



ESPAÑA

471.788 (10) ES

(11) NUMERO	471.788
(22) FECHA DE PRESENTACION	17-7-78

(19) A1

PATENTE DE INVENCION

El presente documento de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO		
77/07960	18-7-77	Holanda

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	CO1 B	

(54) TITULO DE LA INVENCION
"PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN CATALIZADOR DEL TIPO DE OXIDO DE CROMO SOPORTADO"

(71) SOLICITANTE (S)	2912 ES
STAMICARBON B.V.	

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
P.O. Box 10, Geleen, Holanda

(72) INVENTOR (ES)
Joseph Johannes Franciscus Scholten y Lambertus Johannes Maria Augustinus van de Leemput

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE	(P.- 69.466)
D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ	

1 La presente invención se refiere a un procedi-
miento para preparar una sílice porosa pura que es parti-
cularmente adecuada como soporte de catalizador, y a la
preparación de catalizadores depositando un compuesto de
5 cromo sobre tal sílice, y calentando luego la combina-
ción en atmósfera no reductora.

 La preparación de sílice se efectúa principal-
mente por dos métodos. Según un método, la sílice se pre-
para convirtiendo una solución de silicato sódico con un
10 ácido - usualmente ácido sulfúrico -, con lo que precipi-
ta un hidrogel que luego se lava y seca. Estos produc-
tos, usualmente denominados geles de sílice, se usan prin-
cipalmente como adsorbentes y como soportes de cataliza-
dor. Para poder cumplir con algunos criterios aplicados
15 a los soportes de catalizador, han sido propuestas y des-
critas gran número de diferentes realizaciones de este
procedimiento, p. ej. en las solicitudes de patente ho-
landesa 69.11999 y 69.12002, solicitud de patente alema-
na 2.411.735, memoria descriptiva de la patente canadien-
se 967.936, y memorias descriptivas de las patentes de
20 los EE.UU. 2.700.061; 2.731.326; 2.763.533; 2.765.242;
2.785.051; 3.428.425; 3.433.593 y 3.453.077.

 Para algunos otros usos, es decir, como carga,
agente de refuerzo, espesante y similares, la sílice se
25 prepara por hidrólisis en llama de compuestos de silicio-
-halógeno, es decir, conversión de estos compuestos con
un gas combustible que contiene hidrógeno.

 El tamaño de partícula de la sílice preparada
por hidrólisis en llama es considerablemente más pequeño
30 que el de los geles de sílice. Una sílice de este tipo

1 - consiste en partículas primarias de algunas milimicras a
por lo menos algunas docenas de milimicras. Estas partí-
culas primarias se han aglomerado generalmente en partí-
culas mayores, llamadas secundarias, cuyo tamaño de par-
5 tícula asciende usualmente a 1 a 10 micras. El tamaño de
partícula de los geles de sílice se puede controlar fácil-
mente, y estos geles se pueden preparar también en forma
de gránulos o pequeños grumos.

Según un método bien conocido para preparar po-
10 liolefinas, sobre todo polietileno, una α -olefina, p. ej.
etileno, se polimeriza con ayuda de catalizadores a base
de dióxido de cromo sobre un soporte, p. ej. sílice. Los
catalizadores de este tipo se preparan impregnando el so-
15 porte con una solución de óxido de cromo o un compuesto
que se pueda convertir en óxido de cromo, o una composi-
ción que contenga óxido de cromo, secando el soporte im-
pregnado y activando el catalizador por calentamiento del
mismo a temperaturas de 400-1000°C, en atmósfera no reduc-
20 tora. Los catalizadores de este tipo se denominan a ve-
ces catalizadores de tipo Phillips. Estos catalizadores
de óxido de cromo soportado se pueden usar como tales, pe-
ro también se ha propuesto la adición de compuestos orga-
nometálicos.

El método más práctico de calentamiento es en un
25 lecho fluidizado. Sin embargo, tal método solo se puede
usar si se ha dado al soporte de sílice un tamaño de par-
tícula mínimo, ya que de lo contrario se eliminará por so-
plado una parte considerable del soporte, y causará gran-
des problemas de polvo. Por tanto, la sílice preparada
30 por hidrólisis en llama no es adecuada como soporte de ca-

1 talizador. Para poder tostar los catalizadores antes des-
critos, en un lecho fluidizado, a temperaturas de 400-
1000°C, las partículas no solo han de tener un tamaño mí-
5 nimo, sino también una resistencia dada, ya que de lo con-
trario habrá fuerte abrasión y pulverización en el lecho
fluidizado, y se formarán grandes fracciones de partícu-
las finas que causan polvo y que no son, o apenas son, ade-
cuadas como partículas de soporte de catalizador.

10 También se ha hallado que el soporte ha de cum-
plir con algunos requisitos para dar un catalizador que
haga posible la obtención de altos rendimientos de poliole-
finas con buenas propiedades del producto. Para ello, el
soporte de sílice ha de tener una porosidad dada, que se
15 ha de conservar totalmente o en gran medida cuando se ca-
lienta el soporte. Se halla que el contenido de impure-
zas, sobre todo el contenido de sodio, tiene particular
importancia en este sentido. Cuando este contenido es ---
grande, el volumen de poros disminuye cuando se calienta
la sílice, en algunos casos incluso hasta valores muy ba-
20 jos, de no más de algunas décimas de cm^3/g . Esto tiene
un efecto desfavorable sobre la actividad del catalizador.
Aunque el volumen de poros disminuya relativamente poco
para un contenido de sodio demasiado alto, todavía se ha-
lla que la actividad del óxido de cromo y catalizadores
25 similares es baja. La causa de esta disminución de acti-
vidad del catalizador aún no está clara. Se supone que
los fenómenos de cristalización desempeñan un papel, aun-
que no se ha de considerar esto como una afirmación que
vincule al solicitante.

30

Un inconveniente de muchos catalizadores del ti-

1 po Phillips es que el índice de fusión del polietileno so-
lo se puede controlar eficazmente mediante la temperatura
del reactor. La sensibilidad al hidrógeno, como regula-
dor del peso molecular, es ligera. Generalmente se han
5 de usar cantidades grandes de hidrógeno para regular el
peso molecular.

Para índices de fusión altos es muy adecuado el
procedimiento en solución, es decir, la polimerización se
efectúa a temperaturas de al menos 110°C y se obtiene una
10 solución de polietileno en el disolvente usado, p. ej. ga-
solina. Sin embargo, el procedimiento en solución es me-
nos económico que el procedimiento en suspensión, en el
que la polimerización se efectúa a una temperatura menor,
generalmente de 65-85°C.

15 Ahora se han ideado catalizadores tipo Phillips,
y sobre todo soportes para estos catalizadores, para pre-
parar polietileno con índices de fusión relativamente al-
tos por polimerización en un procedimiento en suspensión.
La preparación de soportes para catalizadores de este ti-
20 po es laboriosa. Se usa solución de silicato sódico como
material de partida, y se hace que la sílice precipite de
ella mediante un ácido, usualmente ácido sulfúrico. Los
soportes deseados han de estar absolutamente exentos de
sodio. Se requiere el lavado durante periodos prolongados
25 para obtener las bajas concentraciones de sodio deseadas.
El precio de estos soportes es alto. Otras sugerencias
para soportes o catalizadores para la preparación de po-
lietileno con índices de fusión relativamente altos, en
un procedimiento en suspensión, no han dado hasta ahora
30 ningún o casi ningún resultado.

1 Se ha hallado ahora que los catalizadores de
óxido de cromo sobre soporte de sílice según la presente
invención son muy sensibles al hidrógeno, y que permiten
la preparación de polietileno de cualquier índice de fu-
5 sión deseado, por un procedimiento en suspensión.

 El catalizador sobre soporte, y por tanto el so-
porte, han de tener un tamaño de partícula mínimo dado.
El tamaño de partícula del soporte afecta al tamaño de par-
tícula del polímero. Durante el transporte, transbordo y
10 tratamiento, el polímero fino origina problemas de polvo
que son más serios cuanto más fino es el polímero. Esta
es la razón de que el soporte haya de tener un tamaño me-
dio de partícula de al menos 10 μ , y preferiblemente al
menos 40 μ , y más en particular al menos 80 μ .

15 Las propiedades de polvo del polímero hacen de-
seable que la distribución de tamaños de partícula del po-
límero sea estrecha, es decir, el factor de uniformidad
según Rosin-Rammler ha de ser al menos 2. Para obtener
povos de polímero de este tipo, el factor de uniformidad
20 del soporte también ha de ser al menos 2. La determina-
ción del tamaño medio de partícula y de la distribución
de tamaños de partícula se efectúa por análisis de tamiza-
do, de manera conocida por sí misma. Los resultados del
análisis de tamizado se pueden representar gráficamente en
25 un diagrama doble logarítmico-logarítmico de Rosin-Rammler.
El punto sobre la curva correspondiente a un residuo de
tamizado de 36,8% indica el tamaño medio de partícula. El
gradiente de la curva es una medida de la anchura de la
distribución de tamaños de partícula. Cuanto más pendien-
30 te sea el gradiente, mayor es el factor de uniformidad y

1 más estrecha la distribución de tamaños de partícula. Las
partículas demasiado gruesas también son menos deseables.
El tamaño medio de partícula es preferiblemente como má-
ximo 250 μ , y más en particular como máximo 200 μ , a un
5 factor de uniformidad de al menos 2, y preferiblemente al
menos 3.

Generalmente se puede hacer que los geles de
sílice preparados por precipitación a partir de silicato
sódico cumplan las demandas de tamaño de partícula y dis-
10 tribución de tamaños de partícula, ciertamente. Sin em-
bargo, un contenido de sodio suficientemente bajo solo se
puede conseguir por métodos laboriosos y lentos.

La invención se dirige a proporcionar una sílice
que se puede usar como soporte de catalizador.

15 En particular, la invención se dirige a propor-
cionar una sílice que es adecuada como soporte de catali-
zador del tipo de óxido de cromo, para la polimerización
de olefinas, especialmente etileno.

Otro objeto de la invención es proporcionar ca-
20 talizadores del tipo de óxido de cromo sobre sílice, me-
diante los cuales se pueden obtener con grandes rendimien-
tos poliolefinas, en particular polietileno, con excelen-
tes propiedades de tratamiento.

El objeto de la invención se puede conseguir
25 preparando una sílice con un tamaño medio de partícula de
al menos 10 μ , preferiblemente al menos 40 μ , más en par-
ticular al menos 80 μ , un volumen de poros de al menos
1,0 cm^3/g , preferiblemente al menos 1,5 cm^3/g , más en par-
ticular al menos 1,8 cm^3/g , y un contenido de sodio de co-
30 mo máximo 200 ppm (partes en peso por millón), preferible-

1 mente como máximo 150 ppm.

5 Se ha hallado ahora que se puede preparar una sílice con un tamaño medio de partículas de al menos 10μ , un volumen de poros de al menos $1,0 \text{ cm}^3/\text{g}$ y un contenido de sodio de como máximo 200 ppm, tomando una sílice obtenida por conversión de un compuesto de silicio-halógeno con un gas combustible que contiene hidrógeno, agitándola hasta gel con una cantidad al menos igual de agua, secando este gel a temperaturas de $200-1000^\circ\text{C}$, y moliendo luego hasta el tamaño de partícula deseado de al menos 10μ . De preferencia, el gel se muele a un tamaño de partícula de al menos 40μ , y más en particular al menos 80μ . El tamaño medio de partícula es de preferencia como máximo 250μ , más en particular como máximo 200μ .

15 La presente invención hace posible preparar una sílice considerablemente más gruesa, al tiempo que se conserva el extremadamente bajo contenido de sodio de la sílice preparada por hidrólisis en llama. Aunque la preparación de geles de sílice es en sí misma más barata que
20 la preparación de sílice por hidrólisis en llama de compuestos de silicio-halógeno, esto ya no es aplicable a los geles de sílice con bajo contenido de sodio. Por tanto, la presente invención no solo ofrece la ventaja de que se pueden preparar soportes de alta calidad para catalizadores del tipo de óxido de cromo para la polimerización
25 de olefinas, sino que también es atractiva económicamente. El uso de las presentes sílices no está restringido a los soportes de catalizadores del tipo de óxido de cromo, aunque este es el uso más útil.

30 La sílice preparada por hidrólisis en llama se

1 puede convertir en gel con agua, de diversas maneras.

La sílice se puede agitar o moler con agua. Luego, preferiblemente, se deja reposar la mezcla durante algún tiempo, generalmente al menos durante algunas horas, pero también unos periodos de envejecimiento considerablemente más largos, de algunos días a varios meses, pueden tener un efecto favorable sobre la formación del gel. La agitación o molienda se pueden efectuar a presión, tanto a temperatura ambiente como a temperaturas elevadas, de hasta aproximadamente 100°C, pero también a temperaturas más altas, de hasta p. ej., 300°C. También se pueden --

5

10

usar condiciones por encima de las críticas.

La cantidad de agua es al menos 50% en peso, calculado respecto a sílice más agua. Las concentraciones de 10-25% en peso de sílice, calculado respecto a la cantidad total de mezcla, son muy adecuadas, es decir, se hace uso de un peso triple a diez veces mayor de agua en relación a la sílice. Se pueden usar cantidades mayores de agua, pero son antieconómicas en el secado.

15

También se pueden añadir al gel coadyuvantes de aglomeración tales como amoníaco, hidróxido sódico u otras bases. Las cantidades de hidróxido sódico han de ser tan bajas que el contenido de sodio en el soporte aumente en menos de 100 ppm. Cuando se calientan, los geles de sílice parecen ser más sensibles al sodio que se añade que al sodio que ya está presente. Por tanto, preferiblemente se usa amoníaco como coadyuvante de aglomeración.

20

25

El uso de un coadyuvante de aglomeración en la preparación del gel da gránulos mecánicamente más fuertes, de manera que el gel tiene que ser calentado a temperatu-

30

1 ras menos altas. Tras ser secado y calentado, el gel de
sílice se ha de moler hasta el tamaño de partícula desca-
do. Si la temperatura de calentamiento no ha sido sufi-
cientemente alta, se halla que durante la molienda se for-
5 ma gel de sílice muy fino. Aparentemente, la resistencia
mecánica es baja. El material muy fino se puede eliminar
por tamizado, ciertamente, pero cuando se aplica un cata-
lizador sobre tal gel de sílice, especialmente cuando el
catalizador soportado se calienta a temperaturas de 400-
10 1000°C en lecho fluidizado, hay una pulverización seria
debida a la baja resistencia mecánica, de manera que se
vuelve a formar material fino, y se obtiene un cataliza-
dor sobre un soporte con amplia distribución de tamaños
de partícula. Esto es muy indeseable para las propieda-
15 des de polvo del polímero preparado con tal catalizador.
Se ha hallado que el gel de sílice ha de ser calentado por
encima de una temperatura dada, que depende de las condi-
ciones, para obtener una resistencia mecánica suficiente.
Esta temperatura se puede determinar experimentalmente con
20 facilidad. Es 800°C o más, si no se añaden coadyuvantes
de aglomeración. El calentamiento a temperaturas tan al-
tas, de más de 800°C, reduce gradualmente el poder adsor-
bente del gel de sílice, p. ej. para un catalizador a apli-
car al mismo. La cantidad de grupos silanol, que se con-
25 sideran responsables de la adhesión del catalizador al so-
porte, disminuye. El calentamiento a, p. ej., 900°C no da
una reducción fuerte del poder adsorbente, y por tanto es-
ta temperatura se puede usar bien, pero las temperaturas
más altas son menos deseable cuanto más altas son.

30

Cuando se añaden coadyuvantes de aglomeración,

1 se halla que la temperatura de calentamiento requerida se
reduce a veces a 200 a 300°C. De preferencia se añaden
cantidades muy pequeñas, de manera que el pH no se eleve
5 más que hasta un valor de 4 ó 5, de preferencia aproxima-
damente 4,5.

Los catalizadores del tipo de óxido de cromo so-
bre un soporte, para la polimerización de olefina, se pre-
paran poniendo un compuesto de cromo, p. ej. como solu-
ción, sobre el soporte, tras lo cual el soporte impregna-
do se activa por calentamiento en atmósfera no reductora,
10 usualmente aire. Las temperaturas de activación son a
menudo de aproximadamente 900°C y por tanto un soporte
adecuado ha de ser capaz de resistir tales temperaturas
sin daño, especialmente el volumen de poros no debe cam-
15 biar nada o apenas, por calentamiento a 900°C. Los presen-
tes soportes cumplen con estas demandas.

Una ventaja especial adicional del procedimien-
to es que los presentes geles de sílice se pueden fraccio-
nar por tamizado, y se puede usar como soporte de catali-
zador una fracción de tamizado con una distribución de ta-
20 maños de partículas muy estrecha. Las fracciones más --
gruesas se pueden seguir moliendo, y las fracciones más
finas se pueden volver a tratar a gel.

La invención se aclarará ahora más por los si-
25 guientes ejemplos.

Ejemplo 1

100 g de Aerosil 130 V se muelen con 400 ml de
agua en molino de bolas, durante 2 horas. El Aerosil 130
V está comercializado por Degussa, y es una sílice prepa-
rada por hidrólisis en llama, y que tiene una superficie
30

1 específica de 130 m²/g y un tamaño medio de las partículas secundarias de 6 μ. El gel al 20% se seca a 200°C durante 20 horas, se rompe a grumos gruesos, y una parte del mismo se calienta luego a 900°C durante 6 horas. La
5 fracción calentada a no más de 200°C, y la calentada a 900°C, se muelen. Pronto se forma mucho material fino en la primera fracción. La última fracción da un producto que se puede tamizar bien. El volumen de poros de la -- fracción calentada a 200°C, medido por el método de penetración de mercurio, es 1,5 cm³/g, y el de la fracción ca-
10 lentada a 900°C es 1,52 cm³/g.

Ejemplo 2

15 100 g de Aerosil 130 V se muelen con 400 ml de agua en molino de bolas, durante 2 horas. Luego se cambia el pH de 2,8 a 4,5 por adición de una solución de hidróxido sódico 0,025N. El gel se calienta a 200°C durante 20 horas, y luego se muele. Se halla que la resistencia mecánica es excelente, y el gel de sílice se puede mo-
20 ller a un producto que se puede tamizar bien, y que contiene poco material fino. El contenido de sodio es 100 ppm. El volumen de poros es 1,34 cm³/g. Tras 6 horas de calentamiento a 900°C, el volumen de poros es 1,22 cm³/g.

Ejemplo 3

25 En el procedimiento del ejemplo 2, el pH del gel se ajusta a 4,5 por adición de solución de amoníaco. Tras 20 horas de calentamiento a 200°C se obtuvo un producto que se puede moler bien. El contenido de sodio es menor de 5 ppm. El volumen de poros es 1,44 cm³/g. Tras
30 6 horas de calentamiento a 900°C, el volumen de poros no ha cambiado, y es aún 1,44 cm³/g. Además, la distribu-

1 ción de tamaño de poros resulta ser la misma antes y después de calentar a 900°C.

10078

REIVINDICACIONES

5

Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

1ª. Procedimiento para preparar un catalizador del tipo de óxido de cromo soportado, caracterizado por las operaciones de preparar un soporte de sílice porosa pura con un contenido de sodio de como máximo 200 ppm, para lo cual una sílice, resultante de convertir un compuesto de silicio-halógeno con un gas combustible que contiene hidrógeno, se agita hasta formar un gel, con un peso al menos igual de agua, y este gel se calienta a 200 a 1000°C y luego se muele a un tamaño de partícula de al menos 10 micras; poner un compuesto de cromo sobre el soporte de sílice mencionado; y calentar el compuesto de cromo soportado en atmósfera no reductora.

15

20

2ª. Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el gel calentado se muele a un tamaño de partícula de al menos 40 micras.

25

3ª. Procedimiento según la reivindicación 2ª, caracterizado porque el gel calentado se muele a un tamaño de partícula de al menos 80 micras.

4ª. Procedimiento según las reivindicaciones 1ª-3ª, caracterizado porque el gel calentado se muele a un tamaño medio de partícula de como máximo 250 μ .

5ª. Procedimiento según las reivindicaciones 1ª-4ª, caracterizado porque la sílice se agita a un gel con una cantidad triple a diez veces mayor de agua.

5 6ª. Procedimiento según las reivindicaciones 1ª-5ª, caracterizado porque se añade al gel amoníaco, hidróxido sódico u otra base, como coadyuvante de aglomeración.

7ª. Procedimiento según la reivindicación 6ª, caracterizado porque se añade al gel amoníaco como coadyuvante de aglomeración.

10 8ª. Procedimiento según las reivindicaciones 6ª-7ª, caracterizado porque se usa tal cantidad de coadyuvante de aglomeración que el gel tiene un pH entre 4 y 5.

15 9ª. Procedimiento según la reivindicación 8ª, caracterizado porque se añade tal cantidad de coadyuvante de aglomeración que el pH del gel es aproximadamente 4,5.

10ª. Procedimiento para preparar un catalizador del tipo de óxido de cromo soportado.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

20 Esta Memoria consta de catorce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 30. MAR 1979

P.A.

25

Alberto de Elizaburu
Por Poder,

