



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 29.01.77 (P. 195656)

Pierwszeństwo: 30.01.76 Włochy

Zgłoszenie ogłoszono: 21.11.77

Opis patentowy opublikowano: 15.05.1980

Int. Cl.²

C01G 23/02

C01G 31/00

C08F 4/76

Twórcy wynalazku: Margherita Corbellini, Alberto Greco

Uprawniony z patentu: Snamprogetti S.p.A., Mediolan (Włochy)

Sposób wytwarzania trójdłoków tytanu i wanadu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania trójdłoków tytanu i wanadu.

Wiadomo, że trójdłok tytanu wytwarza się, przez redukcję $TiCl_4$. Redukcję tę można prowadzić czterema różnymi znanymi sposobami.

Pierwszy sposób polega na redukcji $TiCl_4$ wodorem w surowych warunkach (temperatura 500—700°C). Otrzymany produkt, ze względu na stosowaną wysoką temperaturę, odznacza się małą aktywnością w procesie polimeryzacji olefin.

Drugi sposób polega na redukcji $TiCl_4$ metalem takim jak glin, antymon i inne w temperaturze 200°C lub wyższej. Nie wszystkie metale nadają się do tego celu, gdyż wiele z nich reaguje tylko w ograniczonym zakresie lub nie reaguje wcale. Można temu wprawdzie zaradzić, stosując rozpuszczalniki polarne, takie jak dwumetyloformamid (DMF), czterowodorofuran (THF) lub dwumetoksyheksan, otrzymany jednak wówczas $TiCl_3$ tworzy kompleks z polarnym rozpuszczalnikiem i nie jest interesujący z punktu widzenia katalizy.

Również zastosowanie ciekłego amalgamatu pozwala przezwyciężyć tę niedogodność, (patrz opis patentowy Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 658 723), jednak wszystkie metale mają bardzo ograniczoną rozpuszczalność w rtęci, i taki sposób postępowania wymaga użycia dużej ilości rtęci, która może być trudna do oddzielenia od trójdłoku tytanu. Otrzymany produkt wykazuje niewielką aktywność w procesie polimeryzacji.

2

Trzeci sposób polega na redukcji $TiCl_4$ alkiłami metali. Pozwala on na stosowanie umiarkowanej temperatury, lecz wymaga stosowania stosunkowo drogich materiałów, które są jednocześnie bardzo reaktywne i niebezpieczne. W sposobie tym nie można stosować metali przejściowych, których alkiłki nie mają wystarczającej stabilności aby mogły mieć zastosowanie praktyczne.

Czwarty znany sposób redukcji $TiCl_4$ polega na redukcji karbonyłkami metali przejściowych o niskiej wartościowości jak opisano w belgijskim opisie patentowym nr 827 983. Zaletą tego sposobu jest redukcja metalami, które nie reagowałyby jako takie, jednakże sposób ten jest ograniczony tylko do tych metali przejściowych, które dają stabilne karbonyłki. Otrzymywane w ten sposób chlorki tytanu wykazują dobrą aktywność katalityczną w procesie polimeryzacji nienasyconych węglowodorów, samych bądź z domieszkami.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu wytwarzania trójdłoku tytanu i wanadu, pozwalającego uniknąć wyżej wspomnianych niedogodności.

Sposób według wynalazku polega na tym, że wytwarza się rozpuszczalne atomy metalu przez odparowanie w wysokiej próżni i kondensuje się te pary w związku o wzorze MCl_4 , w którym M oznacza Ti lub V, w postaci czystej lub rozcieńczonej obojętnymi rozpuszczalnikami, utrzymywanymi w niskiej temperaturze. Zasadniczą zaletą

tego sposobu jest to, że może on być stosowany do wszystkich metali, zarówno metali przejściowych jak i innych.

Ponadto zaletę opisanego sposobu stanowi to, że otrzymany produkt ma określoną charakterystykę cieplną i tym samym zdefiniowane właściwości fizyczne. Produkty o różnych aktywnościach katalitycznych otrzymuje się odparowując jednocześnie w kontrolowanych warunkach różne metale.

Otrzymaną produkt znajduje zastosowanie jako katalizator do polimeryzacji i kopolimeryzacji olefin przy użyciu związku alkiloglinowego jako katalizatora.

Sposobem według wynalazku trójchlorki Ti lub V otrzymuje się poddając reakcji związek o wzorze MCl_4 , w którym M oznacza Ti lub V, z metalem, korzystnie wybranym spośród Al, Mg, Cr, Mn, Fe, V i Ti.

Odparowanie prowadzi się korzystnie w bardzo wysokiej próżni, korzystnie 10^{-3} — 10^{-4} tora, w temperaturze zmieniającej się zależnie od stosowanego metalu, wynoszącej zwykle 800—2500°C, jak opisano w publikacji P.L. Timms, Angew. Chem., 14, 273 (1975).

Pary metali poddaje się reakcji ze związkiem o wzorze MCl_4 w temperaturze od -80 do +20°C, korzystnie od -60 do -20°C.

Do reakcji stosuje się związek o wzorze MCl_4 , czysty lub rozcieńczony obojętnym rozpuszczalnikiem takim jak nasycony lub nienasycony węglowodór alifatyczny bądź aromatyczny lub chlorowcowany węglowodór, taki jak chloroheksan lub fluorobenzen.

Przykład I. Wytwarzanie mieszaniny $3TiCl_3 \cdot AlCl_3$. Stosuje się kolbę z umieszczonym w środku włóknem wolframowym, połączonym ze źródłem energii elektrycznej. Pod kolbą umieszczona jest poziomo kąpiel chłodząca. W górnej części kolby znajdują się nasadki do doprowadzenia azotu i do połączenia z pompą próżniową.

W zwiniętym spiralnie włóknie wolframowym umieszcza się 160 mg płatków czystego glinu, a do kolby w atmosferze azotu wprowadza się 250 ml bezwodnego dekanu zawierającego $TiCl_4$ w ilości wynoszącej 30% rozpuszczalnika. Kolbę chłodzi się na łaźni o temperaturze -40°C, a następnie łączy z pompą dyfuzyjną do osiągnięcia ciśnienia 10^{-4} tora. Po osiągnięciu tych warunków włókno ogrzewa się aż do odparowania metalu.

Odparowany metal reaguje natychmiast z $TiCl_4$, dając bardzo drobny ciemnobrązowy osad. Po zakończeniu odparowywania metalu podwyższa się ciśnienie w kolbie do atmosferycznego i doprowadza zawartość kolby do temperatury pokojowej, wprowadzając do niej azot, po czym zawieszinę ogrzewa się w ciągu 3 godzin w temperaturze 150°C. Po odsączeniu i wysuszeniu, otrzymuje się fioletowy produkt o następującym składzie:

Dla $AlCl_3 \cdot 3TiCl_3$

Obliczono

Ti — 24,12%, Al — 4,52%, Cl — 71,36%

Znaleziono

Ti — 24,01%, Al — 4,90%, Cl — 69,80%

Przykład II. Stosuje się tę samą aparaturę

jak w przykładzie I wprowadzając do niej 190 mg czystego metalicznego magnezu w postaci drutu i 250 ml oktanu, zawierającego 2% $TiCl_4$. Po ochłodzeniu do temperatury -60°C i uzyskaniu w kolbie ciśnienia 10^{-4} tora, rozpoczyna się odparowywanie metalu, co trwa 5 minut. Powstaje drobny, brązowofioletowy osad.

W kolbie przywraca się ciśnienie i temperaturę otoczenia, a zawartość ogrzewa w ciągu 4 godzin w temperaturze 125°C, po czym zawieszinę sączy się, fioletowy osad przemywa się n-heptanem aż do całkowitego usunięcia $TiCl_4$, a otrzymany produkt (2 g) po wysuszeniu pod zmniejszonym ciśnieniem poddaje się analizie.

Dla $MgCl_2 \cdot 2TiCl_3$

Obliczono:

Ti — 23,76%, Mg — 5,95%, Cl — 70,28%

Znaleziono:

Ti — 22,97%, Mg — 5,8%, Cl — 67,1%

Dwie próbki, jedna z nich poddana obróbce a druga nie, wykazują strukturę γ , co określono za pomocą analizy rentgenowskiej.

Przykład III. Stosuje się tę samą aparaturę i sposób postępowania jak w przykładzie II, zwiększając tylko stężenie $TiCl_4$ w oktanie do 14%. Otrzymuje się brązowofioletowy produkt, który sączy się, przemywa n-heptanem do całkowitego usunięcia $TiCl_4$, przeprowadza w stan zawiesiny w n-heptanie i poddaje analizie, która wskazuje, że produkt ma skład $Mg_1 Ti_{1,84} Cl_4$.

Przykład IV. Postępuje się jak w przykładzie I i stosuje tę samą aparaturę, wprowadzając do niej 0,240 g metalicznego magnezu w postaci drutu i 300 ml n-oktanu, zawierającego 0,07% $TiCl_4$ i 12% n-chloroheksanu. Po ochłodzeniu zawartości kolby do temperatury -60°C i uzyskaniu w niej ciśnienia 10^{-4} tora, odparowuje się magnez w ciągu 7 minut. Powstaje jasnobrązowy produkt, który zbiera się na sączku, przemywa n-heptanem i utrzymuje w tym rozpuszczalniku w ciągu 2 godzin w temperaturze 100°C. Analiza wskazuje następujący skład produktu: $Mg_{3,1} Ti_{1,8} Cl_{7,8}$.

Przykład V. Postępuje się jak w przykładzie I, stosując tę samą aparaturę. Do kolby wprowadza się 0,180 g metalicznego Mn w postaci płatków i 250 ml oktanu, zawierającego 2% $TiCl_4$. Po ochłodzeniu zawartości kolby do temperatury -60°C i uzyskaniu w niej ciśnienia 10^{-4} tora rozpoczyna się odparowywanie metalu, które przebiega całkowicie w ciągu 3 minut.

Powstaje brązowofioletowy osad. W kolbie przywraca się temperaturę i ciśnienie otoczenia, a następnie otrzymaną zawieszinę sączy się, przemywa n-heksanem do całkowitego usunięcia $TiCl_4$, po czym otrzymany produkt suszy się pod zmniejszonym ciśnieniem i poddaje analizie otrzymując następujące wyniki:

Dla $2TiCl_3 \cdot MnCl_2$

Obliczono:

Ti — 22,0%, Cl — 65,30%, Mn — 12,63%

Znaleziono:

Ti — 22,0%, Cl — 63,40%, Mn — 14,40%

Przykład VI. Postępuje się jak w przykładzie I, stosując tę samą aparaturę, w której umieszcza się 0,25 g metalicznego Fe w postaci wiórków i 250 ml n-oktanu, zawierającego 5% TiCl_4 . Po ochłodzeniu zawartości kolby do temperatury -50°C i uzyskaniu w niej ciśnienia 10^{-3} tora rozpoczyna się odparowywanie metalu, które przebiega w ciągu 5 minut.

Powstaje stały czerwono-brązowy produkt, który zbiera się na sączku, przemywa bezwodnym heksanem i suszy pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 1,87 g produktu, którego analiza wykazuje następujące wyniki:

Dla $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{TiCl}_3$

Obliczono

Ti — 21,99%, Fe — 12,81%, Cl — 65,19%

Znaleziono

Ti — 21,73%, Fe — 12,70%, Cl — 66,90%

Przykład VII. Postępuje się jak w przykładzie I stosując tę samą aparaturę, w której umieszcza się 0,120 g Mg w postaci drutu i 250 ml n-oktanu, zawierającego 3 ml VCl_4 .

Po ochłodzeniu zawartości kolby do temperatury -60°C i uzyskaniu w niej ciśnienia 10^{-3} tora rozpoczyna się odparowanie metalu, które przebiega w ciągu 5 minut. Powstaje stały, ciemnobrązowy produkt, który przemywa się n-heptanem w celu usunięcia nadmiaru VCl_4 i przeprowadza ponownie w stan zawiesiny w n-heptanie. Analiza produktu wskazuje, że odpowiada on wzorowi $\text{Mg}_{1,7,2,1}\text{Cl}_{3,80}$.

Przykład VIII. Do autoklawu o pojemności 5l wprowadza się 2l bezwodnego n-heptanu, zawierającego katalizator otrzymany jak w przykładzie III w stężeniu 0,05 miligramoatomów Ti oraz 4 milimole Al (izobutyl)₃. Mieszaninę ogrzewa się do temperatury 85°C , po czym do autoklawu wprowadza się wodór do osiągnięcia ciśnienia 5 kg/cm² i tyle samo etylenu. Polimeryzację prowadzi się w ciągu 4 godzin, utrzymując stałe ciśnienie przez dodawanie etylenu.

Po zakończeniu polimeryzacji zawiesinę odwirowuje się a polimer suszy w temperaturze 50° pod zmniejszonym ciśnieniem w ciągu 4 godzin i waży. Otrzymuje się 400 g białego polimeru, co odpowiada wydajności jednostkowej 6440 g polimeru na gram Ti na godzinę i atmosferę etylenu, o wskaźniku płynięcia stopionego polimeru MFI wynoszącym 0,60.

Przykład IX. Postępuje się jak w przykładzie VIII, stosując próbkę właściwego katalizatora otrzymanego jak w przykładzie IV, w stężeniu 0,03 miligramoatomów Ti na liter oraz jako kokatalizator Al(izobutyl)₃ w stężeniu 4 milimole na liter. Do autoklawu doprowadza się wodór do uzyskania ciśnienia 5 kg/cm² i etylen w ilości odpowiadającej ciśnieniu 3,5 kg/cm².

Polimeryzację prowadzi się pod stałym ciśnieniem, utrzymywanym przez doprowadzanie do autoklawu etylenu, w ciągu 4 godzin, otrzymując 275 g białego polimeru, co odpowiada wydajności jednostkowej 9100 g polimeru na gram Ti na godzinę i na atmosferę etylenu, o wskaźniku płynię-

cia stopionego polimeru $\text{MFI}_{2,10} = 10,5$ ($\text{MFI}_{2,10} : \text{MFI}_{2,16} = 39,4$).

Przykład X. W autoklawie o pojemności 2l umieszcza się 1 liter bezwodnego i odpowietrzonego n-heksanu, zawierającego 20,8 mg katalizatora otrzymanego jak w przykładzie VI, co odpowiada zawartości 0,0941 miligramoatomów Ti/l i Al(izobutyl)₃ w ilości 4 milimoli/l, 20 kg/cm² wodoru i 20 kg/cm² etylenu. Zawartość autoklawu ogrzewa się do temperatury 85°C i utrzymuje się w nim stałe ciśnienie, doprowadzając w sposób ciągły etylen.

Polimeryzację prowadzi się w ciągu 2 godzin, po czym autoklaw chłodzi się i odpowietrza a polimer odwirowuje, suszy pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 50°C i waży. Otrzymuje się 320 g polimeru o $\text{MFI}_{2,16} = 0,12/\text{MFI}_{2,10}/\text{MFI}_{2,16} = 44,7$ z wydajnością jednostkową 1750 g polimeru na gram Ti na godzinę i na atmosferę etylenu.

Przykład XI. Postępuje się jak w przykładzie VIII, stosując jako katalizator produkt otrzymany w przykładzie V w stężeniu odpowiadającym 0,10 miligramoatomów Ti na liter. Jako kokatalizator stosuje się Al(izobutyl)₃ w stężeniu 4 milimoli na liter.

Polimeryzację prowadzi się w ciągu 3 godzin przy ciśnieniu wodoru 5 kg/cm² i ciśnieniu etylenu 5 kg/cm², otrzymując 390 g polimeru o $\text{MFI}_{2,16} = 0,35$ i $\text{MFI}_{2,10}/\text{MFI}_{2,16} = 35$, z wydajnością 2700 g polimeru na gram Ti na godzinę i na atmosferę etylenu.

Przykład XII. Do kolby dwuszyjnej o pojemności 100 ml, przedmuchanej obojętnym gazem, wprowadza się w atmosferze gazu obojętnego 30 ml bezwodnego n-heksanu i produkt otrzymany w przykładzie III w ilości 0,1 milimola Ti, 0,1 milimola Al(izobutyl)₃ oraz 7 g bezwodnego izoprenu, destylowanego dwukrotnie nad SiH.

Zawartość kolby miesza się w ciągu 2 godzin w temperaturze 20°C i następnie wylewa do 300 ml metanolu zawierającego 1% antyutleniacza. Skoagulowany polimer suszy się w ciągu nocy pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze pokojowej, otrzymując 6,3 g stałego polimeru, co odpowiada wydajności 90% w przeliczeniu na monomer. Analiza widma NMR wskazuje na to, że produkt ma w przeważającej części strukturę typu cis-1,4.

Przykład XIII. Do kolby okrągłodennej o pojemności 200 ml, przedmuchanej obojętnym gazem, wprowadza się w atmosferze obojętnego gazu 90 ml bezwodnego n-heksanu i następnie produkt otrzymany w przykładzie VII w ilości odpowiadającej 0,5 milimoli V oraz 1 milimol AlEt₃. Kolbę zamyka się korkiem z neoprenu i perforowaną zakrywką koronkową, umożliwiającą wprowadzenie do kolby igły, przyspawanej do naczynia metalowego zawierającego butadien, wprowadzając do kolby 14 g monomeru w postaci cieczy.

Kolbę okrągłodenną umieszcza się na łaźni obrotowej, w której utrzymuje się za pomocą termostatu temperaturę 20°C i utrzymuje w tych warunkach w ciągu 1,5 godziny.

Po zakończeniu reakcji kolbę otwiera się a jej

zawartość wylewa do 0,5 l metanolu, zawierającego 1% jonolu. Skoagulowany polimer suszy się w ciągu 16 godzin pod zmniejszonym ciśnieniem, otrzymując 1,8 g stałego polimeru, co odpowiada wydajności 13% w przeliczeniu na monomer. Analiza widma IR wskazuje, że produkt prawie całkowicie ma strukturę trans-1,4.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania trójdychlorków tytanu i wanadu, polegający na redukcji czterochlorków tytanu i wanadu za pomocą metali, **znamienny tym**, że metal odparowuje się pod próżnią i otrzymane pary metalu poddaje się w niskiej temperaturze reakcji ze związkiem o wzorze MCL_4 , w którym M oznacza atom Ti lub V.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że odparowanie metalu prowadzi się pod próżnią $10^{-3} - 10^{-5}$ tora.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że pary metalu poddaje się reakcji ze związkiem o wzorze MCL_4 w temperaturze od -80 do $+20^\circ C$.

4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że pary metalu poddaje się reakcji ze związkiem o wzorze MCL_4 w temperaturze od $-60^\circ C$ do $-20^\circ C$.

5. Sposób według zastrz. 1 albo 2 albo 3, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w obecności obojętnego rozcieńczalnika takiego jak nasycony lub nienasycony węglowodór alifatyczny lub chlorowcowany węglowodór.

6. Sposób według zastrz. 1 albo 2 albo 3, **znamienny tym**, że jako metal stosuje się Al, Mg, Cr, Mn, Fe, V lub Ti.