



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

195283
(11) (B2)

(51) Int. Cl.³

C 08 F 4/16 ✓

C 08 F 4/20

C 08 F 4/26

C 08 F 10/02

(22) Přihlášeno 28 03 75

(21) {PV 172-78}

(32) (31) (33) Právo přednosti od 28 03 74
[49832 A/74] Itálie

(40) Zveřejněno 28 04 79

(45) Vydáno 15 12 82

(72)
Autor vynálezu

CESCA SEBASTIANO dr., SAN DONATO MILANESE,
GRECO ALBERTO dr., DRESANO,
BERTOLINI GUGLIELMO, PAVIA a
BRUZZONE MARIO dr., SAN DONATO MILANESE (Itálie)

(73)
Majitel patentu

SNAMPROGETTI S.p.A., MILÁN (Itálie)

(54) Způsob výroby katalyzátorové komponenty

1

Vynález se týká způsobu výroby katalyzátorové komponenty tvořené reakčním produktem chloridu přechodného kovu a chloridu titaničitého, rozptýleného na nosiči s velkým specifickým povrchem, a použitelné v kombinaci s alkylhlinitou sloučeninou pro polymeraci α -olefinů, zejména ethylenu.

Je známé použití halogenidů titanu, účinných z katalytického hlediska, při polymerizaci α -olefinů za nízkého tlaku. Tyto halogenidy jsou připravovány redukcí tetrahalogenidů titanu alkylhlinitými nebo alkylhalogenidovými sloučeninami. Reakce se obecně provádí v inertní atmosféře a v přítomnosti inertního rozpouštědla. Takto získaný katalyzátor se následně používá společně s alkylovými sloučeninami k polymerizaci α -olefinů v suspenzi v organickém rozpouštědle při příslušném tlaku monomerů.

Uvedené halogenidy titanu vykazují však nečistoty v důsledku přítomnosti sloučenin hliníku a nevykazují příliš dobrou katalytickou účinnost, takže výsledný polymer vyžaduje nákladné čisticí operace za účelem odstranění katalytických residuí.

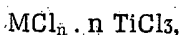
Dále je znám katalyzátor pro polymeraci α -olefinů, obsahující směsné krystaly TiCl_3

2

nebo TiCl_2 s kovovými halogenidy v kombinaci s alkylhlinitými sloučeninami.

V současné době jsou navrhovány postupy, při nichž jsou halogenidy titanu nanášeny na anorganické látky, čímž se získají polymerizační katalyzátory o zvýšené účinnosti. Mezi používané nosiče náleží například kysličník nebo hydroxid hořečnatý; je však nutno brát v úvahu, že se katalytická účinnost sloučeniny titanu, nesené na těchto materiálech, značně mění v závislosti na chemické povaze povrchu těchto sloučenin. Z toho důvodu musí být tyto sloučeniny v mnoha případech vystaveny zpracování s Grignardovými činidly, alkylhlinitými sloučeninami nebo vodíkem za účelem zlepšení jejich účinnosti.

Předmětem vynálezu je způsob výroby katalyzátorové komponenty pro polymeraci α -olefinů, tvořené reakčním produktem chloridu přechodného kovu a chloridu titaničitého obecného vzorce



kde

M znamená vanad, mangan, kobalt nebo železo a

n je číslo rovnající se valenci M,

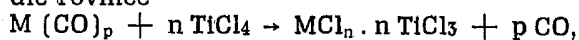
naneseným na materiálu s velkým specifickým povrchem, jehož podstata spočívá v tom, že se na nosič pomocí impregnace rozpouštědlem nanese sloučenina přechodného kovu v nejnižším valenčním stupni, směs se zahřívá na teplotu zpětného toku v chloridu titaničitém, načež se přebytečný chlorid titaničitý odstraní.

Popsané reakční produkty jsou z chemického hlediska velmi stálé, poněvadž chlorid titanitý a chlorid přechodného kovu jsou isostrukturní; navíc obsahují titan v optimálním valenčním stupni pro dosažení nejlepší katalytické účinnosti.

Při způsobu podle vynálezu se nosič, předem dehydratovaný tepelným působením, impregnuje sloučeninou přechodného kovu o nízkém mocenství, zvláště v nulovém valenčním stupni, například ve formě karbonylového derivátu kovu, rozpuštěnou v uhlíkovodíkovém rozpouštědle a potom v chloridu titaničitém, jehož přebytek se nakonec z nosiče odstraní.

Sloučenina přechodného kovu v nulovém mocenství může obsahovat i jiné ligandy než karbonyl, například allyl, cyklopentadienyl, olefinické a nitrosylové skupiny a tak dále.

Během postupu se vyvíjejí těkavé látky, zvláště v případě karbonylových sloučenin kovu, kdy dochází k vývoji kyslíčnku uhelnatého a oxidaci kovu a současně redukci chloridu titaničitého na chlorid titanitý podle rovnice



kde

značí počet karbonylových skupin,

n značí valenční stupeň, kterého dosahuje přechodný kov M během oxidace chloridem titaničitým.

Materiál, používaný jako nosič je volen ze skupiny materiálů, vykazujících velký specifický povrch, jako jsou například kyslíčníky prvků, náležejících do II. až IV. skupiny periodického systému prvků.

Přechodný kov se používá v množství, pohybujícím se v rozmezí 0,1 až 10, výhodně 1 až 3 % hmotnostní, vztaženo na hmotnost nosiče. Výhodně je materiál, použitý jako nosič, volen mezi kyslíčníkem křemičitým, kyslíčníkem křemičitým a kyslíčníkem hlinitým, ZnO, MnO, TiO₂, CaO.

Jak bylo dříve uvedeno, u katalytických systémů podle vynálezu není zapotřebí provádět předběžné zpracování, neboť účinnost katalytických systémů podle vynálezu je vysoká a homogenní, i když chemická povaha nosiče je vystavena změnám; uvedené nosiče však mohou být rovněž předběžně upraveny účinkem Grignardových činidel nebo aluminium alkyl-halogenidů, čímž se dosáhne dalšího zlepšení vlastností těchto látek.

V každém případě je účinnost uvedených katalytických systémů podle vynálezu při polymerizačních reakcích vyšší ve srovná-

ní s postupy, využívajícími nosiče, zpracované pouze s TiCl₄, přičemž ostatní podmínky zůstávají stejné. Katalyzátory podle vynálezu vykazují dobré vlastnosti v přítomnosti vodíku a v případě polymerizace ethyleny způsobují úzkou distribuci molekulových hmotností.

Polymerizační reakce je prováděna o sobě známým způsobem při teplotách, pohybujících se v rozmezí od 0 do 200 °C za tlaku 0,01 až 5 MPa.

V následujících příkladech praktického provedení způsobu podle vynálezu jsou rozpouštědlo, organokovová sloučenina [Al(-C₄H₉)₃ v koncentraci 0,2 obj. %] a reakční produkty přechodných kovů, připravené popsáním postupem, přiváděny do autoklávu, termostátovaného na 85 °C. Tlak ethyleny byl udržován v konstantní hodnotě po celou dobu pokusu, který trval šest hodin. Tyto standardní podmínky platí pro všechny postupy, uvedené v následujících příkladech, (standardní polymerizace). Získané polymery byly před vyhodnocením ve formě výtěžku vysušeny ve vakuu do konstantní hmotnosti.

Následující příklady slouží pouze orientačním účelům a v žádném případě neomezuji rozsah daný vynálezem.

Příklad 1

100 g „Low Alumina“ SiO₂/Al₂O₃, SA = 400 m²/g, bylo refluxováno ve vroucím xylenu za účelem azeotropického odstranění vody. K produktu, vysušenému, zfiltrovanému pod dusíkem a promytému hexanem, byly přidány 3 g tetrakarboxyl-vanadium cyklopentadienylu, V(CO)₄ Cp, ve 200 ml hexanu. Toto rozpouštědlo bylo odstraněno v otáčivém odpařovači a žlutá látka, citlivá na vzduch, byla vařena pod zpětným chladičem po dobu šesti hodin poté, co byla suspendována ve 200 ml TiCl₄. Během této doby se tato látka zabarvila do tmavě fialova. Následně byla zfiltrována, několikrát promyta hexanem a vysušena ve vakuu.

Analýza ukázala následující složení

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

Při polymerizaci ethyleny za parciálního tlaku H₂ = 1,3 MPa, a C₂H₄ = 0,8 MPa, bylo použito 240 mg tohoto katalyzátoru.

Uvedeným postupem bylo získáno 500 g polyethyleny MF_{21,6} = 1,

$$[\eta]_{\text{dekalin}}^{135^\circ\text{C}} = 4,6 \text{ dl/g},$$

a obsahujícího 36 ppm Ti + V, kde obsah Ti činil asi 33 ppm.

Příklad 2

Stejný SiO₂ — Al₂O₃, použitý v příkladu

1 byl vařen pod zpětným chladičem za stejných podmínek, pouze s chloridem titaničtím. Po stejném zpracování vykazoval bílý materiál, citlivý na vzduch, následující analytické výsledky

Ti	4,10 %
Cl	7,98 %

224 mg tohoto katalyzátoru poskytlo při stejných polymerizačních podmínkách jako v předchozím příkladě, 60 g polymeru, vykazujícího $MF_{2,16} = 0,2$,

$[\eta]_{135^\circ C}^{dekalin} = 6,6$ dl/g a obsah Ti rovný 150 ppm.

Příklad 3

25 g SiO_2 (> 99 %), SA = 400 m²/g, bylo dehydratováno, vystaveno azeotropní destilaci s xylemem postupem, uvedeným v předchozím příkladu, zpracováno s 0,65 g $V(CO)_4$ Cp v hexanu (50 ml) a následně vařeno pod zpětným chladičem, po odstranění uhlovodíkového rozpouštědla v kapalném $TiCl_4$ (50 ml), po dobu a způsobem, popsaným v příkladu 1. Barva takto získaného katalyzátoru byla tmavě fialová. Analýza směsi ukázala následující hodnoty:

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

105 mg takto získaného katalyzátoru bylo použito při standardní polymerizaci za relativního tlaku $H_2/C_2H_4 = 1/1$ MPa. 102 g polyethylenu byly získány uvedeným postupem; hodnota $MF_{2,16} = 0,3$ a obsah Ti + V odpovídal 52 ppm, kde obsah Ti činil 46 dílů na milión.

Příklad 4

85 g SiO_2/Al_2O_3 stejného typu jako v příkladech 1 a 2 bylo sušeno v muflovací peci při 400 °C po dobu 24 hodin a následně impregnováno 4,0 g $Mn_2(CO)_{10}$ ve 200 ml hexanu.

V otáčivém odpařováku bylo odejmuto rozpouštědlo a oranžově-žlutá pevná látka vařena pod zpětným chladičem ve vroucím $TiCl_4$ po dobu 6 hodin.

Zfiltrovaný fialový materiál, promytý hexanem a vysušený ve vakuu, vykazoval následující analýzu:

Ti	5,72 %
Mn	1,35 %
Cl	12,60 %

169 mg tohoto produktu, použitého ve standardních polymerizačních testech při 1,3 MPa H_2 a 0,8 MPa C_2H_4 , poskytlo 151 g polyethylenu, vykazujícího hodnotu $MF_{2,16} = 0,350$, $MF_{21,6} = 15,684$, $MF_{21,6}/MF_{2,16} = 44$,

$[\eta] = 3,3$ dl/g a 79 ppm Mn + Ti, kde Ti = 64 ppm.

Příklad 5

25 g jemně rozmělněného MgO , vysušeného v muflovací peci při 400 °C přes noc, bylo ponecháno reagovat s 1,5 g $Co_2(CO)_8$ ve 100 ml hexanu. Rozpouštědlo bylo následně odstraněno v rotačním odpařováku a zbytek byl vařen pod zpětným chladičem v atmosféře dusíku ve 100 ml $TiCl_4$ po dobu 8 hodin.

Fialový prášek byl za horka zfiltrován, několikrát prmyt hexanem a vysušen ve vakuu. Produkt vykazoval následující složení:

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

31 mg takto získaného produktu bylo použito při standardní polymerizaci za tlaku vodíku 1 MPa a tlaku C_2H_4 1 MPa. Uvedeným postupem bylo získáno 250 g polyethylenu, $MF_{2,16} = 0,869$, $MF_{21,6} = 34,97$, $MF_{21,6}/MF_{2,16} = 40,2$,

$[\eta]_{135^\circ C}^{dekalin} = 1,92$ dl/g a obsah Ti + Co = kde Ti = 4,6 ppm.

Příklad 6

Vzorek obchodního MgO byl hydratován ve vodě při 80 °C po dobu 4 hodin a následně vysušen v muflovací peci při 400 °C na vzduchu po dobu 24 hodin.

25 mg takto zpracovaného MgO bylo impregnováno $V(CO)_4$ Cp (1,2 g) v hexanu (100 ml) načež bylo rozpouštědlo odstraněno v rotačním odpařováku. Suchý odparek byl následně refluxován ve vroucím $TiCl_4$ (100 ml) po dobu 4 hodin.

Fialový produkt byl zfiltrován, promyt a vysušen ve vakuu. Jeho složení bylo následující:

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

25 mg tohoto katalyzátoru bylo použito při standardní polymerizaci za relativního tlaku vodíku/ $C_2H_4 = 1/1$ MPa. Bylo získáno 235 g polyethylenu o hodnotách

$$\begin{aligned} MF_{2,16} &= 1,203, \\ MF_{21,6} &= 49,03, \\ MF_{21,6}/MF_{2,16} &= 40,8, \end{aligned}$$

$[\eta]_{\text{dekalin}}^{135^\circ C} = 1,90$ dl/g a obsahující Ti + V, kde Ti činil 2,8 ppm.

Příklad 7

20 g MgO , zpracovaného postupem podle příkladu 6 bylo refluxováno ve vroucím $TiCl_4$ (100 ml) po dobu 4 hodin. Bílá pevná látka byla následně zfiltrována, promyta a vysušena ve vakuu. Její složení bylo následující:

Ti	1,43 %
Cl	31,62 %

42 mg katalyzátoru bylo použito pro srovnání ve standardní polymerizaci, prováděné postupem podle příkladu 8. Bylo získáno 81 g polyethylenu, vykazujícího hodnoty $MF_{2,16} = 1,81$, $MF_{21,6} = 44$, $MF_{21,6} = 38,3$,

$[\eta]_{\text{dekalin}}^{135^\circ C} = 2,73$ dl/g a obsah Ti = 7,4 ppm.

Příklad 8

25 g SiO_2 typu, použitého v příkladu 3 bylo dehydratováno azeotropickou destilací s xylenem a ponecháno reagovat se 2 ml $AlEtCl_2$ ve 100 ml hexanu. K suspenzi bylo následně přidáno 1,0 g $V(CO)_4$ Cp a rozpouštědlo následně odebráno v rotačním odpařováku. Takto získaný materiál byl re-

fluxován po dobu 6 hodin s vroucím $TiCl_4$. Po filtraci, promytí hexanem a vysušení ve vakuu byl získán fialový produkt o následujícím složení:

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

192 mg takto získaného katalyzátoru bylo použito ve standardní polymerizaci při relativním tlaku $H_2/C_2H_4 = 1/1$ MPa. Bylo získáno 96 gramů polyethylenu vykazujícího $MF_{2,16} = 0,335$, $MF_{21,6} = 14,1$, $MF_{21,6}/MF_{2,16} = 42,1$.

Příklad 9

25 g $SiO_2 - Al_2O_3$ stejného typu jako v příkladu 1, vysušených přes noc v peci při $200^\circ C$, bylo ponecháno reagovat s etherovým roztokem chlorbutyl-Grignardova činidla (10 ml, roztok 1/1) v 10 ml hexanu. Rozpouštědlo bylo následně odpařeno v rotačním odpařováku, načež byly přidány 1,2 g $V(CO)_4$ Cp ve 100 ml hexanu. Po odstranění rozpouštědla v odpařováku byl suchý produkt refluxován ve vroucím $TiCl_4$ po dobu 6 hodin, následně zfiltrován, promyt a vysušen; přičemž fialová pevná látka vykazovala následující složení:

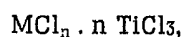
Ti	9,20 %
V	0,74 %
Mg	1,07 %
Cl	21,85 %

212 mg tohoto produktu, použitého při standardní polymerizaci za tlaku 0,85 MPa ethylenu a 1,5 MPa vodíku, poskytlo 325 g polyethylenu, vykazujícího $MF_{2,16} = 1,014$, $MF_{21,6} = 45,44$, $MF_{21,6}/MF_{2,16} = 45,44$,

$[\eta] = 2,0$ dl/g a obsahujícího 65 ppm Ti + V, přičemž obsah Ti činil 61 ppm.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby katalyzátorové komponenty pro polymeraci α -olefinů tvořené reakčním produktem chloridu přechodného kovu a chloridu titanitého obecného vzorce



kde

M znamená vanad, mangan, kobalt nebo železo a

n je číslo rovnající se valenci M,

naneseným na materiálu s velkým specifickým povrchem, vyznačující se tím, že se

na nosič pomocí impregnace rozpouštědlem nanese sloučenina přechodného kovu v nejnižším valenčním stupni, směs se zahřívá na teplotu zpětného toku v chloridu titanitím, načež se přebytečný chlorid titanitý odstraní.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se použije derivátů přechodných kovů v nulovém valenčním stupni jako takových nebo ve formě komplexu.

3. Způsob podle bodu 2, vyznačující se tím, že sloučenina přechodného kovu v nulovém valenčním stupni je vybrána z karbonylderivátů.