

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT (11) 143283 B

DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET



(21) Ansøgning nr. 1969/76

(51) Int.Cl.³ C 08 F 4/62

(22) Indleveringsdag 3. maj 1976

(24) Løbedag 25. mar. 1975

(41) Alm. tilgængelig 3. maj 1976

(44) Fremlagt 3. aug. 1981

(86) International ansøgning nr. -

(86) International indleveringsdag -

(85) Videreførelsesdag -

(62) Stamansøgning nr. 1257/75

(30) Prioritet 28. mar. 1974, 49832/74, IT

(71) Ansøger SNAMPROGETTI S.P.A., Milano, IT.

(72) Opfinder Sebastiano Cesca, IT: Alberto Greco, IT: Guglielmo
Bertolini, IT: Mario Bruzzzone, IT.

(74) Fuldmægtig Internationalt Patent-Bureau.

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af
et som katalysatorkomponent anven=
deligt produkt omfattende titan=
trichlorid fint fordelt på et bæ=
rermateriale med et stort over=
fladeareal.

DK 143283 B

1

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangs-
måde til fremstilling af et som katalysatorkomponent an-
vendeligt produkt omfattende titantrichlorid fint for-
delt på et bærer materiale med et stort overfladeareal.

5 Det er kendt, at titanhalogenider, der er katalytisk aktive, anvendes ved polymerisation af α -olefiner ved lavt tryk. Visse halogenider er blevet fremstillet ved reduktion af titantetrahalogenider med aluminiumalkyl- eller aluminiumalkylhalogenidforbindelser. Reaktionen ud-
10 føres almindeligvis under en inert atmosfære og i nærværelse af et inert opløsningsmiddel. Den således opnåede katalysator anvendes derpå sammen med metalalkylforbindelser til polymerisation af α -olefiner i suspension i et organisk opløsningsmiddel under rimelige tryk
15 af den monomere.

Disse titanhalogenider er imidlertid urene på grund af tilstedeværelsen af aluminiumforbindelser og udviser ikke en særlig høj katalytisk virkning, således at den endelige polymere kræver kostbare vaskeoperationer til fjernelse af katalysatorresterne.
20

For nylig er der blevet foreslået metoder, ifølge hvilke titanhalogenider bæres på uorganiske stoffer, hvorved der opnås polymerisationskatalysatorer med forbedret effektivitet. Der anvendes f.eks. magnesiumoxid
25 eller -hydroxid som bærer; det skal imidlertid bemærkes, at den katalytiske aktivitet af titanforbindelsen, der bæres på disse materialer, varierer meget, alt efter den kemiske natur af materialets overflade. Derfor må sådanne forbindelser i mange tilfælde til forbedring af deres
30 effektivitet behandles med Grignard-reagenser, aluminiumalkylforbindelser eller hydrogen.

Det tilsigtes med opfindelsen at tilvejebringe en fremgangsmåde til fremstilling af et som katalysatorkomponent
anvendeligt produkt omfattende titantrichlorid fint
35 fordelt på et bærer materiale med et stort overfladeareal, hvilket produkt ikke lider af ovennævnte mangel.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen, hvorved dette opnås, er ejendommelig ved, at man på en bærer bestående

af et eller flere oxider af grundstoffer fra det periodiske systems grupper II-IV ved imprægnering med opløsningsmidler anbringer en carbonylforbindelse af vanadium, mangan eller cobolt, idet mængden af overgangsmetallet
 5 er 0,1-10 vægt%, fortrinsvis 1-3 vægt%, baseret på bærerens vægt, behandler den således imprægnerede bærer med titantetrachlorid under tilbagesvaling og til slut fjerner overskuddet af titantetrachlorid.

Det således opnåede produkt er meget stabilt set
 10 fra et kemisk synspunkt, da titantrichlorid og overgangsmetalchlorid er isostrukturelle; endvidere indeholder det titan i den optimale valens for opnåelse af den bedste katalytiske aktivitet.

Før imprægneringen af bæreren med carbonylforbindelsen bør den dehydratiseres ved termisk behandling.
 15 Som opløsningsmiddel ved imprægneringen kan f.eks. anvendes et carbonhydrid.

Under processen udvikles der carbonmonooxid, og oxidationen af metallet og den samtidige reduktion af
 20 titantetrachlorid til trichloridet sker efter følgende reaktion:

$$M(CO)_p + n TiCl_4 \longrightarrow MCl_n, n TiCl_3 + p CO$$

hvor p betegner antallet af carbonylgrupper, og n betegner valensen af overgangsmetallet M under dets oxidation ved hjælp af titantetrachlorid.
 25

Det materiale, der anvendes som bærer i ovennævnte reaktion, er valgt blandt sådanne, som har et stort overfladeareal, nemlig blandt oxiderne af grundstoffer tilhørende det periodiske systems grupper II-IV.
 30 Det vælges mere specielt blandt siliciumoxid, siliciumoxid-aluminiumoxid, ZnO_2 , MnO , TiO_2 og CaO .

Som anført i det foregående er forbehandlingerne ikke nødvendige ifølge opfindelsen, da det fremstillede produkts aktivitet er høj og ensartet, selvom den kemiske natur
 35 af bæreren undergår ændringer. Sådanne bærere kan imidlertid også underkastes forbehandling med Grignard-reagenser eller aluminiumalkylhalogenider for således yderligere at forøge ydeevnen.

De aktiviteter, der observeres ved polymerisation, er under alle omstændigheder større end de aktiviteter, der opnås ved hjælp af de bærere, der kun er behandlet med TiCl_4 , under ellers samme betingelser.

5 Det fremstillede produkt skal især anvendes som komponent i et katalysatorsystem, hvis anden komponent er en aluminiumforbindelse valgt blandt AlR_3 eller $\text{AlR}_x\text{Y}_{3-x}$, hvori R betegner en alkyl-, aryl- eller cycloalkylgruppe, Y betegner halogen eller hydrogen, og
10 x er et tal mellem 1 og 2.

Dette system udviser en god opførsel i nærværelse af hydrogen, og, hvor der er tale om ethylenpolymerisation, bevirker det en snæver molekylvægtsfordeling.

Polymerisationsreaktionen udføres på kendt måde
15 ved temperaturer på $0-200^\circ\text{C}$ og ved tryk på 0,1-50 atmosfærer.

Polymerisationen udføres i stålautoklav udstyret med en ankeromrører, når operationerne udføres ved tryk større end det atmosfæriske. Katalysatoren indføres
20 sammen med opløsningsmidlet og metalalkylforbindelsen.

Autoklaven indstilles med termostat på polymerisationstemperaturen, H_2 og derpå ethylen indføres deri under tryk ved det ønskede trykforhold. Reaktionen standses ved tilsætning af alkohol til autoklaven.

25 Opløsningsmidlet, den organiske metalforbindelse ($\text{Al}(-\text{C}_4\text{H}_9)_3$ i en koncentration på 0,2 volumen%) og overgangsforbindelsekombinationsproduktet, fremstillet som angivet, indføres i autoklaven, der ved hjælp af termostat holdes ved 85°C , jf. de efterfølgende eksempler.
30 ler. Ethylentrykket holdes konstant under hele forsøget, som fuldføres på 6 timer. De procedurer, der er beskrevet i de efterfølgende eksempler, anvender disse driftsbetingelser (standardpolymerisation). De opnåede polymere tørres under vakuum til konstant vægt, før udbyt-
35 terne af den polymere bedømmes.

De efterfølgende eksempler forklarer opfindelsen nærmere.

4

Eksempel 1

100 g $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ med lavt Al_2O_3 -indhold, overfladeareal, OA = 400 m^2/g blev behandlet under tilbagesvaling i kogende xylen til azeotrop fjernelse af vand. Produktet blev tørret, filteret under nitrogen og vasket med hexan, tilsat 3 g tetracarbonylvandincyclopentadienyl, $\text{V}(\text{CO})_4\text{Cp}$, i 200 ml hexan. Dette opløsningsmiddel blev fjernet med roterende inddamper, det gule materiale, der var luftfølsomt, blev suspenderet i 200 ml TiCl_4 , og der blev tilbagesvalet i 6 timer. I løbet af denne tid blev materialet mørkviolet. Derpå blev det filteret, vasket flere gange med hexan og tørret i vakuum. Ved analyse udviste det følgende sammensætning:

	Ti	7,30%
15	V	0,40%
	Cl	12,54%

240 mg af denne katalysator blev anvendt ved ethylenpolymerisation ved partialtryk $\text{H}_2 = 13 \text{ atm}$, og $\text{C}_2\text{H}_4 = 8 \text{ atm}$. Der opnåedes 500 g polyethylen med $\text{MF}_{21,6} = 1$, $[\eta]_{\text{decalin}}^{135^\circ\text{C}} = 4,6 \text{ dl/g}$ og indeholdende 36 ppm Ti + V, hvori Ti var ca. 33 ppm.

Sammenligningseksempel til eksempel 1.

Det i eksempel 1 anvendte $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ blev behandlet under tilbagesvaling under samme betingelser, men kun med titantetrachlorid. Efter samme behandling gav det hvide materiale, der var luftfølsomt, følgende analyseresultater:

	Ti	4,10%
30	Cl	7,98%

224 mg af denne katalysator gav, ved polymerisationsbetingelser som de i eksempel 1 beskrevne, 60 g polymer med $\text{MF}_{21,6} = 0,2$, $[\eta]_{\text{decalin}}^{135^\circ\text{C}} = 6,6 \text{ dl/g}$ og et Ti-indhold på 150 ppm.

35

Eksempel 2.

25 g $\text{SiO}_2(>99\%)$, OA = 400 m^2 pr. g, blev dehydratiseret ved azeotrop destillation med xylen som i

5

eksempel 1, behandlet med 0,65 g $V(CO)_4Cp$ i hexan (50 ml) og derpå efter fjernelse af carbonhydridopløsningsmidlet behandlet med $TiCl_4$ (50 ml) under tilbagesvaling, i samme tidsrum og ifølge samme teknik som beskrevet i eksempel 1. Farven af den således opnåede katalysator var mørkviolet. Ved analyse fandtes sammensætningen:

Ti	4,65%
V	0,40%
Cl	8,24%

10 105 mg af den således opnåede katalysator blev anvendt til standardpolymerisation ved relative tryk $H_2/C_2H_4 = 10/10$ atm. Der blev opnået 102 g polyethylen med $MF_{21,6} = 0,3$ og et indhold af Ti + V på 52 ppm, hvori Ti var 46 ppm.

15

Eksempel 3

85 g SiO_2/Al_2O_3 af samme type som anvendt i eksempel 1 blev tørret i en muffelovn ved $400^\circ C$ i 24 timer og derpå imprægneret med 4,0 g $Mn_2(CO)_{10}$ i 200 ml hexan. 20 Opløsningsmidlet blev fjernet ved hjælp af en roterende inddamper, og det orangegule faste stof blev behandlet i kogende $TiCl_4$ under tilbagesvaling i 6 timer. Det filtrerede violette materiale, vasket med hexan og tørret i vakuum, udviste følgende analyse:

25	Ti	5,73%
	Mn	1,35%
	Cl	12,60%

169 mg af dette produkt, anvendt i standardpolymerisationsforsøg ved 13 atm. H_2 og 8 atm. C_2H_4 , gav 151 g 30 polyethylen med $MF_{2,16} = 0,350$, $MF_{21,6} = 15,684$, $MF_{21,6}/MF_{2,16} = 44$, $[\eta] = 3,3$ dl/g og 79 ppm Mn + Ti, hvori Ti var 64 ppm.

35 Eksempel 4

416 mg af det i eksempel 3 beskrevne produkt, anvendt i en standardpolymerisation ved relative tryk $H_2/C_2H_4 = 10/5$ atm., gav 55 g polyethylen med $MF_{2,16} =$

6

5,16, $MF_{21,6} = 211,6$, $MF_{21,6}/MF_{2,16} = 41$, $[\eta]_{\text{decalin}}^{135^\circ\text{C}} = 1,6$ dl/g og et indhold af Ti + Mn på 229 ppm, hvori Ti var 185 ppm.

5 Eksempel 5

260 mg af det i eksempel 3 anvendte produkt blev anvendt i en standardpolymerisation under erstatning af $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ med AlEt_2Cl og arbejde ved relative tryk $\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_4$ på 10/10 atmosfærer. Der blev opnået 120 g polymer med $MF_{2,16} = 0,135$, $MF_{21,6} = 8,727$, $MF_{21,6}/MF_{2,16} = 64$ $[\eta]_{\text{decalin}}^{135^\circ\text{C}} = 3,5$ dl/g og et indhold af Ti + Mn på 153 ppm, hvori Ti var 124 ppm.

Eksempel 6

15 25 g fint pulveriseret MgO , tørret i muffelovn ved 400°C natten over, blev omsat med 1,5 g $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ i 100 ml hexan. Opløsningsmidlet blev derpå fjernet ved hjælp af roterende inddamper, mens resten blev behandlet under nitrogen i TiCl_4 (100 ml) i 8 timer under tilbagesvaling. Der blev varmfiltreret et violet pulver, som
20 vasket flere gange med hexan og tørret under vakuum havde følgende sammensætning:

	Ti	3,70%
	Co	1,55%
25	Cl	31,15%

31 mg af det således opnåede produkt blev anvendt i en standardpolymerisation ved et H_2 -tryk på 10 atmosfærer og et C_2H_4 -tryk på 10 atmosfærer. Der blev opnået 250 g polyethylen med $MF_{2,16} = 0,869$, $MF_{21,6} = 34,97$, $MF_{21,6}/MF_{2,16} = 40,2$, $[\eta]_{\text{decalin}}^{135^\circ\text{C}} = 1,92$ dl/g og et indhold af
30 Ti + Co på 6,5 ppm, hvori Ti var 4,6 ppm.

Eksempel 7

En portion i handelen tilgængelig MgO blev hydratiseret i vand ved 80°C i 4 timer og derpå tørret i en muffelovn ved 400°C i luft i 24 timer. 20 mg af det således behandlede MgO blev imprægneret med $\text{V}(\text{CO})_4\text{Cp}$ (1,2 g) i hexan (100 ml), og opløsningsmidlet blev fjer-

7

net ved hjælp af en roterende inddamper. Den tørre rest blev derpå behandlet i kogende TiCl_4 (100 ml) i 4 timer under tilbagesvaling. Et violet produkt blev frafiltret, vasket og vakuumtørret, hvilket produkt havde følgende sammensætning:

Ti	3,31%
V	0,58%
Cl	35,23%

20 mg af denne katalysator blev anvendt i en standardpolymerisation ved relative tryk $\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_4 = 10/10$ atm. Der blev opnået 235 g polyethylen med $\text{MF}_{2,16} = 1,203$, $\text{MF}_{21,6} = 49,03$, $\text{MF}_{21,6}/\text{MF}_{2,16} = 40,8$, $[\eta]_{\text{decalin}}^{135^\circ\text{C}} = 1,90$ dl/g og indeholdende 3,3 ppm Ti + V, hvori Ti var 2,8 ppm.

Sammenligningseksempel til eksempel 7.

20 g MgO , behandlet ved fremgangsmåden ifølge eksempel 7, blev behandlet i kogende TiCl_4 (100 ml) i 4 timer under tilbagesvaling. Der blev derpå frafiltret et hvidt fast stof, som blev vasket og vakuumtørret og udviste følgende sammensætning:

Ti	1,43%
Cl	31,62%

42 mg af katalysatoren blev, til sammenligning, anvendt i en standardpolymerisation udført som beskrevet i eksempel 7. Der blev opnået 81 g polyethylen med $\text{MF}_{2,16} = 1,81$, $\text{MF}_{21,6} = 44$, $\text{MF}_{21,6}/\text{MF}_{2,16} = 36,3$, $[\eta]_{\text{decalin}}^{135^\circ\text{C}} = 2,73$ dl/g og et Ti-indhold på 7,4 ppm.

Eksempel 8

25 g SiO_2 af samme type som det i eksempel 2 anvendte blev dehydratiseret ved hjælp af azeotropisk destillation med xylene og omsat med 2 ml AlEtCl_2 i hexan (100 ml). Suspensionen blev derpå tilsat $\text{V}(\text{CO})_4\text{Cp}$ (1,0 g) og derpå blev opløsningsmidlet fjernet ved hjælp af en roterende inddamper. Det således opnåede materiale blev behandlet med kogende TiCl_4 i 6 timer under tilbagesva-

ling. Efter filtrering, vask med hexan og vakuumtørring havde det violette produkt følgende sammensætning:

	Ti	2,97%
	V	0,86%
5	Al	1,90%
	Cl	8,59%

192 mg af den således opnåede katalysator blev anvendt i en standardpolymerisation ved relative tryk H_2/C_2H_4 på 10/10 atm. Der opnåedes 96 g polyethylen med $MF_{2,16} = 0,335$, $MF_{21,6} = 14,1$, $MF_{21,6}/MF_{2,16} = 42,1$, $[\eta] = 2,63$ dl/g og et indhold af Ti + V på 80 ppm, hvori Ti var 60 ppm.

Eksempel 9

15 25 g SiO_2/Al_2O_3 af samme type som anvendt i eksempel 1, tørret natten over i en ovn ved $200^\circ C$, blev behandlet med en etheropløsning af chlorbutyl-Grignard-reagens (10 ml, opløsning 1:1 ml) i 10 ml hexan. Opløsningsmidlet blev afdampet på roterende inddamper, og
20 derpå blev der tilsat 1,2 g $V(CO)_4Cp$ i 100 ml hexan. Efter fjernelse af opløsningsmidlet ved hjælp af en inddamper blev det tørre produkt behandlet i kogende $TiCl_4$ i 6 timer under tilbagesvaling, hvorefter et violet fast stof blev frafiltreret, vasket og tørret. Det havde
25 følgende sammensætning:

	Ti	9,20%
	V	0,74%
	Mg	1,07%
	Cl	21,85%

30 212 g af dette produkt, anvendt i en standardpolymerisation med 7,5 atm. ethylen og 15 atm. H_2 , gav 325 g polyethylen med $MF_{2,16} = 1,014$, $MF_{21,6} = 45,44$, $MF_{21,6}/MF_{2,16} = 45,44$, $[\eta] = 2,0$ dl/g og indeholdende 65 ppm Ti + V, hvori Ti var 61 ppm.

P A T E N T K R A V.

Fremgangsmåde til fremstilling af et som katalysatorkomponent anvendeligt produkt omfattende titantrichlorid fint fordelt på et bærer materiale med et stort overfladeareal, k e n d e t e g n e t ved, at man på
5 en bærer bestående af et eller flere oxider af grundstoffer fra det periodiske systems grupper II-IV ved imprægnering med opløsningsmidler anbringer en carbonylforbindelse af vanadium, mangan eller cobolt, idet mængden af overgangsmetallet er 0,1-10 vægt%, fortrinsvis
10 1-3 vægt%, baseret på bærerens vægt, behandler den således imprægnerede bærer med titantetrachlorid under tilbagesvaling og til slut fjerner overskuddet af titantetrachlorid.

Fremdragne publikationer:
