

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

ES	11 21	NUMERO 475.690	10 A1
	22	FECHA DE PRESENTACION 4 DICIEMBRE 1978	

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

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
857.556	5 Diciembre 1.977	EE.UU. de Norteamerica

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL B01D; C08F	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

64 TITULO DE LA INVENCION
"UN PROCEDIMIENTO DE ACTIVACION DE UN CATALIZADOR CONTENIENDO CROMO SOBRE UN SOPORTE DE SILICE".

71 SOLICITANTE (S)
PHILLIPS PETROLEUM COMPANY.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
BARTLESVILLE, Oklahoma, U.S.A.

72 INVENTOR (ES)
Max Paul McDaniel. Melvin Bruce Welch.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
Don MODESTO POLO SANZ, Agente Oficial de la Propiedad Industrial.

La presente invención se refiere a la activación de los catalizadores con cromo en la polimerización de olefinas.

5 Como es bien sabido, es posible usar catalizadores de óxido de cromo para preparar polímeros de olefinas en solución hidrocarbonada, para obtener un producto de características excelentes desde diversos puntos de vista. También se pueden usar catalizadores de óxido de cromo para preparar polímeros de olefinas mediante un sistema de unión por el que el polímero se obtiene en forma de pequeñas partículas de material sólido suspendidas en un diluyente. Este proceso, frecuentemente denominado como proceso de formación de partículas tiene la ventaja de ser menos complejo. Sin embargo, ciertas operaciones de control que son fácilmente llevadas a cabo en el proceso de disolución, son considerablemente más complicadas en el método de formación de partículas. Por ejemplo, en el proceso de disolución, el control del peso molecular puede ser modificado cambiando la temperatura, obteniendo un peso molecular menor (mayor velocidad de fluido) a temperaturas superiores. Sin embargo, en el proceso de unión, esta técnica está de por sí limitada ya que cualquier intento de aumentar el flujo hasta un grado apreciable, por aumento de la temperatura, causaría la disolución del polímero y por tanto anularía este método de formación de partículas.

El objeto de la presente invención es obtener un catalizador capaz de producir un polímero de alto punto de fusión, adecuado para ser usado en sistemas de polimerización por unión y reducida distribución molecular, apto para moles de inyección y otras aplicaciones que requieren

alto punto de fusión y reducida distribución molecular.

De acuerdo con la invención, un catalizador de cromo sobre soporte de sílice, se pone en contacto con un medio que contiene azufre y, a continuación, se reoxida.

5 El soporte del catalizador puede ser cualquier material de sílice como describe claramente la patente norteamericana 2.825.721, que se cita aquí como referen-
cia. El soporte puede contener, si se desea, del 0,1 al 20%
en peso de materiales distintos a la sílice, tales como
10 alúmina, tal y como se menciona en dicha técnica. El catalizador de cromo de soporte de sílice es preferiblemen-
te un cogel, es decir, un catalizador obtenido por capre-
cipitación de sílice y un compuesto de titanio. La obten-
ción de estos cogeles está descrita en la patente nortea-
15 mericana 3.887.494 que se cita también aquí como referen-
cia. Los cogeles se pueden formar, por ejemplo añadiendo
un compuesto de titanio a un ácido mineral, introduciendo
un silicato de un metal alcalino en el mencionado compues-
to ácido de titanio, para formar un hidrogel, madurando
20 el hidrogel durante más de una hora, lavándolo para obte-
ner un hidrogel sustancialmente libre de metal alcalino y
obteniendo una mezcla que consta de dicho hidrogel lavado
y un compuesto orgánico oxigenado soluble en agua y nor-
malmente líquido y separando dicho compuesto orgánico y
25 el agua de la mencionada mezcla para formar un xerogel.

El catalizador contiene cromo en una proporción de normalmente 0,001 a 10, preferiblemente de 0,1 a 5, o mejor aún de 0,5 a 1 en % de peso, basado en el peso del soporte de sílice. El compuesto de cromo se puede incorpo-
30 rar como se indica en la técnica. Por ejemplo, una solu-

- ción hidrocarbonada de una sustancia tal como el cromato
terciario de butilo, se puede usar para impregnar el xero-
gel o se puede añadir al hidrogel, antes de secarlo, una
solución acuosa de un compuesto de cromo, como el trióxido
5 de cromo, o el acetato crómico, o el cromo puede ser copre-
cipitado junto con la sílice o la sílice y el titanio. Se
pueden usar soluciones hidrocarbonadas anhidras de compues-
tos orgánicos de enlace π , con cromo, tales como compues-
tos diarénicos con cromo o bisciclopentadienil cromo II.
10 El estudio de los compuestos de cromo más adecuados se re-
coge en las patentes norteamericanas 3.976.632, 3.349.067
y 3.709.853 a las que aquí hacemos referencia.

Según se describirá más adelante con mayor deta-
lle, cuando el cromo se pone en contacto con el azufre
15 está, al menos parcialmente, aunque es preferible en su ma-
yoría, en el estado de valencia 6. Esto es puede conseguir
tanto por oxidación al aire, como se analizará después, co-
mo incorporando el cromo inicialmente como elemento simple
en forma de óxido de cromo. En el caso de que el tratamien-
20 to preliminar con oxígeno se realice antes que la sulfura-
ción, el cromo en un estado de valencia inferior, por ejem-
plo + 3, se oxida al estado + 6, eliminando el agua. Inclu-
so en caso de que el cromo esté ya en forma de CrO_3 , se
aconseja generalmente calentar la sustancia hasta alcanzar
25 la temperatura de sulfuración, en presencia de aire. Esto
nos proporciona un beneficio triple: seca la sustancia al
eliminar el agua, retiene más nitrógeno y se obtiene un
producto final mejorado, aunque existe el inconveniente
de que al dejar que la sustancia en este estado se ponga
30 en contacto con el nitrógeno a alta temperatura, ésta tien

de a autoreducirse, específicamente en presencia de humedad.

Una sustancia azufrada apropiada es el disulfuro de carbono, otras son tioles o politioles y sulfuros o polisulfuros que contienen radicales hidrocarbonados de uno hasta 20 o más átomos de carbono. Otros compuestos aplicables son monosulfuro de carbono, metanotiol, 2-metil-1-propanotriol, eicosanotiol, bencenotiol, parabencenoditiol, tiofeno-2-tiol, 1,2,3-propanotiol, dimetilsulfuro, dietilsulfuro, difenilsulfuro, bencilfenilsulfuro, dimetilsulfuro, di-4-tolildisulfuro, 2'dinaftildisulfuro, trietil-disulfuro y tiofeno y similares. Una cantidad suficiente del compuesto azufrado se emplea para reaccionar al menos con una porción del cromo existente en el catalizador, para formar un sulfuro de cromo. La cantidad usada puede variar dentro de un margen bastante amplio. Generalmente se considera apropiada para este fin una relación de pesos catalizador compuesto orgánico azufrado que varía de 100:1 hasta 0,1:1, siendo preferible de 20:1 a 0,2:1. Si se utiliza un agente no oxidante azufrado de peso molecular superior se puede aplicar simplemente para impregnar el catalizador, previamente al calentamiento, en vez de ser añadido al medio como se hace con agentes azufrados mas volátiles.

Se considera, por tanto, especialmente beneficioso incluir un compuesto oxigenado, tal como un alcohol, ácido carboxílico o incluso vapor de agua, junto con los tioles y sulfuros, lo que favorece la reproducibilidad de los resultados. Por ejemplo, se puede usar la mezcla de ácido acético y disulfuro de carbono. Alternativamente,

se puede utilizar una única sustancia, tal como el sulfuro de carbonilo, que contiene tanto oxígeno como carbono. Generalmente se aplica una relación molecular entre compuesto orgánico azufrado y compuesto oxigenado que varía entre 0,1:1 a 10:1, ya que se han obtenido valores de punto de fusión bastante altos en los polímeros formados mediante tales catalizadores.

Los alcoholes apropiados incluyen los alifáticos saturados y no saturados y los aromáticos con puntos de evaporación de unos 300°C o menos según se considere adecuado. Los alcoholes particularmente preferidos desde un punto de vista de economía y disponibilidad son metanol e isopropanol. Estos se pueden descomponer en hidrógeno y CO.

Entre los ácidos carboxílicos adecuados figuran los compuestos saturados y no saturados que son normalmente líquidos. Se aconseja actualmente un ácido graso, particularmente el ácido acético, debido a su fácil disponibilidad y a su bajo costo. Estos se pueden descomponer dando distintas mezclas de C, CO, CO₂ y H₂.

El proceso de sulfuración se puede llevar a cabo fluidificando el catalizador desecado (cromo en soporte de sílice) con nitrógeno. Este desplaza al aire o al oxígeno, si es que han sido utilizados como medio durante el calentamiento hasta alcanzar la temperatura de sulfuración. Si inicialmente se ha utilizado nitrógeno entonces, por supuesto, puede continuar la propia fluidificación por el nitrógeno. Es preferible que el contacto entre el catalizador oxidado y el nitrógeno a esta temperatura elevada, antes de la sulfuración, sea muy corto preferiblemente menor de

30 minutos, incluso mwnoe sw 5 min., o mejor aún aproxima-
damente 1 min. o menos, es decir, el tiempo mínimo que se
requiere para eliminar el oxígeno, evitando la autorreduc-
ción del cromo del catalizador. Además, si se usa un gas
5 que contenga oxígeno, tal como el aire, en el calentamien-
to inicial es esencial eliminarlo, ya que el contacto a
ésta temperatura entre oxígeno y sustancias sulfuradas, ta
les como el CS_2 , puede conducir a una oxidación incontro-
lada.

10 El flujo de sustancia azufrada, preferentemente
simple, se introduce en el de nitrógeno. Cuando se comple-
ta la fase de sulfuración se ajusta el catalizador a la
temperatura de reoxidación que puede ser igual a la de sul-
furación pero preferiblemente de al menos $50^{\circ}C$ o mejor de
15 $100-300^{\circ}C$ menos que ésta.

La reoxidación puede tener lugar en cualquier
ambiente oxidante que contenga oxígeno, el óptimo por su-
puesto es el aire. Se pueden utilizar mezclas de nitrógeno
y aire que contengan 10-100% de aire y 0-90% de nitrógeno
20 (los porcentajes de gas se miden todos en vol. %). Además
se pueden usar medios oxidantes tales como NO_2 , N_2O y ele-
mentos halógenos oxigenados como I_2O_5 o Cl_2O .

La temperatura para el previo tratamiento por
aire a la sulfuración, si se realiza, varía generalmente
25 desde la temperatura ambiente hasta la temperatura de sul-
furación, aunque es importante el contacto con el aire a
una temperatura de $250-1000^{\circ}C$, preferiblemente $700-925^{\circ}C$.
El tiempo es simplemente el que se requiera para calentar
la sustancia hasta la temperatura de sulfuración, general-
30 mente superior a 5 min., preferiblemente de 5 min-15 h.,

mejor 20 min.-10 h. o mejor aún de 40 min-3 h. El calentamiento puede ser continuo o interrumpido en cualquier momento en que se alcance el margen de temperaturas citado anteriormente. La temperatura para la fase de sulfuración se encuentra en el amplio intervalo de 370-1000°C, preferiblemente 600-900°C, o mejor de 700-900°C. Los tiempos pueden ser relativamente cortos, generalmente superiores a 1 min., preferiblemente de 5 min.-10 h. o mejor de 10 min-3h.

10 Las temperaturas de reoxidación subsiguientes, como se mencionó anteriormente, son preferiblemente inferiores a las usadas para la sulfuración y generalmente se encuentran en el orden de 350-900°C, en especial 450-700°C.

El tiempo necesario para la reoxidación es como mínimo 5 min., preferiblemente 1/2-10 h. o mejor 1-4 h.

En lo referente a que la temperatura de sulfuración sea relativamente alta, se determina que el cromo se convierte en sulfuro a temperaturas inferiores a 260°C, aunque, por alguna razón desconocida, las temperaturas de sulfuración deben ser sustancialmente superiores a ésta para resultar efectivas.

El catalizador final puede contener 0-0,5, preferiblemente menos de 0,4, o mejor menos de un 0,3% en peso de azufre, en función al del soporte.

25 Si se utilizan hidrocarburos en cualquier fase durante el proceso de activación, es generalmente necesario que les siga un medio que contenga una cantidad relativamente pequeña de oxígeno que permita quemar cuidadosamente el carbono.

30 Si se desea, el catalizador de esta invención

— puede ser activado por un activador continuo. Por ejemplo, el catalizador puede ser introducido por la parte superior de un activador multicompartimental vertical siendo introducido el primer gas que vaya a ser usado en el tratamiento del catalizador, por la parte inferior del primer compartimento (superior) y eliminado por la parte superior de éste. El segundo gas se introduce cerca de la base del segundo compartimento (inferior) y es eliminado por su parte superior y si se usan tres o más gases el proceso puede continuar de forma semejante. En cada compartimento el catalizador será fluidificado con el medio de tratamiento. Alternativamente si se desea, se podrán utilizar dos o más compartimentos con el medio gaseoso de tratamiento, para aumentar el tiempo de permanencia. Un horno exterior puede calentar cada compartimento hasta la temperatura deseada. Ya que no se usó un activador continuo para obtener los catalizadores de los ejemplos que se muestran a continuación, se simuló el uso de dicho activador continuo introduciendo el catalizador inicialmente en un activador que estaba a elevada temperatura. Se observó que en los elementos en los que el calentamiento inicial se hacía en una atmósfera no oxidante no se presentaron problemas, algunas veces asociados a la introducción de catalizadores, en presencia de aire, en un activador previamente calentado.

25 Los catalizadores de esta invención pueden ser utilizados para polimerizar al menos una mono-1-olefina que contenga de 2 a 8 átomos de carbono por molécula. La invención es de particular utilidad en la producción de homopolímeros de etileno y copolímeros a partir de mezclas de
30 etileno y uno o más comonómeros seleccionados entre 1-olefi

- [nas y/o dienos que contengan de 3 a 8 átomos de carbono
por molécula, comonomeros tipo tales como 1-olefinas ali-
fáticos, propileno, 1-buteno, 1-hexeno y similares y dio-
lefinas conjugadas o no, como 1-3-butadieno, isopreno, pi-
5 perileno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,4-pentadieno,
1,7-hexadieno y similares y mezclas de éstos. Copolímeros
de etileno preferiblemente constituidos por 90 o mejor de
95 a 99 moléculas % unidades de etileno polimerizadas.
Son especialmente aconsejables etileno, propileno, 1-bute-
10 no y 1-hexeno.

Los polímeros se pueden preparar a partir de los
catalizadores de esta invención por técnicas de polimeri-
zación por solución, unión, fase acuosa, usando equipo
convencional y procesos de contacto. Sin embargo los cata-
15 lizadores de esta invención son especialmente apropiados,
por polimerizaciones por unión, para la obtención de polí-
meros de alto punto de fusión entre 8-60 o superiores, en
ausencia de modificadores de peso molecular, tales como el
hidrógeno y con un valor de distrib-ución molecular sufi-
20 cientemente reducido, por lo que serían de interés comer-
cial para aplicaciones tales como los moldes de inyección.
El proceso de unión se lleva a cabo en un diluyente inerte
tal como la parafina, hidrocarburos aromáticos o ciclopara-
fínicos, a una temperatura a la cual el polímero resultan-
25 te sea insoluble. Para los polímeros predominantes de eti-
leno la temperatura es de unos 66-110°C. Por ejemplo, los
homopolímeros de etileno de punto de fusión de 8-60 se pue-
den obtener a las altas temperaturas de polimerización usa-
das en los ejemplos por contacto con el catalizador de es-
30 [te estudio, mientras que por otra parte, catalizadores idén]

- [tícos activados convencionalmente producen polímeros de]
punto de fusión 5-6 ó menos. Polímeros de alto punto de
fusión tienen un valor HLMI/MI que varía de 33 a 38 con
valores de M_w/M_n de aproximadamente 4, a dichas tempera-
5 turas de polimerización usadas en los ejemplos. Tales re-
sinas pueden ser moldeadas por inyección en aparatos con-
vencionales para obtener artículos resistentes. El punto
de fusión aumenta y disminuye el HLMI/MI a temperaturas
superiores. Por tanto, para que cualquier comparación en-
10 tre el desarrollo del estudio y su control sea significa-
tiva, deben ser llevados a cabo a la misma temperatura
de polimerización.

El catalizador de la presente invención puede
ser usado, si se desea, con catalizadores convencionales
15 como trietilaluminio. También se puede usar hidrógeno pa-
ra aumentar aún más el punto de fusión.

E J E M P L O 1

A no ser que se indique de otra forma, el cata-
lizador puro empleado en los procesos de activación era
20 un gel coprecipitado de sílice y titanio (cogel) compuesto
de un 2% en peso de titanio referido al metal en seco. Se
utilizó una cantidad suficiente de acetato de cromo para
impregnar el gel húmedo para alcanzar un 0,82% en peso de
cromo, referido al metal sobre el compuesto en seco.

25 Tras la impregnación, el compuesto húmedo se de-
secó por extracción con acetato etílico líquido. El cata-
lizador desecado resultante se considera como catalizador
stock.

30 Un tubo de cuarzo de 48 mm. D.O. se llenó en ca-
da proceso con un volúmen de 50 ml. (10,9 g) del cataliza-

dor stock. La muestra se calentó hasta 1.600°F (871°C) a una velocidad de calentamiento de 3-5°C por minuto y a una velocidad de flujo de aire seco de unos 42 l/h. La velocidad de flujo corresponde a una velocidad superficial lineal a 1.600°F (871°C) de 0,1 pié (0,3 cm) por segundo. Se cortó el aire y se sustituyó por nitrógeno seco a la misma velocidad de flujo y durante 1 minuto, para eliminar el aire del activador. Entonces se inyectó 1 ml. (1,26 g) de disulfuro de carbono, mediante un tapón de lana de vidrio, localizado en el fondo del activador, a través del cual el nitrógeno fluía hacia el catalizador. La evaporación del líquido era completa en 2-3 minutos. La relación de pesos entre el catalizador tratado y el disulfuro de carbono era de aproximadamente 8,6:1. El catalizador tratado se mantuvo a 1.600°F (871°C) en corriente de nitrógeno durante 2 horas más, tras lo cual se redujo la temperatura del activador a la temperatura de reoxidación, mientras continuaba el flujo de nitrógeno. Cuando se alcanzó la temperatura deseada el aire seco se sustituyó por nitrógeno y el catalizador se calentó con corriente de aire durante 2 horas. Finalmente el activador se enfrió manteniendo el flujo de aire y el catalizador obtenido se almacenó para su uso posterior.

Se dosificaron porciones de cada catalizador activado en un reactor que contenía 1,5 lbs. (682 g) de isobutano, admitiendo etileno hasta alcanzar 550 psig (3,8 MPa) y que la polimerización hubiese empezado. Se añadían cantidades adicionales de etileno según las necesidades que se presentasen durante cada proceso. El punto de fusión obtenido de cada uno se corrige en función del nivel de produc-

- [tividad de cada 5.000 g. de polímero por g, de catalizador, para obtener unas bases comparativas que permitan juzgar los resultados.]

La Tabla I refleja los detalles de la composición en azufre y cromo (VI) de cada catalizador, temperatura de reoxidación empleada, color del catalizador obtenido y punto de fusión del polímero obtenido usando ese catalizador.

T A B L A I

10 Polimerización etilénica con cogel-catalizador azufrado con CS₂

Prueba No	Temperatura reoxidación °C	% en peso de azufre	% Cr (VI)	Color catalizador	Punto fusión polímero	Temperatura prueba °C.
1	-	0,07	0	Blanco	sin hacer	-
2	-	0,85	0	Negro	sin hacer	-
3	482	0,33	0,42	Marrón rojizo	19	107
15 4	593	0,24	0,48	Marrón rojizo	18	107
5	593	0,18	0,56	Salmón	20	107
6	649 ^(a)	<0,05	0,66	Naranja rojizo	25	107
7	649 ^(a)	<0,05	0,72	Naranja rojizo	27	109

20 Notas: (a) La sulfuración se hizo a 649°C más que a 871°C.

Las pruebas 1 y 2 de la Tabla son pruebas control La 1 muestra que el cogel en ausencia de cromo no cambia de color por el tratamiento de activación y el gel no es un catalizador activo de la polimerización. La 2, muestra que el tratamiento de sulfuración cambia a color negro el cogel que contiene cromo y que no aparece cromo (VI) bajo tales condiciones reductoras. Se cree que se forma sulfuro de cromo, Cr₂S₃ ó CrS y los resultados muestran que el compuesto en ese estado no es un catalizador activo de la polimeri

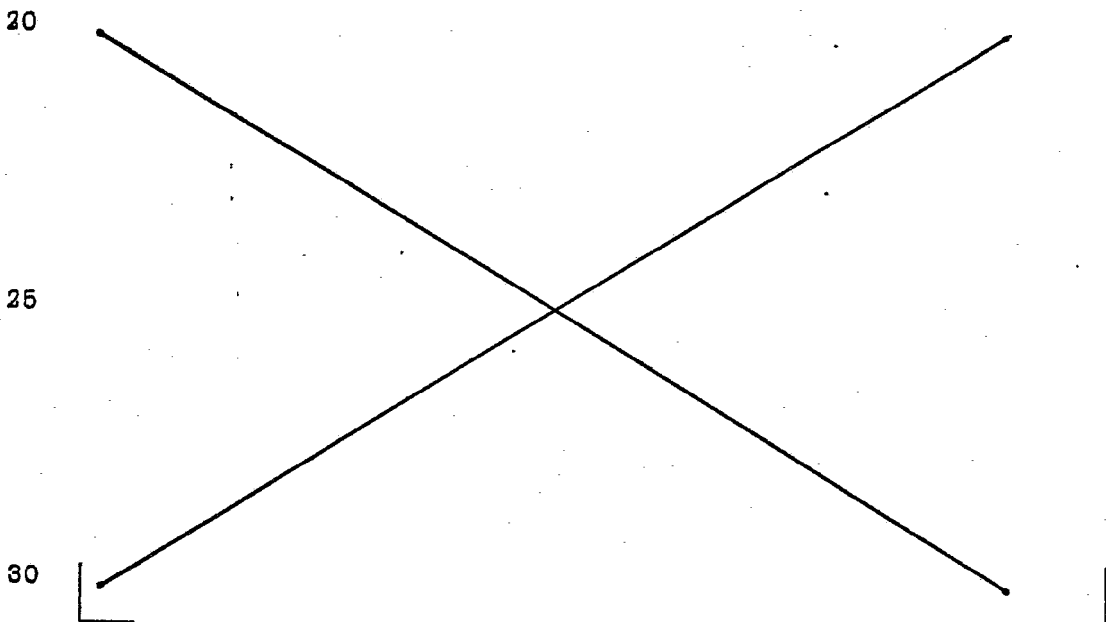
zación. Los catalizadores estudiados se muestran en las pruebas 3-7 tras la reoxidación de sus componentes sulfurados. Los resultados reflejan que los catalizadores que contienen desde menos de un 0,05 hasta un 0,3% en peso de azufre son catalizadores activos de la polimerización del etileno cuando el contenido en cromo (VI) varía entre 0,4 y 0,7 % en peso basado en el peso del cogel seco. Los catalizadores estudiados muestran todos un característico tono rojizo tras el tratamiento de activación.

10

E J E M P L O 2

Porciones del catalizador Stock descrito en el ejemplo 1 fueron activadas individualmente en presencia de CS_2 a distintas temperaturas y reoxidadas al aire a diversas temperaturas usando el activador y a la velocidad de flujo mencionada previamente. Las porciones de cada catalizador se usaron para polimerizar etileno como anteriormente.

Las condiciones de activación empleadas y los resultados obtenidos se muestran en la Tabla II.



Relación entre las condiciones de sulfuración del catalizador y los puntos de fusión de los polímeros

Prueba No	Activación del proceso (1)	Temperatura sulfuración °C	Temperatura reoxidación °C	Temperatura catalizador color	Polimerización		Polímero		Productividad cat.E/G
					Temperatura prueba °C	Tiempo prueba (min)	P.F. ajustado	HLMI MI	
1	A	260	593	Verde	107	77	5,4	40	4810
2	A	399	593	Canela	107	38	7,1	41	4900
3	A	538	593	Canela	107	48	9,5	39	5120
4	B	538	538	Naranja	102	80	0,08	76	5140
5	B	649	649	Naranja	102	46	0,47	66	4270
6	A	649	593	Naranja-rojizo	107	45	25	37	4980
7	A	677	593	Naranja-rojizo	107	43	31	36	5110
8	B	760	760	Naranja	102	32	0,89	69	4720
9	B	871	871	Naranja	102	35	0,69	124(2)	4710
10	A	871	593	Canela-rojizo	102	59	18	44	5460
11	C	-	-	Naranja	102	34	1,3	64	5080

(1) Activación del proceso

- A. Aire a la temperatura de sulfuración, cambio a nitrógeno, (tiempo demasiado corto y temperatura demasiado baja para que se produzca una autorreducción importante), inyección de 1 ml. de CS₂ al flujo de nitrógeno, subir la temperatura hasta 871°C y mantenerla a 871°C mientras lo haga el flujo de nitrógeno, enfriar a 593°C en nitrógeno, cambiar a aire y mantenerlo 1 h., enfriar y recuperar.
- B. Aire a la temperatura de sulfuración, cambiar a nitrógeno e inyectar 1 ml de CS₂ en el flujo de nitrógeno, mantenerlo 2 h. en nitrógeno a esa temperatura cambiar a aire y mantenerlo otras 2 h. a esa temperatura, enfriar y recuperar.
No se obtienen resultados tan buenos porque los mejores lo son cuando la temperatura de sulfuración es relativamente alta y la de reoxidación es más baja. En el procedimiento A, aunque las temperaturas de sulfuración referidas son a veces así de bajas o más, siempre se alcanzan los 871°C.
- C. Activación controlada en aire a 871°C sin sulfuración.

- (2) probable error experimental.

(3) Productividad ajustada aproximadamente a 5.000 g/g según correlación entre punto de fusión y productividad.

5 Considerando la Tabla II, los resultados de las pruebas 1, 2, 3, 6, 7 y 10 revelan, en condiciones idénticas, a excepción del aumento de temperatura durante la sulfuración, que una temperatura aproximadamente 600-700°C es la óptima para el proceso de activación de A en el cual se observó la reoxidación en aire a 593°C. Las pruebas 1, 2
10 muestran que bajo las condiciones de estudio empleadas, temperaturas de sulfuración entre 260 y 399°C son demasiado bajas ya que sólo se consiguen rendimientos mínimos en el aumento del punto de fusión del catalizador. Cuando la temperatura de sulfuración alcanza unos 538°C, La prueba
15 3 demuestra que se presenta un aumento moderado en el punto de fusión del catalizador.

20 Por otra parte, temperaturas de sulfuración de unos 871°C según resultados en polímeros, son más favorables que las de aproximadamente 538°C pero menos que las de 650 a 700°C.

Las pruebas 4, 5 y 8, 9 demuestran que el proceso de activación B es ineficaz para aumentar el punto de fusión del catalizador aunque se aplique sulfuración y reoxidación. Estas pruebas siguen una combinación de las técnicas menos apropiadas del estudio en las que la temperatura de sulfuración es relativamente baja (es decir, nunca alcanza el nivel óptimo de al menos 700°C) y la temperatura de reoxidación no es inferior a la de sulfuración.

30 Finalmente, la temperatura de polimerización es baja. La amplia distribución molecular se debe a una baja tempera-

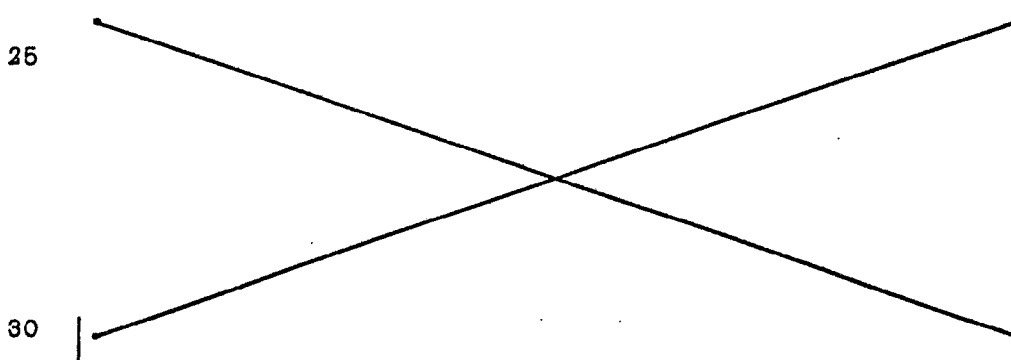
- tura del reactor.

Se llega a la conclusión, por tanto, de que la sulfuración del catalizador se debe producir al menos a 538°C y preferiblemente a unos 600-700°C. Tras este tratamiento el catalizador debe ser calentado hasta unos 871°C en el seno de un gas inerte como el nitrógeno, después reoxidado a unos 600°C en atmósfera que contenga oxígeno con el fin de alcanzar el máximo punto de fusión posible.

La prueba 11 muestra el típico resultado de un catalizador cogel (que representa el mejor de los catalizadores precedentes) sin sulfuración.

E J E M P L O 3

Porciones del catalizador stock del Ejemplo 1 fueron activadas individualmente en presencia sólo de compuesto orgánico sulfurado y en presencia de un compuesto orgánico oxigenado o agua. Después de reoxidación en aire, el catalizador obtenido se aplicó a la polimerización del etileno como anteriormente. Los compuestos, y las condiciones de activación empleadas así como los resultados obtenidos se representan en la Tabla III. Todas las reoxidaciones se verificaron a 1.100°F a no ser que se exprese lo contrario.



T A B L A III

Polimerización etilénica mediante catalizadores sulfurados y reoxidados

Prueba Nº	Proceso de activación	Agente sulfurante		Relación peso		Componente 2	
		Tipo	(g)	Catalizador	Agente sulfurante	Tipo	(g)
1	A	Metanotiol	30		0,4:1	ninguno	-
2	B	dietil disulfuro	0,99		11:1	ninguno	-
3	B	dietil disulfuro	0,99		11:1	ninguno	-
4	B	dimetil sulfuro	0,85		13:1	ninguno	-
5	B	dimetil sulfuro	0,42		26:1	metanol	0,40
6	B	dimetil sulfuro	0,42		26:1	ácido acético	0,52
7	B	dimetil disulfuro	0,20		54:1	ninguno	-
8	B	dimetil disulfuro	0,50		22:1	ninguno	-
9	B	dimetil disulfuro	0,99		11:1	ninguno	-
10	B	dimetil disulfuro	0,50		22:1	ácido acético	0,52
11	B	dimetil sulfito	1,0		11:1	ninguno	-
12	B	azufre	2		5:1	ninguno	-
13(2)	B	disulfuro de carbono	1,3		8:1	ninguno	-
14	B	disulfuro de carbono	1,3		8:1	ninguno	-
15	B	disulfuro de carbono	1,3		8:1	H ₂ O	0,5
16	B	disulfuro de carbono	0,63		17:1	metanol	0,40
17	B	disulfuro de carbono	0,63		17:1	ácido acético	0,52
18	C	disulfuro de carbono	1,3		8:1	(CO)	-
19(3)	D	disulfuro de carbono	1,3		8:1	(CO)	-
20(3)	E	disulfuro de carbono	1,3		8:1	(benceno)	0,88

T A B L A III (Continuación)

Polimerización etilénica mediante catalizadores sulfurados y reoxidados

Prueba No	Relación molecular Ag.sulfurante/Comp. 2	Tiempo proceso Polimerización (min)(4)	Polímero Ajustado MI	HMI MI	Productividad de catalizador E/G
1	-	48	16	40	5430
2	-	38	34	32	4710
3	-	85	4,2	43	5370
4	-	59	9,9	42	5320
5	0,5:1	50	24	35	4780
6	0,8:1	45	22	30	4770
7	-	34	9,6	41	4620
8	-	52	12	47	5000
9	-	67	5,6	45	5060
10	0,6:1	53	19	47	5050
11	-	ninguno	-	-	-
12	-	57	6,7	43	5100
13(2)	-	59	18	44	5460
14	-	50	9,1	37	5150
15	0,6:1	28	21	36	5310
16	0,7:1	52	18	37	5180
17	0,9:1	40	28	31	4940
18	-	35	20	36	4650
19(3)	-	63	12	42	4890
20(3)	1,5:1	51	7,9	43	5000

T A B L A III (Continuación)

Polimerización etilénica mediante catalizadores sulfurados
y reoxidados

(1) Proceso de activación

- 5 A. Aire a 1.200°F (613°C); corriente de nitrógeno duran
te 5 minutos; CH₃SH gaseoso (42 l/h. durante 20 mi -
nutos) a 1.200°F (613°C); cambiar a nitrógeno, alcan
zar la temperatura de 1.600°F (871°C) y mantenerla 2
horas; bajar la temperatura a 1.000°F (538°C) en at
10 mósfera de nitrógeno; cambiar a aire y mantenerlo 2
horas a 1.100°F (576°C); enfriar y recuperar el cata
lizador.
- B. Aire a 1.600°F (871°C); corriente de nitrógeno duran
te 1 minuto; inyectar los aditivos a la corriente de
15 nitrógeno; mantenerlo 2 horas en atmósfera de nitro
geno; reducir la temperatura a 1.100°F (576°C) en el
seno del nitrógeno; cambiar a aire y mantenerlo 1
hora a 1.100°F (576°C); enfriar y recuperar el cata
lizador.
- 20 C. Aire a 1.600°F (871°C); corriente de nitrógeno duran
te 1 minuto; inyectar 1 ml. de CS₂ en la corriente
de nitrógeno; mantenerlo en nitrógeno durante 10 mi
nutos; cambiar a CO y mantenerlo en atmósfera de CO
durante 2 horas a 1.600°F (871°C); barrer con nitro
25 geno, reducir la temperatura a 1.200°F (613°C); cam
biar a aire y mantenerlo 2 horas; enfriar y recupe
rar el catalizador.
- D. El mismo procedimiento que en C a excepción de que
el orden en el tratamiento con CS₂ y CO es el inver
30 so.

T A B L A III (Continuación)

5 E. Aire a 1.600°F (871°C); corriente de nitrógeno durante 1 minuto; inyectar 1 ml. de benceno en la corriente de nitrógeno; mantenerlo en atmósfera de nitrógeno durante unos 10 minutos; reducir la temperatura en el seno del nitrógeno a 1.200°F (613°C) cambiar a aire y mantenerlo durante 2 horas a 1.200°F (613°C), enfriar y recuperar el catalizador.

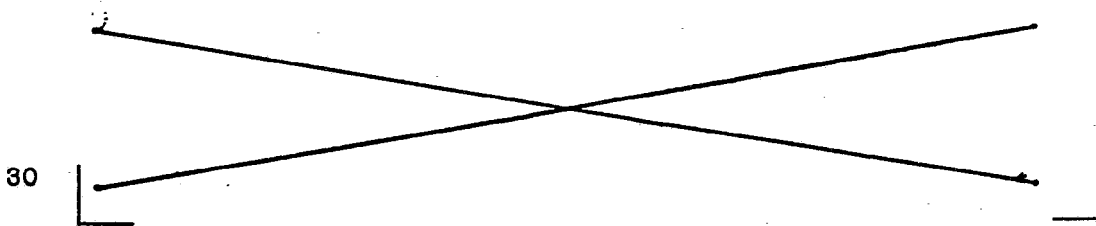
- 10 (2) Se repite aquí la prueba 10 de la Tabla II.
(3) Observar que el catalizador se trata con el componente 2 antes que con el 1.
(4) Todas las pruebas se verifican a 225°F (107°C).

15 Un estudio de la Tabla III muestra que en las pruebas 1, 2, 5, 6 y 8 se obtienen catalizadores activos si uno de los componentes mencionados se utiliza en sulfuro el catalizador. Sin embargo, se observan resultados dispares con grandes desviaciones respecto a los supuestos puntos de fusión de los polímeros obtenidos con tales catalizadores. El
20 punto de fusión del polímero de la prueba 2 es 34, mientras que el de la prueba 3 es de 4,2, siendo ambos polímeros obtenidos mediante catalizadores preparados de forma similar pero en pruebas separadas. Este resultado se comprueba con
25 otro agente sulfurante en las pruebas 13 y 14. La adición de un compuesto orgánico oxigenado o incluso agua durante la sulfuración ha eliminado este problema, obteniéndose en general resultados reproducibles de un proceso a otro. Esto se demuestra, por ejemplo, en las pruebas 15, 16 y 17, que
30 son comparables a la 13. Las pruebas 18-20 presentan un es-

- [tado de reducción de dos grados en la activación del cata-
lizador, seguida por una reoxidación. El punto de fusión
del catalizador aumenta mediante tal tratamiento aunque no
parece manifestarse ninguna ventaja sobre el método segui-
do con un único componente orgánico azufrado. Comparando
5 las pruebas 18 y 19 en un estado de reducción de 2 grados,
empleando un compuesto orgánico azufrado y CO, los mejores
resultados se obtienen (prueba 18) cuando el catalizador
se pone en contacto antes con el compuesto orgánico que
10 con el CO.

E J E M P L O 4

Basado en los resultados obtenidos en el Ejemplo 3,
se prepararon otras series de muestras de catalizador azu-
frado y reoxidado. Como los compuestos orgánicos con oxígeno
15 generalmente se descomponen en CO, H₂ y C a unos 1.600°F
(870°C), ésto sugirió que la sulfuración se llevaría a cabo
mejor en presencia de CO. El sulfuro de carbonilo (COS) es
una fuente apropiada de S y CO cuando se descompone a unos
1.600°F (870°C). El catalizador se preparó por sulfuración
20 de las muestras del catalizador stock del Ejemplo 1, con una
mezcla de un 10% de COS en nitrógeno, a distintos tiempos,
a 1.600°F (870°C) y reoxidando en aire a 1.100°F (576°C).
Cada catalizador obtenido se aplicó a la polimerización del
etileno como anteriormente. Las condiciones de activación
25 empleadas y los resultados obtenidos se reflejan en la Ta-
bla IV.



T A B L A IV

Polimerización etilénica mediante catalizadores azufrados con COS

Prueba Nº	Tratamiento por COS		Relación Peso ca- taliz./COS	Tiempo polimeri- zac.min.	Polímero ajust. <u>HLMI</u>		Producti- vidad Cat. g/g
	min.	g (teóricos)			MI	MI	
5 1	15	2,8	3,9:1	52	13	45	5420
2	30	5,6	1,9:1	40	34	34	5240
3	60	11	1:1	30	45	33	5350
4	120	22	0,5:1	54	36	35	5230

Todas las pruebas se realizan a 225°F (107°C).

10 Los procesos de activación consistieron en calentar el catalizador en aire a 1.600°F (870°C); barrer 1 minuto con nitrógeno; inyectar suficiente cantidad de COS en la corriente de nitrógeno para obtener una mezcla que contenga un 10% de COS y mantenerla en contacto con el catalizador duran-

15 te el tiempo apropiado; continuar el calentamiento en atmósfera de nitrógeno sólo durante 2 horas; reducir la temperatura a 1.100°F (576°C) en nitrógeno; cambiar a aire y mantenerlo durante 2 horas a 1.100°F (576°C); enfriar y recuperar el catalizador.

20 Los valores del punto de fusión de la Tabla IV demuestran claramente la eficacia del tratamiento de activación que comprende la sulfuración del catalizador con sulfuro de carbonilo y su reoxidación. Bajo las condiciones empleadas la prueba 3 muestra el proceso de activación que produce un

25 catalizador que permite una forma especial de polimerización etilénica que conduce a un homopolímero de etileno con un punto de fusión de 45.

30 En resumen, el tratamiento de activación reflejado en este estudio conduce a unos catalizadores que en contacto con etileno, mediante un particular proceso de polimeri-

zación a 225°F (107°C), son capaces de producir polietileno de valores de punto de fusión entre 30 y 50. Los polímeros, mediante cromatografía, parecen tener una distribución bastante reducida, es decir, de 3,9 para un polímero de punto de fusión de 20. (esta la relación en peso de peso molecular medio a número de peso molecular medio, es decir M_w/M_n , que se puede obtener por cromatografía de geles GPC). Este valor se aproxima a los obtenidos para polímeros de similar punto de fusión obtenidos por proceso de disolución. Los polímeros de alto punto de fusión y reducida distribución molecular, obtenidos con los catalizadores ideados, parecen ser bastante aptos para, por ejemplo, moldes de inyección.

El proceso de sulfuración se lleva a cabo satisfactoriamente en activadores de cuarzo o cerámica. Sin embargo, como el metal puede resultar quebradizo a las altas temperaturas empleadas, se recomienda precaución cuando se emplean activadores hechos de ciertos metales o aleaciones metálicas tales como el Inconel.

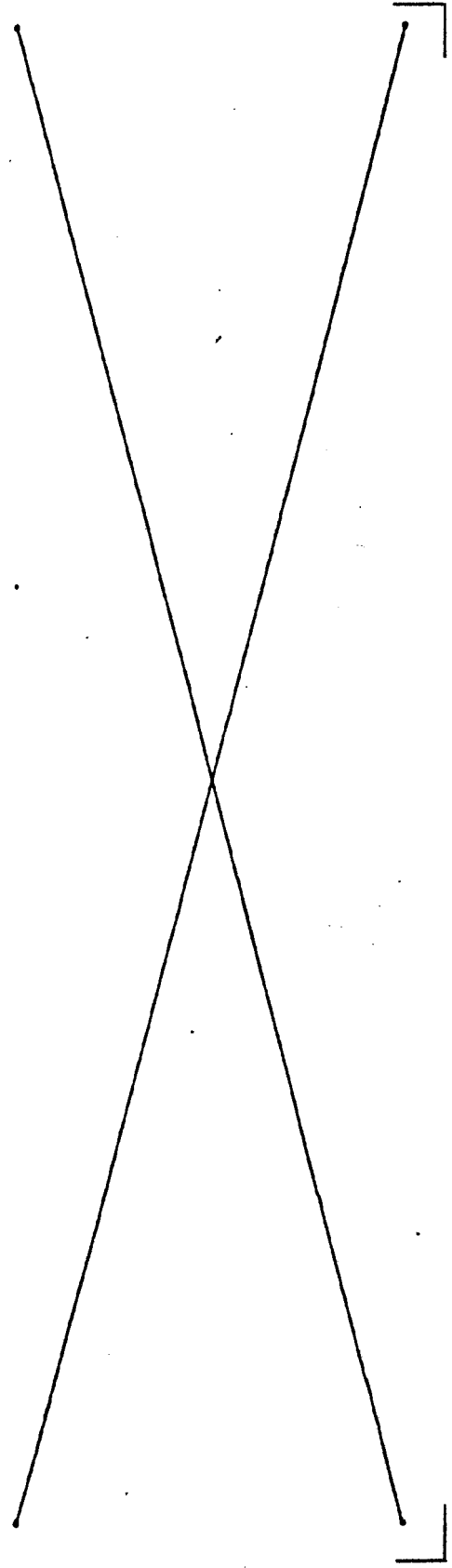
E J E M P L O 5

El propósito de este Ejemplo es mostrar los valores relativos del punto de fusión (manteniendo constantes otras variables) para el mejor catalizador: (1) el inicial un cogel de titanio con oxidación ordinaria al aire; (2) el tratado por CO que es un adelanto sobre el catalizador básico y que es objeto de un estudio aparte, y (3) el sulfurado de este estudio. El catalizador stock, en cada caso, era un cogel con un contenido teórico de un 2% de titanio y un 1% de cromo, como en los ejemplos anteriores. Los datos se reflejan en la Tabla V.

30 25 20 15 10 5 1

T A B L A V

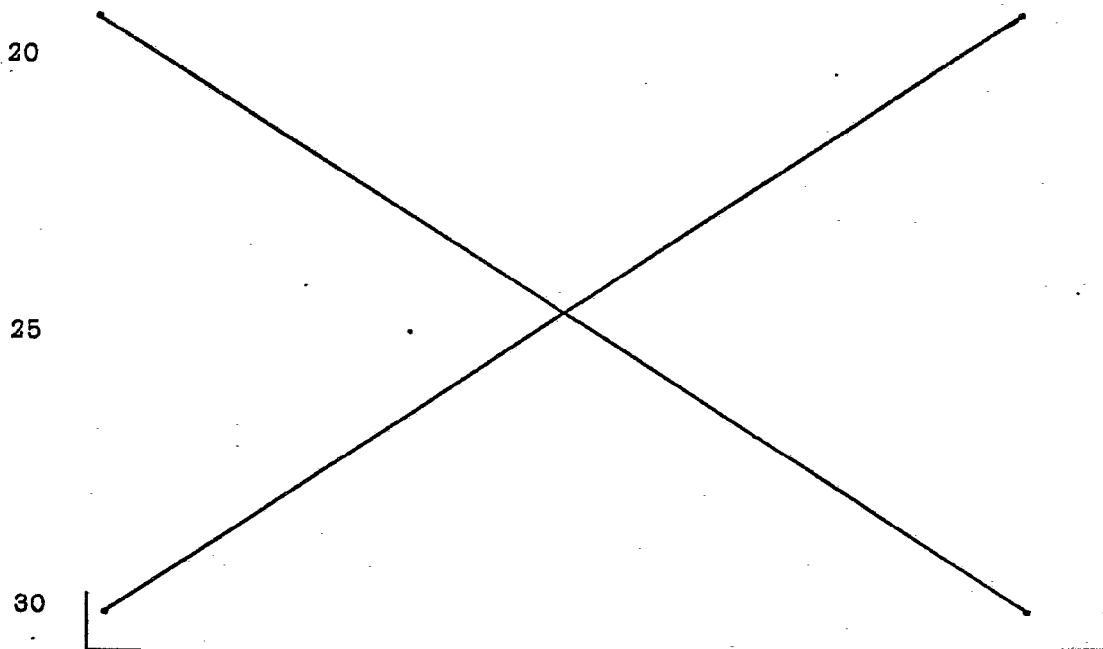
Prueba Nº	Temperatura tratamiento CO ₂ C	Temperatura		Polimerización			Productividad Catalizador g/g	
		tratamiento COS °C	reoxidación al aire °C	Temp. prueba Min.	Ajust. MI	HIMI MI		
1	-	-	871	75	107	2,8	46	5620
2	871	-	650	62	107	9,1	36	4850
3	-	871	593	30	107	45	33	5350



Cada una de las pruebas 1, 2 y 3 se desarrollaron bajo condiciones esencialmente óptimas para este sistema. Como se puede observar, la prueba 3 da un punto de fusión de 45 que es casi cinco veces el del control del proceso 2 y 16 veces el de la prueba 1. Para llevar ésto a una perspectiva más amplia, el control de la prueba 1 representa el mejor de los anteriores sistemas de óxido de cromo utilizado, obteniéndose bajo estas condiciones valores de punto de fusión menores que los de 1, con catalizadores ordinarios de cromo en sílice.

Ya que este estudio se ha descrito detalladamente con el fin de informar no se debe considerar por ésto como limitativo sino que intenta abarcar todos los cambios y modificaciones dentro de este campo.

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.



REIVINDICACIONES:

- 1). Un procedimiento de activación de un catalizador conteniendo cromo sobre un soporte de sílice, caracterizado por una primera fase en la que el mencionado catalizador se pone en contacto con un medio que contiene azufre a una temperatura de al menos 370°C y una subsiguiente segunda etapa en la que se pone en contacto con un medio oxidante con oxígeno, a una temperatura del orden de 400-900°C.
- 2). Un procedimiento de activación de un catalizador conteniendo cromo sobre un soporte de sílice, de acuerdo con la reivindicación 1), caracterizado porque el mencionado catalizador es calentado en presencia de oxígeno, previamente a la fase anterior.
- 3). Un procedimiento de activación de un catalizador conteniendo cromo sobre un soporte de sílice, de acuerdo con la reivindicación 2) caracterizado porque después del mencionado calentamiento en presencia de oxígeno, se introduce un medio de nitrógeno para barrer el aire, antes de la mencionada introducción de dicho medio que contiene azufre.
- 4). Un procedimiento de activación de un catalizador conteniendo cromo sobre un soporte de sílice, de acuerdo con la reivindicación 1), caracterizado porque el medio con azufre, comprende un material con azufre y un compuesto con oxígeno.
- 5). Un procedimiento de activación de un catalizador conteniendo cromo sobre un soporte de sílice, de acuerdo con la reivindicación 4), caracterizado porque el mencionado compuesto con oxígeno es elegido entre ácido

acético, metanol y vapor de agua y la referida sustancia con azufre se seleccionó entre el sulfuro de dimetilo, metilmercaptano, sulfuro de dietilo y disulfuro de carbono.

5 6). Un procedimiento de activación de un catalizador conteniendo cromo sobre un soporte de sílice, de acuerdo con la reivindicación 1), caracterizado porque el mencionado medio con azufre consta de disulfuro de carbono o sulfuro de carbonilo.

10 7). Un procedimiento de activación de un catalizador conteniendo cromo sobre un soporte de sílice, de acuerdo con la reivindicación 1), caracterizado porque el soporte de sílice mencionado es un cogel de sílice y titanio formado por adición de un compuesto de titanio a un
15 ácido mineral, introduciendo un silicato de metal alcalino en el mencionado compuesto ácido con titanio para formar un hidrogel, manteniéndolo durante 1 hora, o más, lavando el hidrogel así obtenido para obtener un hidrogel libre sustancialmente del metal alcalino y formando una
20 mezcla de dicho hidrogel lavado y un compuesto orgánico oxigenado soluble en agua y normalmente líquido, y separando dicho compuesto orgánico y el agua de dicha mezcla para formar un xerogel y al que el cromo se agrega por impregnación de dicho hidrogel con una solución acuosa
25 de acetato crómico; dicho catalizador consta esencialmente de los mencionados componentes de cromo y sílice.

30 8). Un procedimiento de activación de un catalizador conteniendo cromo sobre un soporte de sílice, de acuerdo con la reivindicación 1), caracterizado porque el mencionado soporte de sílice es un cogel de sílice y tita

— [nio que contiene aproximadamente un 2% de titanio y dicho
compuesto con cromo se presenta en cantidad suficiente pa
ra dar un 0,5-1% en peso de cromo en el mencionado catali
zador de cromo, éste se calienta en atmósfera de aire a
5 una temperatura dentro de intervalo de 700-925°C, previa-
mente a la mencionada primera fase en la que dicho catali
zador es puesto en contacto con sulfuro de carbonilo a
una temperatura de unos 600-900°C, durante un tiempo de
10 minutos a 3 horas y que en una segunda fase se pone en
10 contacto con aire a una temperatura de 400-700°C, durante
1-4 horas.

9). Un procedimiento de activación de un cata-
lizador conteniendo cromo sobre un soporte de sílice, se-
gún reivindicaciones anteriores, caracterizado por compren
15 der una fase de polimerización en la que al menos una mono-
l-olefina de 2-8 átomos de carbono por molécula se pone en
contacto, bajo condiciones de polimerización, con un cata-
lizador de cromo preparado según lo expuesto anteriormente.

10). "UN PROCEDIMIENTO DE ACTIVACIÓN DE UN CATALI-
20 ZADOR CONTENIENDO CROMO SOBRE UN SOPORTE DE SILICE".

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

MADRID, 4 de Diciembre de 1.978.

25

P.A.

M. P. P.
P. P.

30