

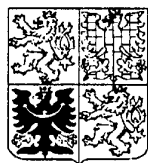
# PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

# 279 742

ČESKÁ  
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD  
PRŮMYSLOVÉHO  
VLASTNICTVÍ

- (21) Číslo přihlášky: **34-91**  
(22) Přihlášeno: 08. 01. 91  
(30) Právo přednosti:  
19. 01. 90 IT 90/19111  
(40) Zveřejněno: 15. 09. 91  
(47) Uděleno: 19. 04. 95  
(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: 14. 06. 95

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**C 07 F 9/00**  
// **C 08 F 4/20**

- (73) Majitel patentu:  
Enichem S.p.A., Milano, IT;
- (72) Původce vynálezu:  
Calderazzo Fausto, Ghezzano, IT;  
Pampaloni Guido, Pontedera, IT;  
Moalli Angelo, Castelletto Ticino, IT;  
Masi Francesco, San Donato Milanese, IT;  
Invernizzi Renzo, Milan, IT;

(54) Název vynálezu:  
**Způsob výroby vanadium-arenů**

- (57) Anotace:  
Vanadium-areny [V/aren/2], kde aren znamená benzen, popřípadě mono-, di- nebo polysubstituovaný alkylskupinou s 1 až 5 atomy uhlíku benzen, se připravují způsobem, spočívajícím ve a/ vytvoření komplexu [V/aren/2]<sup>(+)</sup>. AlCl<sub>4</sub><sup>(-)</sup> reakcí chloridu vanaditého, kovového hliníku a chloridu hlinitého s jedním z výše uvedených arenů, b/ působením buď cyklickým nebo acyklickým kapalným alifatickým etherem na takto získaný komplex k redukci [V/aren/2]<sup>(+)</sup> na [V/aren/2] a c/ regeneraci takto odděleného vanadium-arenu. Vanadium-areny jsou použitelné při přípravě katalyzátorů pro polymeraci olefinů.

CZ 279 742 B6

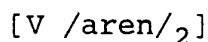
Způsob výroby vanadium-arenůOblast techniky

Předložený vynález se týká zlepšeného způsobu výroby vanadium arenů.

Dosavadní stav techniky

Vanadium areny jsou sloučeniny, které se užívají zvláště pro přípravu katalyzátorů pro polymeraci olefinů.

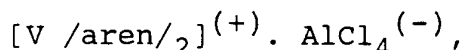
Například podle evropské patentové přihlášky č. 0358265, zveřejněné 14.3.1990, lze získat reakci vanadium arenu



s chloridem titaničitým pevný katalyzátor. Jako katalytická komponenta spolu s trialkylalumiem je vysoce účinný při polymeraci ethylenu nebo při kopolymeraci ethylenu s C<sub>3</sub> - C<sub>10</sub> alfa olefinem, reakce se uskutečňuje v suspenzi za nízkého tlaku a nízké teploty, při vysokém tlaku a vysoké teplotě se reakce provádí v trubkových reaktorech nebo nádobách, a při vysoké teplotě se provádí v roztoku.

Podle stavu techniky jsou známy způsoby přípravy vanadium arenů. Mezi nimi jsou způsoby, popsané E.O.Fischerem a H.S.Koglerem v Chem. Ber. 90 250 /1957/ a F.Calderazzoem v Inorg. Chem. 3 810 /1964/. Tyto způsoby jako takové umožňují získat velmi nízké výtěžky použitelných reakčních produktů, proto jsou nezajímavé z průmyslového pohledu /běžný výtěžek řádově 15 %/.

V československé zveřejněné patentové přihlášce PV 2308-90, zveřejněné 10.5. 1990 je popsán způsob výroby vanadium arenů, který spočívá v redukci vanadium aren jodidu částečně redukujícími činidly, patřícími do třídy kovů nebo organokovových sloučenin. Podle ní může být získán vanadium arenjodid reakcí vanadium-chloridu s kovovým hliníkem a chloridem hlinitým za vzniku komplexu

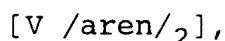


který se následně sloučí s jodidem alkalického kovu. Při postupu podle způsobu, který byl použit ve výše citované přihlášce, mohou být vanadium areny získány v průměrném výtěžku asi 50 %.

Podstata vynálezu

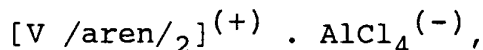
Podle předloženého vynálezu přihlašovatel zjistil, že vanadium areny mohou být připraveny jednoduchým způsobem, který je výhodný, jednoduše aplikovatelný v průmyslovém měřítku a za určitých podmínek umožňuje získání vysokých reakčních výtěžků.

Ve shodě s výše uvedeným se předložený vynález zabývá způsobem výroby vanadium arenů

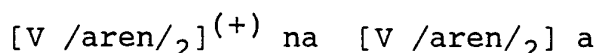


kde aren znamená benzen nebo mono-, di-, nebo polysubstituovaný benzen, kde substituentem je alkyl s 1 až 5 atomy uhlíku, ve kterém se

a/ reakcí chloridu vanaditého, kovového hliníku a chloridu hlinitého v přítomnosti vybraného arenu vytvoří komplex

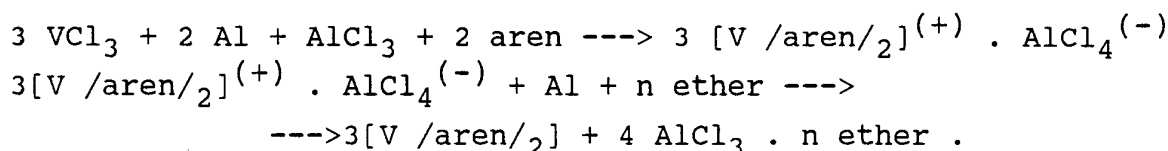


b/ na takto získaný komplex se působí buď cyklickým nebo acyklickým kapalným alifatickým etherem pro zredukování



c/ oddělený vanadium aren se regeneruje.

Reakce tvorby vanadium arenů podle předkládaného vynálezu může být schematicky znázorněna následujícím způsobem:



Ve stupni a/ způsobu podle předloženého vynálezu jsou uvedeny do styku za reakčních podmínek chlorid vanaditý, kovový hliník, chlorid hlinitý a aren. Příkladem arenů pro zamýšlený účel jsou benzen, toluen, p-xylen a mesitylen. Z nich přednostně má mesitylen.

Reakce se výhodně uskuteční při molárním poměru chloridu hlinitého k chloridu vanaditému v rozsahu od 0,33 : 1 do 2 : 1, molárním poměru arenu k chloridu vanaditému v rozsahu od 2 : 1 do 10 : 1 a poměru atomů kovového hliníku k molům chloridu vanaditého v rozsahu od 1 : 1 do 5 : 1. Nejlepších výsledků bylo dosaženo, jestliže reakce probíhala při molárním poměru chloridu hlinitého ku chloridu vanaditému v rozsahu od 1 : 1 do 2 : 1 a molárním poměru arenu k chloridu vanaditému v rozsahu od 4 : 1 do 10 : 1 a poměru atomů kovového hliníku k molům chloridu vanaditého v poměru od 1 : 1 do 2 : 1. Dále ve stupni a/ probíhá reakce při teplotě v rozmezí od 100 °C do 130 °C a po dobu od 2 do 4 hodin. Přednostní teplota a reakční doba je od 120 °C do 130 °C, resp. od 2 do 3 hodin.

Ve stupni b/ způsobu podle předloženého vynálezu jsou k reakčnímu produktu stupně a/ přidány buď cyklické nebo acyklické alifatické kapalně ethery. Výhodně ethery pro zamýšlený účel jsou tetrahydrofuran, diethylether, dimethoxyethan, diethylenglykoldimethylether. Z nich je nejvhodnější tetrahydrofuran. Množství přidaného etheru ve stupni b/ není kritické, pro zamýšlený účel je běžně vhodné množství etheru od 100 do 200 dílů hmotnostních na každých 100 hmotnostních dílů reakční směsi. Během tohoto reakčního kroku může být přidáno k reakci rozpouštědlo, přednostně uhlovodíkové rozpouštědlo, kapalně za reakčních podmínek a přednostně nasycené alifatické uhlovodíkové rozpouštědlo, jako např. n-heptan. K působení etheru může dojít v rozsahu teplot od 0 °C do 50 °C, ale přednostně při teplotě místnosti /20

- 25 °C/. Jako obecné pravidlo může být doba kontaktu v rozsahu od 2 do 48 hodin, ale přednostně bude řádově od 2 do 5 hodin.

Ve stupni c/ způsobu podle předloženého vynálezu může být vanadium aren, získaný ve stupni b/, separován z reakční směsi běžnými separačními technikami. Například jedna může probíhat odpařením etheru a případně přítomného uhlovodíkového rozpouštědla z reakční směsi. K destilačnímu zbytku může být následně přidáno rozpouštědlo, schopné rozpouštět vanadium aren, takové, jako je např. uhlovodíkové rozpouštědlo, zvláště alifatické uhlovodíkové rozpouštědlo, jako např. n-heptan. Takto získaný roztok může být oddělen od jakýchkoliv vedlejších produktů v pevné fázi filtrací nebo odstředěním. Vanadium aren může být regenerován z roztoku odpařením rozpouštědla nebo krystalizací ochlazením roztoku na nízkou teplotu, nebo přidáním látky, která jej nerozpouští.

Takto získané vanadium areny jsou tuhé látky s teplotou tavení v rozsahu od 100 °C do 300 °C. Tyto vanadium areny se mohou nechat reagovat s chloridem titaničitým k přípravě pevných složek katalyzátorů, které spolu s trialkylalumiem jsou vysoce účinné při polymeraci ethylenu nebo při kopolymeraci ethylenu s alfa-olefinem s 3 až 10 atomy uhlíku při výrobě, která probíhá v suspenzi za nízkého tlaku a nízké teploty, při výrobě v trubkových reaktorech nebo nádobách za vysokého tlaku a vysoké teploty a při výrobě v roztoku za vysoké teploty.

Následující příklady provedení slouží pro detailní ilustraci vynálezu.

#### Příklady provedení vynálezu

##### Příklad 1

Směs chloridu vanaditého /5 g, 31,7 mmol/, hliníkového prachu /0,855 g, 31,7 mmol/, chloridu hlinitého /1,42 g, 10,6 mmol/ a 9,1 ml /63,5 mmol/ mesitylenu se dávkuje do skleněné baňky, opatřené teploměrem, míchadlem a dělicí nálevkou.

Směs se ohřeje na 130 °C a udržuje se na této teplotě 2 hodiny, získaná suspenze má intenzívně červenohnědou barvu. Suspenze se ochladí na teplotu místnosti /20-25 °C/ a přidá se 10 ml n-heptanu a 70 ml bezvodého tetrahydrofuranu. Získaná směs se intenzívně míchá 2 hodiny. Směs se pak koncentruje vysušením /13,33 Pa, 50 °C/ a pevný zbytek se suspenduje v bezvodém n-heptanu /130 ml/.

Suspenze se filtruje a získá se čirý roztok červenohnědé barvy, který obsahuje 3,87 g /13,3 mmol/vanadium-bis-/mesitylenu/.

[V /mesitylen/<sub>2</sub>].

Výtěžek činí 43 %, vyjádřeno v molech ve vztahu k molům nasazeného chloridu vanaditého.

## Příklad 2

Směs chloridu vanaditého /5 g, 31,7 mmol/, hliníkového prachu /1,71 g, 63,3 mmol/, chloridu hlinitého /1,42 g, 10,6 mmol/ a 18,2 ml /127 mmol/ mesitylenu se dávkuje do skleněné baňky, opatřené teploměrem, míchadlem a dělicí nálevkou.

Směs se ohřeje na 130 °C a udržuje se na této teplotě 2 hodiny, získá se suspenze intenzívně červenohnědé barvy. Suspenze se ochladí na teplotu místnosti /20 - 25 °C/ a přidá se 10 ml n-heptanu a 70 ml bezvodého tetrahydrofuranu. Výsledná směs se intenzívně míchá 3 hodiny. Směs se koncentruje vysušením /13,3 Pa, 50 °C/ a pevný zbytek se suspenduje v bezvodém n-heptanu /50 ml/.

Suspenze se filtruje a získá se čirý roztok červenohnědé barvy, s obsahem 3,87 g /13,3 mmol/ vanadium-bis-/mesitylen

[V /mesitylen/<sub>2</sub>]

Výtěžek činí 42 %, vyjádřeno v molech ve vztahu k molům nasazeného chloridu vanaditého.

## Příklad 3

Směs chloridu vanaditého /5 g, 31,7 mmol/, hliníkového prachu /1,71 g, 63,3 mmol/, chloridu hlinitého /4,22 g, 31,7 mmol/ a 18,2 ml /127 mmol/ mesitylenu se dávkuje do skleněné baňky, opatřené teploměrem, míchadlem a dělicí nálevkou.

Směs se ohřeje na 130 °C a udržuje se na této teplotě 2 hodiny, získá se suspenze intenzívně červenohnědé barvy. Suspenze se ochladí na teplotu místnosti /20-25 °C/ a přidá se 10 ml n-heptanu a 60 ml bezvodého tetrahydrofuranu. Výsledná směs se intenzívně míchá 3 hodiny. Směs se koncentruje vysušením /13,33 Pa, 50 °C/ a pevný zbytek se suspenduje v bezvodém n-heptanu /60 ml/.

Suspenze se filtruje a pevný podíl se promyje n-heptanem. Získá se celkový objem 127 ml čirého roztoku červenohnědé barvy, který obsahuje 8,3 g /28,5 mmol/ vanadium-bis-mesitylenu

[V /mesitylen/<sub>2</sub>]

Výtěžek činí 90 %, vyjádřeno v molech ve vztahu k molům nasazeného chloridu vanaditého.

## Příklad 4

Směs chloridu vanaditého /58,2 g, 0,37 mmol/, hliníkového prachu /10 g, 0,3 mmol/, chloridu hlinitého /70 g, 0,52 mmol/ a 317 ml /2,22 mmol/ mesitylenu se dávkuje pod dusíkovou atmosférou do velké skleněné zkumavky o objemu 0,5 l s postranním plněním.

Směs se ohřeje na teplotu 120 °C - 130 °C a udržuje se na této teplotě 2 hodiny. Získá se suspenze intenzívně červenohnědé barvy. Suspenze se ochladí na teplotu místnosti /20-25 °C/ a přidá se 50 ml n-heptanu a 300 ml bezvodého tetrahydrofuranu.

Výsledná směs se intenzívně míchá 5 hodin. Směs se koncentruje vysušením /13,33 Pa, 50 °C/ a pevný zbytek se suspeduje v bezvodém n-heptanu /60 ml/.

Směs se filtruje a pevný zbytek se promyje n-heptanem. Získá se celkový objem 400 ml čirého roztoku červenohnědé barvy. Roztok se koncentruje vysušením a získá se 70 g vanadium-bis-mesitylenu

[V /mesitylen/<sub>2</sub>]

Výtěžek činí 65 %, vyjádřeno v molech ve vztahu k molům nasazeného chloridu vanaditého.

#### Příklad 5

Směs chloridu vanaditého /4,6 g, 29 mmol/, hliníkového prachu /1,6 g, 59 mmol/, chloridu hlinitého /7,8 g, 58 mmol/ a 40 ml /279 mmol/ mesitylenu se dává pod vrstvou dusíkové atmosféry do velké skleněné zkumavky o objemu 0,5 l s postranním plněním.

Směs se ohřeje na teplotu 120 °C - 130 °C a na této teplotě se udržuje 2 hodiny. Získá se suspenze intenzívně červenohnědé barvy. Suspenze se ochladí na teplotu místnosti /20 - 25 °C/ a přidá se 70 ml n-heptanu a 70 ml bezvodého tetrahydrofuranu. Výsledná směs se intenzívně míchá 48 hodin. Směs se koncentruje vysušením /13,33 Pa, 50 °C/ a pevný zbytek se suspenduje v bezvodém n-heptanu /100 ml/.

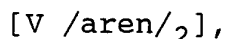
Suspenze se filtruje a takto získaný čirý roztok se koncentruje na objem 50 ml, ochladí se na - 78 °C a nechá se chladit přes noc na tuto teplotu. Je regenerováno 6,53 g vanadium-bis-mesitylenu

[V /mesitylen/<sub>2</sub>]

Výtěžek činí 77 %, vyjádřeno v molech, vztažených k molům nasazeného chloridu vanaditého.

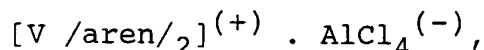
## P A T E N T O V É    N Á R O K Y

## 1. Způsob výroby vanadium-arenů obecného vzorce

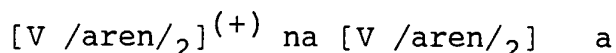


kde aren znamená benzen nebo alkylem s 1 až 5 atomy uhlíku mono-, di- nebo polysubstituovaný benzen, v y z n a č e n ý t í m, že se

- a/ reakcí chloridu vanaditého, kovového hliníku a chloridu hlinitého v přítomnosti jednoho z výše uvedených arenů vytvoří komplex



- b/ na takto získaný komplex se působí cyklickým nebo acyklickým kapalným alifatickým etherem pro zredukování



- c/ oddělený vanadium-aren se regeneruje.

2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č e n ý t í m, že aren je vybrán ze skupiny, zahrnující benzen, toluen, p-xyleň a mesitylen, s výhodou mesitylen.
3. Způsob podle nároku 1, v y z n a č e n ý t í m, že v reakčním stupni a/ probíhá reakce v molárním poměru chloridu hlinitého ku chloridu vanaditému v rozsahu od 0,33 : 1 do 2 : 1, v molárním poměru arenu ku chloridu vanaditému v rozsahu od 2 : 1 do 10 : 1 a v poměru atomů kovového hliníku k molům chloridu vanaditého v rozsahu od 1 : 1 do 5 : 1.
4. Způsob podle nároku 3, v y z n a č e n ý t í m, že v reakčním stupni a/ probíhá reakce v molárním poměru chloridu hlinitého ku chloridu vanaditému v rozsahu od 1 : 1 do 2 : 1, v molárním poměru arenu ku chloridu vanaditému v rozsahu od 4 : 1 do 10 : 1 a v poměru atomů kovového hliníku k molům chloridu vanaditého v rozsahu od 1 : 1 do 2 : 1.
5. Způsob podle nároku 1, v y z n a č e n ý t í m, že v reakčním stupni a/ probíhá reakce při teplotě v rozsahu 100 - 130 °C po dobu 2 až 4 hodin.
6. Způsob podle nároku 5, v y z n a č e n ý t í m, že ve stupni a/ jsou teplota a reakční doba v rozmezí od 120 do 130 °C, resp. od 2 do 3 hodin.
7. Způsob podle nároku 1, v y z n a č e n ý t í m, že ve stupni b/ se přidává buď cyklický nebo acyklický kapalný alifatický ether k reakčnímu produktu ze stupně a/ v množství od 100 do 200 hmotnostních dílů na 100 hmotnostních dílů reakční směsi, při teplotě v rozsahu 0 až 50 °C a přednostně při tep-

lotě místnosti 20 - 25 °C, přičemž doba kontaktu je 2 až 48 hodin, výhodně od 2 do 5 hodin.

8. Způsob podle nároku 7, v y z n a č e n ý t í m, že ve stupni b/ je ether vybrán ze skupiny, zahrnující tetrahydrofuran, diethylether, dimethoxyethan, diethylenglykoldimethylether, výhodně tetrahydrofuran.
9. Způsob podle nároku 8, v y z n a č e n ý t í m, že se stupeň b/ provádí v přítomnosti kapalného uhlovodíkového rozpouštědla a přednostně v přítomnosti nasyceného alifatického uhlovodíkového rozpouštědla.
10. Způsob podle nároku 1, v y z n a č e n ý t í m, že ve stupni c/ se ether a popřípadě přítomné uhlovodíkové rozpouštědlo odpaří z reakční směsi ze stupně b/ a zbytek po odpaření se rozpustí v rozpouštědle, rozpouštějícím vanadium-aren, získá se roztok vanadium-arenu v rozpouštědle, z něhož se vanadium-aren separuje odpařením rozpouštědla, nebo krystalizací snížením teploty a/nebo přidáním látky, která jej nerozpouští.

---

Konec dokumentu