°C en el procedimiento de solución. Se obtienen unos rendimientos especialmente elevados dentro de la zona de las temperaturas de 70 hasta 100°C. A temperaturas más elevadas, los sistemas catalizadores proporcionan unos polímeros con un peso molecular medio más reducido y, por lo tanto con un más elevado índice de fusión.-

En el caso normal, la reacción de las olefinas se realiza a presión más alta que la presión atmosférica, con preferencia a 5 hasta 500bar. No obstante, también pueden ser aplicadas presiones más elevadas o más reducidas.-

Los sistemas catalizadores conforme a la presente invención se emplean en forma de una suspensión dentro de un disolven-

140 te orgánico inerte. El tipo del disolvente tan sólo está limitado
por la exigencia de que el mismo ha de ser inerte, tanto con res-
pecto al sistema catalizador como asimismo con respecto a los po-
límeros de la olefina, manteniéndose el mismo estable a la tempe-
ratura de reacción aplicada. Pueden ser empleados, por ejemplo, -
145 hidrocarburos alifáticos saturados como el pentano, el hexano, el
heptano, el isooctano, los hidrocarburos ciclo-alifáticos satura-
dos como el ciclopentano, el ciclohexano, el ciclopentano dimeti-
lico y el ciclohexano metílico, los hidrocarburos aromáticos como
el clorobenceno, al igual que los hidrocarburos alifáticos clora-
150 dos, además de ello, también pueden ser aplicadas como medios de
suspensión parafinas blandas y duras con puntos de fusión de apro-
ximadamente 40 hasta 80°C.-

Según el procedimiento objeto de éste invento, no hace
155 falta realizar ninguna separación especial de los restos del cata-
lizador, dado que la concentración del catalizador es tan reduci-
da que en las propiedades de los polímeros no se produce ningún -
perjuicio. Para la desactivación del catalizador de cobalto pue-
den ser empleadas combinaciones con hidrógeno ácido, como alcoho-
les así como ácidos orgánicos e inorgánicos.-

160 Una especial ventaja del sistema catalizador conforme -
al presente invento consiste en la supresión de la formación de -
películas la cual es característica para muchos sistemas catali-
zadores, ante todo para aquellos que trabajan sobre la base de ti-
tanio. Tampoco en el caso de unas temperaturas de reacción extre-
165 madamente altas no podía ser observada la formación de películas.

El sistema catalizador conforme al invento sirve de un
modo especial para la polimerización de olefinas de baja molécula-
170 ridad tales como etileno, propileno, 2-metilo-propileno y buteno
1. Como añadidura, el mismo sirve asimismo para la elaboración de
copolímeros de mezclas de las olefinas antes mencionadas. El pro-
cedimiento de polimerización según la invención también puede ser
aplicado en combinación con correspondientes reguladores para la
distribución del peso molecular, como hidrógeno.

Ejemplo nº. 1

175

A. La Fabricación del sistema catalizador

180

185

En un matraz de agitación de 100 mltrs. de capacidad, equipado con un agitador, un refrigerador y un termómetro, se introducen 50 mltrs. de una bencina hidratada y cuidadosamente secada del tipo "straight-run", con su punto de ebullición entre los 140 y 170°C con 15,5 mgrs. (0,1 mmol) de cloruro de cromilo (pureza: 99,9%) así como con 2 grs. de una tierra decolorante con un contenido de óxido de aluminio y dióxido de silicio. Con anterioridad, la tierra - decolorante había sido secada durante ocho horas y a 200°C en una corriente inerte de nitrógeno. La mezcla de reacción es calentada durante media hora, hasta comenzar su ebullición. La solución que al principio era pardo-rojiza ahora poco a poco pierde su color; - el final de la reacción es indicado por la completa decoloración - de la solución.-

190

195

A la suspensión obtenida de la combinación compleja de nídrocarburo de cloruro de cromilo, la cual es de un color marrón oscuro y que está precipitada sobre el vehículo portador, se le añade a temperatura de ambiente y con una agitación una solución al 20% en peso de aluminio trietilico dentro de un hidrocarburo (margen - de ebullición 140 hasta 170°C). Ahora se produce una modificación en el color, de marrón oscuro a gris, la cual puede ser claramente observada.-

B: La polimerización con el sistema catalizador según el presente invento

200

205

En un autoclave de tres litros de capacidad, que está equipado con un agitador de nojas, con un elemento térmico, un tubo para la entrada de gas así como con un dispositivo para la ventilación de gas, se introduce bajo una atmósfera de nitrógeno, un litro de una bencina exenta de agua y de oxígeno, siendo la misma calentada con una fuerte agitación a 140°C. A continuación, se le añade a la bencina el sistema catalizador con el vehículo portador, el cual - está descrito en el párrafo "A". Se corta el abastecimiento con nitrógeno para introducir ahora etileno al reactor, hasta que se produzca una presión de 50 bar, siendo aumentada la temperatura de reacción al mismo tiempo a 150°C. El comienzo y la continuidad de la -

polimerización pueden ser reconocidos por la absorción del etileno. Por el suministro posterior del etileno se mantiene la presión dentro del reactor de una forma constante a 50 bar.-

225 Después de la interrupción de la reacción, el recipiente de presión se deja enfriar hasta alcanzar la temperatura de ambiente, a fin de extraer los polímeros obtenidos. Los mismos son desmenuzados por ser transformados con la doble cantidad de isopropanol siendo seguidamente filtrados. Después del lavado con isopropanol, 230 la torta de filtración es secada en primer lugar al aire, y a continuación dentro de un armario secador de vacío.

El polietileno fabricado según el ejemplo antes mencionado ensayo nº.1 acusa en cuanto a sus propiedades físicas los siguientes valores característicos:

235 Índice de fusión (gr/10 minutos) con una carga de 5 y 15 kilos según DIN 53.735 (E) y valor MFI₅ y MFI₁₅, respectivamente, según — ASTM D 1238 65 T.

Valor MFI₅ 0,4 gr./10 minutos

Valor MFI₁₅ 4,5 gr./10 minutos

240 Valor fusión = $\frac{MFI_{15}}{MFI_5}$ 11,3

El valor de fusión de 11,3 permite suponer la existencia de una amplia distribución del peso molecular. Se trata, por lo tanto, de un polietileno bien extrusionable.-

245 Valor "RSV" 3,9 grs./mol.

Peso molecular medio (determinado por viscosímetro) 420.500

En las tablas citadas a continuación se indican los rendimientos en polietileno que por el nuevo sistema catalizador se han conseguido.

250 A efectos de comparación, se han indicado los rendimientos en polietileno que bajo las mismas condiciones de la reacción habían sido obtenidos con los siguientes sistemas catalizadores: - Bis-trifenilsililcromato sobre tierra decolorante con trietilo de aluminio (véase las Pats.EE.UU. nº. 3.324.095 y 3.324.101).

255 Cloruro de cromo sobre tierra decolorante con trietilo de aluminio (véase la Pat. EE.UU. nº. 3.535.297).-

Ensayo N ^o .	Catalizador de cromo en 2,0 grs. de tierra decolorante (óptimo de Tonsil FF.)	Aluminio trietilico como solución al 20% del peso en una mezcla de hidrocarburos con un punto de ebullición de 140 hasta 170°C (mmol)	Temperatura en °C	Tiempo en Horas	Rendimiento en polietileno, en (gr)	
260						
265						
270						
275	1	0,1 mmol del catalizador de cromo según el invento	5,0	150	1 3	147 260
	2	0,1 mmol del Bis-trifenilsililcromato	5,0	150	1 3	80 130
	3	0,1 mmol del cloruro de cromo	5,0	150	1 3	90 137

280 Ejemplo n^o. 2

Los ensayos fueron llevados a cabo según el ejemplo n^o. 1 con la diferencia de que en lugar del aluminio trietilico, se empleó como combinación orgánico de aluminio el isoprenilo de aluminio.- -

Ensayo n ^o .	Catalizador de cromo en 2,0 grs. de tierra decolorante (óptimo de Tonsil FF.)	Isoprenilo de aluminio como solución al 20% del peso en una mezcla de hidrocarburos con un punto de ebullición de 140 hasta 170°C (mmol)	Temperatura en °C	Tiempo en Horas	Rendimiento en polietileno, en gramos	
285						
290						
295						
300	1	0,1 mmol del catalizador de cromo - según el invento	5,0	150	1 3	104 175
	2	0,1 mmol del Bis-trifenilsililcromato	5,0	150	1 3	60 95
305	3	0,1 mmol de cloruro de cromo	5,0	150	1 3	60 100

Ejemplo n^o. 3

Los ensayos fueron realizados conforme al ejemplo n^o. 1, pero ahora a una temperatura de 80°C en lugar de 150°C.-

Ensayo nº.	Catalizador de cromo en 2,0 grs. de tierra decolorante (óptimo de Ton sil FF.)	Aluminio tri- etílico como solución al 20% del peso en una mezcla de hidrocarburos con un punto de ebullición de 140 hasta 170 °C (mmol)	Temperatura en °C.	Tiempo en Horas	Rendimiento en polietileno, en (gr.)
310					
315					
320	1 0,1 mmol del catalizador de cromo según el invento	5,0	80	1	274
325	2 0,1 mmol de Bis trifenilsilil-cromato	5,0	80	1	141
	3 0,1 mmol de cloruro de cromilo	5,0	80	1	132

330 El polietileno fabricado según el ejemplo anterior, ensayo nº.1 -- acusa en cuanto a sus propiedades físicas los siguientes valores característicos: Valor "ZST" (Valor de extrusión) en relación con la norma ASTM D 1430/65 T

a 150°C: 1.400 kps/cm²

Tensión de alargamiento: σ_D según DIN 53 455 a 120°C 34 kps/cm²

335 Resistencia a la rotura: σ_R según DIN 53 455 a 120°C 231 kps/cm²

Dilatación a la rotura: d_R según DIN 53 455 a 120°C 982%

Densidad: 0,952 gr/cm³

Peso molecular medio (determinado por viscosímetro) 3 600 000

Valor "RSV" 20 grs/100 mlts

340 Ejemplo nº. 4

Con el fin de comprobar la efectividad de las diferentes combinaciones orgánicas de aluminio, el etileno ha sido polimerizado de una forma discontinua y sin presión a una temperatura de 80°C dentro de un reactor de cristal. El sistema catalizador empleado para esta polimerización, era de la siguiente composición:

345 (a) Producto de la reacción de 10 mmol de cloruro de cromilo y una bencina del tipo "straight run" con un punto de ebullición de 140 hasta 170°C, sobre 2,0 grs. de un silicato de aluminio de tipo corriente (fabricación según el ejemplo nº. 1).

350 (b) 20,0 mmoles de las combinaciones de aluminio que más abajo están relacionadas.

La preparación de los polietilenos en bruto obtenidos se efectuó - igual que en los ensayos de presión. Los rendimientos están resu- midos en la tabla relacionada a continuación.

355	Ensayo nº.	Influencia de los diferentes catalizadores de cobalto cantidad total 20 mmoles.	Rendimiento en Polietileno (gr)
	1	$Al(C_2H_5)_3$	40
	2	$Al(OC_2H_5)(C_2H_5)_2$	13
360	3	Al-Isoprenil	45
	4	Cl Al $(C_2H_5)_2$	15
	5	Al-Isoprenil Al $(OC_2H_5)(C_2H_5)_2$	6,7 mmoles 13,3 mmoles 35
365	6	$Al(C_2H_5)_3$ Al $(OC_2H_5)(C_2H_5)_2$	6,7 mmoles 13,3 mmoles 55
	7	$Al(C_2H_5)_3$ Al $(OC_2H_5)_3(C_2H_5)_2$	13,3 mmoles 6,7 mmoles 43

Ejemplo nº. 5

370 Con la misma disposición de ensayos así como bajo las mismas condiciones de reacción del ejemplo nº.4 se han examinado los di- ferentes materiales portadores. En este caso, para cada 2,0 gramos de material portador, que por el tratamiento térmico a 280°C había sido secado, se hizo precipitarse el producto de la reacción de 10 mmol de cloruro de cromo y una bencina del tipo "straight run",

375 con un punto de ebullición de 140 hasta 170°C (Fabricación según el ejemplo nº. 1), a fin de ser empleado en combinación con 20 -- mmol de aluminio trietilico como el catalizador para la polimeriza- ción. Teneindo en cuenta los rendimientos obtenidos, se pudo com- probar que son apropiados todos aquellos materiales portadores so- bre la base de óxido de silicio SiO_2 de óxido de aluminio Al_2O_3 y

380 de los silicatos de aluminio con una superficie interior de 200 -

375 hasta 1.000 m²/gr. Como especialmente activos se mostraron los silicatos de aluminio, con preferencia aquellos con una relación entre el óxido de silicio SiO₂ y el óxido de aluminio Al₂O₃ de 87 : 13.-

Ejemplo nº 6

380 Con los ensayos citados a continuación, se ha examinado la influencia que la relación de átomos de cromo y aluminio ejerce dentro del sistema catalizador sobre la formación del polietileno. Conforme al ejemplo nº 1, la polimerización fué efectuada como una constante cantidad de cromo pero con una cantidad de aluminio que variaba de un ensayo para otro.-

385

Ensayo nº	Relación de átomos entre cromo y aluminio		Rendimiento en polietileno gr.	
1	1	:	20	98
2	1	:	50	147
3	1	:	130	143

390 Tal como reflejan los ensayos efectuados, el rendimiento en polietileno se incrementa en primer lugar por el aumento de la cantidad de aluminio, hasta llegar a un valor máximo, el mismo, sin embargo no puede ser mejorado más por otro aumento de la cantidad de aluminio dentro del sistema catalizador.-

395

REIVINDICACIONES

1).- Procedimiento para la fabricación de catalizadores activos para la polimerización de olefinas; los cuales están compuestos de una combinación de cromo precipitada sobre material portador y de una combinación de aluminio de tri-alquilos, de tricicloalquilos, de triarilos y/o de una combinación de aluminio de mono-halógenos y de monoalcoxi-di-hidrocarbilos, respectivamente, siendo la relación de átomos del cromo con respecto al aluminio de 1 : 1 hasta 1 : 200 caracterizado porque al material portador se aplica una combinación de cromo compuesta por un complejo de hidrocarburo con cloruro de cromilo, constituido por un mol de un hidrocarburo alifático de cadena recta, bifurcada o cíclica, o bien por una correspondiente mezcla de hidrocarburo, y 2 hasta 3 mol de cloruro de cromilo, en tal cantidad que por cada gramo de material portador son

400

405

410 puestos 10^{-3} hasta 10 mMol, preferentemente 0,01 hasta 1 mMol de cloruro de cromo ligado de manera compleja.-

2ª.- Procedimiento; según reivindicación 1, caracterizado porque la combinación de cromo orgánico, precipitado sobre el portador, es calentada a 80 hasta 300°C, preferentemente, a 100 hasta 250°C.

415 3ª.- Procedimiento; según reivindicaciones 1 y 2, caracterizado - porque como vehículos portadores inorgánicos se aplica sustancias con superficies interiores de 200 hasta 1.000 $m^2/gr.$ o silicatos de aluminio, preferentemente tierras decolorantes.-

4ª.- "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE CATALIZADORES ACTIVOS- PARA LA POLIMERIZACION DE OLEFINAS".-

Consta la presente memoria descriptiva de trece hojas numeradas y mecanografiadas por una sola cara.-

Madrid,

10 JUL 1975

M. V. DE LA TORRE
F. V.

Emilio García Arceaga