

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 395 110**

51 Int. Cl.:

B01J 38/02 (2006.01)

B01J 38/04 (2006.01)

B01J 23/26 (2006.01)

C08F 4/24 (2006.01)

C08F 10/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.05.2005 E 05754932 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la solicitud europea: **31.01.2007 EP 1747064**

54 Título: **Métodos de activación de catalizadores de cromo**

30 Prioridad:

12.05.2004 US 570521 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

08.02.2013

73 Titular/es:

**CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY LP
(100.0%)
10001 SIX PINES DRIVE
THE WOODLANDS, TX 77380, US**

72 Inventor/es:

**MCDANIEL, MAX, P. y
BENHAM, ELIZABETH, A.**

74 Agente/Representante:

URÍZAR ANASAGASTI, José Antonio

ES 2 395 110 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a métodos de activación de catalizadores de cromo. Los catalizadores de cromo se usan por todo el mundo en la producción de polietileno de alta densidad.

Antecedentes de la invención

- 10 Los catalizadores de cromo se utilizan por todo el mundo en la polimerización de polietileno. Los fabricantes de catalizadores preparan los catalizadores a menudo colocando el cromo sobre un soporte sólido, tal como alúmina o sílice. El soporte ayuda a estabilizar la actividad del cromo y permite que el catalizador sea embarcado en una forma inactiva para su envío al comprador. Una vez que el catalizador llega a un sitio de fabricación de polímeros, se debe activar para su uso en el procedimiento de polimerización. Los procedimientos de activación comerciales típicos consisten en activar catalizadores de cromo por calcinación o calentamiento de grandes cantidades de catalizador en aire seco. La activación se realiza en algún tipo de aparato o recipiente de activación tal como un activador de lecho fluidizado. Este procedimiento puede implicar grandes y costosos equipos en los que se caliente el catalizador a lo largo de un período de tiempo o "rampa ascendente" hasta una temperatura de activación de 600-900°C. La rampa ascendente se realiza lentamente a lo largo de un período de muchas horas y, a continuación, la temperatura se mantiene típicamente durante otras 12 horas. El catalizador se enfría después y se descarga del equipo de activación. Todo el procedimiento requiere, generalmente, 36 horas para completar un ciclo. La disminución de la cantidad de tiempo necesaria para activar el catalizador debería acortar el tiempo de ciclo del procedimiento y aumentar la productividad del equipo que activa el catalizador.

Sumario de la invención

- La presente invención se refiere a los métodos de activación rápida de catalizadores de cromo y a la reducción del tiempo del procedimiento de activación dando como resultado la mejora de la producción del equipo de activación.
- 25 En un primer aspecto, la invención se refiere a un procedimiento de activación del catalizador definido en la reivindicación 1. Realizaciones adicionales se exponen en las reivindicaciones 2 a 10.

Breve descripción de las figuras

- La Figura 1 es una representación gráfica de la sensibilidad de un catalizador de cromo/sílice frente a la humedad a varias temperaturas.
- 30 La Figura 2 es una representación gráfica de un análisis termogravimétrico que demuestra la equivalencia del tiempo y de la temperatura en la deshidratación de la sílice.
- La Figura 3 es una representación gráfica de un análisis termogravimétrico que demuestra la pérdida de peso del catalizador a varias temperaturas durante el período de espera isotérmico.
- 35 La Figura 4 es una representación gráfica que demuestra la pérdida máxima de peso del catalizador durante la espera isotérmica.

Descripción detallada de la invención

- El propósito de la activación de los catalizadores de cromo es la deshidroxilación del soporte del catalizador y de la oxidación de cualquier forma de cromo trivalente Cr(3+), hasta la forma de cromo hexavalente Cr(6+) y, a continuación, la estabilización de la forma de Cr(6+). A efectos de la invención, el término "estabilización" se refiere a este procedimiento de activación dando como resultado la forma de Cromo(6+) del catalizador. Antes de la activación, un catalizador comercial puede contener un total de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 2,0 % de cromo trivalente en peso. Con mayor frecuencia tales catalizadores contienen alrededor de 1 % de Cr en peso. A partir de estos catalizadores con 1 % de Cr, un procedimiento de estabilización que produzca 0,6 a 0,8 % en peso de Cr(6+) se considera deseable. Es decir, se considera deseable cuando al menos el 60 % del Cr total se transforma en Cr(6+) durante la activación. Este valor se conoce aquí como el tanto por ciento de conversión a Cr(6+). Para la eficiencia, el procedimiento comercial convencional activa los catalizadores en grandes volúmenes, por ejemplo, 500 a 1200 libras (363 a 544 Kg) y requiere calentar poco a poco hasta una alta temperatura, típicamente alrededor de 800°C, durante un largo período de tiempo, típicamente alrededor de 36 horas. Estas activaciones comerciales de gran volumen a alrededor de 800°C producen normalmente catalizadores que contienen de 0,4 a 0,6 % de Cr(6+) y pueden requerir 36 horas para completarse. En general, un procedimiento de activación que produzca más de 0,4 % en peso (o una conversión del 40 %) de Cr(6+) se considera comercialmente aceptable.

El ciclo de activación es considerable, porque el Cr (6+) es térmicamente inestable. El propio óxido hexavalente, CrO₃, se descompone en Cr(3+) y O₂ cuando se calienta por encima de 200°C. Cuando se coloca cromo sobre un soporte tal como una superficie de sílice o de alúmina, el compuesto se estabiliza y puede soportar hasta 900°C si hay una ausencia de humedad. Se sabe que la humedad es un grave impedimento para lograr una gran estabilización a Cr(6+).
 5 Cuando están presentes incluso trazas de humedad, el éster cromato puede ser hidrolizado y el Cr (6+) puede descomponerse de nuevo a Cr(3+). Colocar el cromo sobre un soporte no elimina la influencia de la humedad porque la superficie del soporte, por ejemplo, sílice, libera la humedad a medida que se calienta a temperaturas progresivamente más altas. Cuanto más profundo es el área que contiene el catalizador en el equipo activador del catalizador (conocido como lecho catalítico), se libera más humedad. Esto hace difícil lograr simultáneamente una gran estabilización y un
 10 gran rendimiento en un activador comercial. Por lo tanto, los métodos de activación comerciales prosiguen, generalmente, a lo largo de largos períodos de tiempo para minimizar el efecto de la humedad sobre el catalizador y la estabilización del Cr(6+). La activación total del catalizador a elevada temperatura necesita normalmente un total de 36 horas.

15 La presente invención se refiere a métodos de activación rápida de catalizadores de cromo, que dan como resultado la reducción del tiempo del procedimiento activador y la mejora de la producción del equipo activador.

El equipo o aparato activador utilizado para activar los catalizadores de la presente invención es un lecho fluidizado. Dicho equipo puede trabajar en un modo estático o por lotes, o en un modo continuo. En el caso de un modo estático o por lotes, un recipiente o aparato que contiene el lecho de catalizador puede someterse de forma secuencial a varias etapas del procedimiento de activación. En un modo continuo, las etapas del procedimiento pueden tener lugar en una serie de zonas por donde pasa el catalizador en su camino a través del aparato de activación.
 20

En un activador de lecho fluidizado, el gas fluye hacia arriba a través de una placa de rejilla que contiene muchos pequeños agujeros en los que se coloca el catalizador soportado. El gas puede contener varios compuestos para crear una atmósfera deseable. El catalizador se mezcla en el gas mientras fluye creando un flujo fluidiforme. A menudo esto se conoce como fluidización o fluidizado. El flujo de gas para los activadores de lecho fluidizado puede oscilar desde 0,01 a 1 pie por segundo (0,01 a 30 cm/s). Alternativamente, la velocidad del gas puede oscilar desde 0,05 a 0,5 pie/s (1,5 a 15 cm/s) o desde 0,1 a 0,3 pie/s (3-9 cm/s).
 25

Los catalizadores adecuados para la presente invención incluyen cualquier catalizador adecuado para polimerizar poliolefinas y que comprenden cromo sobre un soporte. El contenido de cromo puede oscilar desde 0,1 a 10 % en peso, basado en el peso total del catalizador. Alternativamente, el contenido de cromo puede oscilar desde 0,2 a 5 % en peso, o desde 0,5 a 2 % en peso. Soportes adecuados para los catalizadores de cromo de la presente invención incluyen pero no se limitan a sílice, alúmina, aluminofosfatos, óxidos metálicos como óxido de titanio, circonio, boro, zinc, magnesio y similares, o combinaciones de los mismos. Soportes adecuados también pueden contener otros mejoradores que incluyen pero sin limitarse a flúor, sulfato, fluoroboratos, silicofluoruros y similares. Los catalizadores adecuados pueden adquirirse a través de fuentes comerciales como la Grace Davison Division de W. R. Grace & Company, Columbia, MD.
 30

35 Se sabe que las grandes conversiones se consiguen más fácilmente a temperaturas más bajas (véase M. P. McDaniel; The State of Cr(VI) on the Phillips Polymerization Catalyst IV. Saturation Coverage; *J. Catal.* 76, 37(1982)).

Las activaciones realizadas de acuerdo con la presente invención comprenden calentar el catalizador a una temperatura final deseada en dos etapas. A efectos de la invención, el término "etapa" se refiere a calentar un catalizador a una temperatura deseada y mantener, a continuación, esta temperatura durante un período de tiempo. Se puede realizar una etapa cuando el catalizador está en una situación estacionaria o moviendo el catalizador a través de varios lugares. Una primera etapa comprende un primer tiempo de rampa ascendente (R1) hasta una primera temperatura deseada (T1), y mantener el catalizador a esta temperatura durante un primer período de espera (H1). A efectos de la invención, la expresión "tiempo en rampa ascendente" hace referencia a un período de tiempo a lo largo del cual se aumenta la temperatura y las expresiones "tiempo de espera" y "período de espera" se consideran intercambiables. Tras la primera etapa el catalizador se somete, por lo menos, a una segunda etapa que comprende un segundo tiempo de rampa ascendente (R2), una segunda temperatura (T2), y un segundo período de espera (H2).
 40
 45

Los tiempos de rampa ascendente, R1 y R2, pueden ser la misma cantidad de tiempo o cada uno puede ser diferente de forma independiente. El intervalo de cualquier tiempo de rampa ascendente es instantáneo o menor que o igual a 3 horas. En un aspecto de esta invención todo tiempo de rampa ascendente puede ser menor que 3 horas. En otro aspecto, todo tiempo de rampa ascendente puede ser menor que o igual a aproximadamente una hora. En otro aspecto, todo tiempo de rampa ascendente puede ser instantáneo, o de aproximadamente cero horas. Cuando el tiempo de rampa ascendente es instantáneo o de aproximadamente 0 horas, el catalizador se introduce en un entorno precalentado. A efectos de la invención, el término "instantáneo" se refiere a introducir el catalizador en un entorno precalentado en donde el tiempo de rampa ascendente sea insignificante o de aproximadamente 0 horas.
 50

55 A efectos de la invención, la primera temperatura es mayor que 400°C y menor que 600°C. La segunda temperatura de etapa (T2) es de 700°C a 870°C. Aún en otro aspecto, T2 es 750°C a 850°C.

Los períodos de espera pueden variarse, también, de forma independiente. Es decir, H1 y H2 pueden ser iguales o diferentes. Cualquier período de espera puede oscilar entre 30 minutos y 8 horas.

5 La activación de catalizadores de la presente invención puede tener lugar en varias atmósferas. La atmósfera puede variar de forma independiente durante varias etapas del procedimiento de activación, o la atmósfera puede permanecer constante en todas las etapas del procedimiento. Las atmósferas incluyen compuestos oxidantes, inertes y reductores. La atmósfera apropiada puede introducirse independientemente del procedimiento de activación en cualquier parte de cualquier etapa, como durante el tiempo de rampa ascendente o durante el período de espera para cualquier etapa del procedimiento. Por ejemplo, puede introducirse una atmósfera durante el período de espera de la primera etapa y puede introducirse una atmósfera en el tiempo de rampa ascendente de la segunda etapa y, a continuación, puede introducirse otra atmósfera durante el período de espera de la segunda etapa.

10 La primera etapa puede realizarse en forma independiente en una atmósfera oxidante, inerte o reductora, sin embargo, la etapa final del procedimiento se lleva a cabo en una atmósfera oxidante.

15 Las atmósferas oxidantes pueden incluir oxígeno puro o aire del ambiente que contiene oxígeno. Puede utilizarse aire sustancialmente anhidro. La expresión aire seco se refiere a aire sustancialmente anhidro. Puede utilizarse gas que contenga de 5 a 100 % de oxígeno. Como alternativa, el gas puede contener de 10 a 50 % de oxígeno, o de 15 % a 30 % de oxígeno. A efectos de la invención, el término "aire" se refiere a una atmósfera oxidante. Otros compuestos oxidantes que pueden utilizarse en cualquier atmósfera oxidante incluyen, pero no se limitan a, óxido nitroso (N_2O), dióxido de nitrógeno (NO_2), óxido nítrico (NO), compuestos de haluro que contengan oxígeno, como pentóxido de yodo (I_2O_5) o monóxido de cloro (Cl_2O) y otros materiales que liberen oxígeno. Una atmósfera oxidante puede incluir cualquier combinación de los compuestos anteriormente mencionados.

20 Las atmósferas inertes pueden incluir, pero no se limitan a, dióxido de carbono (CO_2), helio, argón y nitrógeno. Cualquier combinación también es apropiada.

25 Las atmósferas reductoras incluyen, pero no se limitan a, monóxido de carbono (CO), hidrógeno (H_2) y los materiales en que se descomponen CO , C y H_2 . Los materiales adecuados incluyen compuestos hidrocarbonados, alcoholes, amoníaco y ácidos carboxílicos. Cualquier combinación también es apropiada.

30 Pueden emplearse combinaciones de atmósferas en diferentes etapas del procedimiento de activación de la presente invención. En la invención, una primera etapa de la activación se lleva a cabo en una atmósfera inerte, oxidante o reductora y la segunda etapa en una atmósfera oxidante. Cualquiera de los procedimientos de la presente invención puede incluir adicionalmente intercambiar la atmósfera desde una atmósfera a otra durante el primer tiempo de rampa ascendente o el primer período de espera. Por ejemplo, una atmósfera oxidante del primer período de espera puede intercambiarse con otra atmósfera oxidante.

35 El procedimiento inventivo de acortamiento selectivo de períodos de rampa ascendente y de espera tiene poca consecuencia sobre la calidad del catalizador y acorta significativamente el tiempo de activación total, también conocido como tiempo total de ciclo. Debido a que los tiempos R1 y R2 de rampa ascendente de esta invención son relativamente cortos, disminuye el tiempo total de activación. En la invención, el tiempo de activación global (o tiempo de ciclo) es menor que aproximadamente 20 horas. En otro aspecto, el tiempo total de activación es menor que 15 horas. Todavía en otro aspecto, el tiempo total de activación es menor que 10 horas y en otro aspecto es menor que aproximadamente 6 horas. En general, el tiempo total de activación o tiempo total de ciclo comprende tiempos de rampa ascendente y de espera y todo tiempo adicional necesario para hacer funcionar el procedimiento. Por ejemplo, el tiempo total de ciclo puede incluir tiempo para enfriar el catalizador, tiempo para colocar los recipientes o el aparato, y otros por el estilo.

40 De acuerdo con esta invención, el tanto por ciento de agua en la atmósfera, incluida la humedad liberada por el catalizador, es menor que 70 % durante la primera etapa del procedimiento de activación. Alternativamente, el contenido de agua es menor que 50 % o menor que 10 %. Durante el período de espera final de la última etapa realizada del procedimiento, la cantidad de agua en la atmósfera es menor que 1.000 ppm.

45 En el caso de un modo de activación por lotes, un recipiente que comprende un lecho de catalizador con catalizador puede someterse a estas etapas secuencialmente y, a continuación, el recipiente y el catalizador pueden enfriarse y el catalizador activado puede descargarse. Generalmente, las temperaturas son de rampa ascendente a lo largo de un período de tiempo a medida que el recipiente es calentado. Alternativamente, es posible realizar al menos una etapa de procedimiento por lotes al someter el recipiente que contiene el catalizador a un entorno precalentado, por lo que el tiempo de rampa ascendente es instantáneo.

50 En el caso de un modo de activación continuo, cualquiera o todas las etapas de activación del procedimiento pueden tener lugar a lo largo de una serie de zonas calefactadas, por donde pasa el catalizador en su camino a través del recipiente del activador. En el caso de un activador continuo, hay un cambio instantáneo de temperatura a medida que el catalizador se mueve desde una zona calefactada a otra y los tiempos de rampas (R1 y R2) serían insignificantes o instantáneos o de aproximadamente cero horas. Ventajosamente, el catalizador puede añadirse al aparato de activación de forma continua y retirarse de forma continua una vez finalizado el procedimiento en el que se usa un modo continuo.

Durante la activación, la profundidad del lecho de catalizador oscila desde 0,03 a 6 metros. En otros aspectos, la profundidad del lecho puede variar desde 0,3 a 3 metros, o desde 0,6 a 2,4 metros.

5 Los catalizadores activados de la presente invención pueden utilizarse en cualquier tipo de reactor de polimerización de olefinas conocido en la técnica. A efectos de la invención, la expresión reactor de polimerización incluye cualquier reactor de polimerización conocido en la técnica que sea capaz de polimerizar monómeros de olefinas para producir homopolímeros o copolímeros de la presente invención. Estos reactores pueden comprender reactores de suspensiones, reactores de fase gaseosa, reactores de soluciones o cualquier combinación de los mismos. Los reactores de fase gaseosa pueden comprender reactores de lecho fluidizado o reactores tubulares. Los reactores de suspensiones pueden incluir bucles verticales o bucles horizontales. Los reactores de solución pueden incluir reactores de tanque agitado o reactores de autoclave. Tales reactores pueden ser combinados en múltiples sistemas de reactores a los que se hace trabajar en paralelo o en serie. El catalizador también puede utilizarse para producir polímeros de etileno en un procedimiento en forma de partículas como se describe en las patentes de Estados Unidos nº 3.624.063, 5.565.175 y 6.239.235.

15 Un reactor de bucle se utiliza comúnmente en una técnica de polimerización comúnmente conocida como procedimiento en forma de partículas o suspensión. Para este procedimiento, la temperatura se mantiene por debajo de la temperatura a la que el polímero se hincha o se disuelve. La temperatura en el procedimiento en forma de partículas puede estar dentro de un intervalo de aproximadamente 150°F a aproximadamente 230°F (de aproximadamente 65°C a aproximadamente 110°C), aunque a veces pueden utilizarse temperaturas mayores o menores. Métodos de polimerización para el procedimiento de suspensión pueden emplear un reactor de bucle o utilizar una pluralidad de reactores agitados en serie, en paralelo o combinaciones en las que las condiciones de reacción pueden ser diferentes en cada uno de los reactores. Estas técnicas de polimerización se describen en las patentes de EE.UU. nº 3.248.179, 4.424.341; 4.501.885; 4.613.484; 4.737.280 y 5.597.892.

25 Los catalizadores activados de la presente invención pueden utilizarse para la polimerización de homopolímeros o copolímeros a partir de monómeros. Monómeros útiles en la presente invención son los hidrocarburos insaturados con 2 a 20 átomos de carbono. Los monómeros incluyen, pero no se limitan a, etileno, propileno, 1-buteno, 3-metil-1-buteno, 1-penteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 3-etil-1-hexeno, 1 hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno y mezclas de los mismos.

30 El peso molecular del polímero puede controlarse por varios medios, conocidos en la técnica, que incluyen, pero sin limitarnos, el ajuste de la temperatura (mayor temperatura da un peso molecular menor) e introducir, o una variación de la cantidad de hidrógeno, o una variación de los compuestos catalíticos.

Ejemplos

La presente invención se ilustra adicionalmente con los ejemplos siguientes, que no deben interpretarse en modo alguno como limitaciones que se imponen sobre el alcance de la invención. Los siguientes ejemplos no caen dentro del alcance de las reivindicaciones pero ilustran la invención.

35 Para demostrar la invención se seleccionaron tres catalizadores de cromo disponibles comercialmente.

Tanto los catalizadores 969MS y 969MPI se obtuvieron de W. R. Grace Company y el EP30X se obtuvo de Inneos Company. Estas tres calidades de catalizador se consideran equivalentes en que todos tienen una superficie específica de aproximadamente 300 m²/g, un volumen de poro de aproximadamente 1,6 cm³/g, un tamaño medio de partícula de aproximadamente 90 a 100 micrometros y contienen una carga de cromo de aproximadamente de 1 % en peso.

40 Ejemplo 1

Para reproducir el procedimiento más largo usado para activaciones comerciales se diseñó un procedimiento de laboratorio. En un procedimiento comercial, aproximadamente 600-750 libras (272 a 340 Kg) de catalizador se introdujeron o se cargaron en un recipiente con una placa de rejilla de 42 pulgadas (1,1 metros) de diámetro. Aire seco u otra atmósfera oxidante se inyectó a través de la placa para fluidizar el catalizador. El aire se introdujo a 45 aproximadamente 0,15 pie/s (4,6 cm/s), y el tiempo de rampa ascendente, o período de aumento de temperatura, necesitó típicamente aproximadamente 10 horas hasta llegar a 800°C. Comercialmente, pueden utilizarse tiempos más largos de rampa ascendente para compensar la mayor humedad generada cuando se utilizan lechos de catalizador proporcionalmente más profundos. La mayor carga de catalizador libera más humedad, lo que puede dañar el catalizador. Para compensar, la liberación de humedad que acompaña el aumento de temperatura se diluye en más aire 50 aminorando el ritmo de la rampa ascendente.

Para reproducir las condiciones comerciales de los estudios de laboratorio, la humedad se añadió deliberadamente al gas fluidizante y se controló burbujeando el gas a través de una columna de agua de 25°C antes de usarla para la activación. Este gas fluidizante, a continuación, contenía una humedad del 100 % a temperatura ambiente. Para obtener niveles más bajos de humedad, el gas se burbujea a través de una columna de agua helada, o los niveles de humedad se diluyeron con gas seco antes de ser utilizados en el procedimiento de activación. 55

- 5 En los estudios de laboratorio, aproximadamente 10 gramos de catalizador comercial se colocaron en un tubo de cuarzo de 1,75 pulgadas (4,4 cm) provisto con un disco de cuarzo sinterizado en la parte inferior. Mientras el catalizador era soportado por el disco, se inyectaba el gas de fluidización (monóxido de carbono, nitrógeno o aire) a través del disco a una variación lineal de aproximadamente 0,1 a 0,3 pie/s (3-9 cm/s). Un horno eléctrico se colocó alrededor del tubo de cuarzo para calentar el tubo. Un termopar se colocó dentro del tubo para controlar la temperatura y la señal del termopar se conectó a un controlador electrónico que también suministraba corriente al calentador. El controlador podía programarse para elevar la temperatura del lecho fluidizado a un ritmo fijado y se mantiene a temperaturas especificadas durante períodos de tiempo especificados.
- 10 Para las muestras de control, el catalizador se fluidizó en aproximadamente 0,2 pie/s (6 cm/s) de aire seco y la temperatura creció a un ritmo desde aproximadamente 60°C hasta aproximadamente 240°C por hora hasta la temperatura deseada, típicamente alrededor de 800°C. A esa temperatura el catalizador se dejó fluidizar durante tres a cinco horas en aire seco. Más adelante, el catalizador se recogió y se almacenó en nitrógeno seco, donde fue protegido de la atmósfera hasta estar listo para las pruebas. Antes de ese momento nunca se le dejó que experimentara ninguna exposición a la atmósfera.
- 15 En una muestra de control alternativa, el tubo activador se ajusta previamente y se calienta a la temperatura deseada y el catalizador simplemente se pulverizó en el tubo durante aproximadamente 30 segundos. Esto constituye un calentamiento "instantáneo" de la temperatura, a veces conocido como "caída".
- 20 El análisis del Cr hexavalente se realizó mediante la adición de aproximadamente 1 gramo de catalizador en una solución de ácido sulfúrico 1N. Como indicador se usaron unas cuantas gotas de 1,10-fenantrolina-sulfato de hierro(II), 0,025 m en agua. Mientras se agitaba, la solución se valoró con una solución estandarizada de sulfato ferrosoamónico en agua, hasta que el indicador cambiaba de color. Esta solución se calibró por reacción con dicromato potásico. La reacción era la reducción de Cr(6+) a Cr(3+) mediante la oxidación de Fe(2+) a Fe(3+). Las pruebas de polimerización se hicieron en un reactor de acero de 2,2 litros provisto de un agitador marino que gira a 400 rpm. El reactor fue rodeado por una envuelta de acero que contiene metanol en ebullición y unido a un condensador de acero. La temperatura de ebullición del metanol fue controlada variando la presión de nitrógeno aplicado al condensador y a la envuelta. Los instrumentos de control electrónico permitían el control de la temperatura con precisión de lectura de medio grado centígrado.
- 25 Salvo que se indique lo contrario, primero se cargó o se añadió al reactor seco una pequeña cantidad (aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,10 gramos) del catalizador sólido en atmósfera inerte de nitrógeno. A continuación, se cargaron 1,2 litros de isobutano líquido y el reactor se calentó a la temperatura especificada, normalmente alrededor de 105°C. Por último, al reactor se añadió etileno para igualar una presión fija, normalmente 550 psig (3,8 MPa), que se mantuvo durante el experimento. La polimerización se dejó continuar durante el tiempo especificado, normalmente alrededor de una hora, y la actividad se observó registrando el flujo de etileno en el reactor para mantener la presión del conjunto.
- 30 Después del tiempo asignado, se detuvo el flujo de etileno y el reactor se despresurizó lentamente. El reactor se abrió para recuperar polvo de polímero en gránulos. En todos los casos, el reactor estaba limpio sin ningún indicio de ninguna incrustación, revestimiento u otras formas de contaminación en las paredes. El polvo de polímero se retiró y se pesó. La actividad del catalizador se calculó como gramos de polímero producidos por gramo de catalizador sólido cargado por hora.
- 35 El monómero de etileno utilizado en las pruebas fue etileno de calidad polimerización obtenido previamente de la antes conocida como Union Carbide Corporation. Este etileno se purificó después adicionalmente a través de una columna de perlas de ¼ de pulgada (6 milímetros) de alúmina A201 de Alcoa, activada a 250°C en nitrógeno. El diluyente isobutano era de calidad polimerización obtenido de la antes conocida como Phillips Petroleum Co., Borger, Texas. Se purificó adicionalmente por destilación y también se pasó, a continuación, a través de una columna de perlas de ¼ de pulgada (6 milímetros) de alúmina A201 de Alcoa, activada a 250°C en nitrógeno.
- 40 Para determinar el efecto de la humedad sobre la estabilización a cromo hexavalente, se calentaron tubos de activador de cuarzo que contenían 10 gramos cada uno de catalizador 969MS a varias temperaturas en aire al que se habían añadido varias cantidades de humedad. Los datos se representan gráficamente en la Figura 1. El ritmo de calentamiento era de 1.500°C por hora, por lo que el mayor tiempo de rampa era de aproximadamente treinta minutos.
- 45 Los catalizadores se fluidizaron en el aire variando los niveles de humedad durante tres horas a la temperatura indicada, y, a continuación, el catalizador fue enfriado y probado para estabilización a Cr(6+). A 600°C y por debajo de esa temperatura, la estabilización era elevada y casi independiente del nivel de humedad. Sin embargo, a temperaturas más elevadas, el nivel de humedad llegaba a ser crítico. Los datos muestran que en una activación de dos etapas, la primera etapa puede ser tan alta como 600°C con un ritmo muy rápido de calentamiento, generando así niveles elevados de humedad, sin daños para el catalizador. También, por encima de 600°C puede ser ventajoso mantener un bajo nivel de humedad durante la activación.
- 55

Ejemplo 2

Para estudiar el efecto de la humedad, el catalizador fue goteado en un tubo de activador caliente que contenía nitrógeno con 30.000 ppm de humedad en lugar de la atmósfera de aire usada en la prueba anterior. Después de 15 minutos de exposición, la atmósfera se cambió, a continuación, a aire seco, y el catalizador fue expuesto durante otros 5 15 minutos. Los resultados que se muestran en la Figura 1 demuestran que la estabilización a Cr(6+) para el catalizador en esta prueba era mucho mayor en el catalizador activado de la que era en un catalizador correspondiente tratado a 800°C en aire cuando ambos catalizadores eran tratados al mismo nivel de humedad. Sin intención de estar limitado por la teoría, se cree que el nitrógeno protege el catalizador y que grandes cristalitas de óxido de cromo alfa crecen más fácilmente cuando hay trazas de oxígeno presentes con la humedad [véanse Excess Oxygen of Chromia, I.; por M.P. McDaniel y R.L. Burwell, Jr.; *Journal of Catalysis*, Vol. 36, pág. 394 (1975), y Excess Oxygen of Chromia, II. Reaction with Diphenylpicrylhydrazine; por M.P. McDaniel y R.L. Burwell, Jr.; *Journal of Catalysis*, Vol. 36, pág. 404 (1975), y también The Activation of the Phillips Polymerization Catalyst, II. Activation by Reduction/Reoxidation; por M.B. Welch y M.P. McDaniel; *Journal of Catalysis*, Vol. 82, pág. 110 (1983).] Estos cristalitas luego son muy difíciles de reoxidar y de redispersar como Cr(6+). Como se muestra en la Figura 1, para un procedimiento de activación más eficiente, pueden utilizarse nitrógeno u otros gases no oxidantes para eliminar la humedad seguido de una oxidación final que mejore la estabilización a Cr(6+).

Ejemplo 3

El análisis termogravimétrico se realizó para determinar el efecto de la temperatura sobre el tiempo de espera. La sílice del catalizador activado se sometió a un análisis termogravimétrico. Comenzando a temperatura ambiente cada muestra se calentó en una corriente de nitrógeno a 40°C por hora hasta 900°C y se supervisó el peso de la muestra. Cada muestra perdía peso a medida que subía la temperatura, debido a la pérdida de humedad. Durante cada experimento, el calentamiento se interrumpió a varias temperaturas desde 200°C hasta 800°C donde se mantuvo durante 24 horas. Más tarde, continuó el calentamiento a 40°C por hora, como antes, hasta un máximo de 900°C. Los datos se representaron gráficamente y las curvas se muestran en la Figura 2. La discontinuidad en la curva representa el período de espera isotérmico de 24 horas. La sílice perdió el mayor peso durante el tiempo en que la temperatura se interrumpió en 500-600°C. Esto sugiere que el movimiento molecular comienza a acelerar a dicha temperatura. A temperaturas aún más altas, el movimiento molecular es incluso más rápido y gran parte de la humedad se pierde antes de que comience la suspensión isotérmica. La pérdida de peso durante este período de espera isotérmico se muestra en la Figura 3, lo que muestra la cantidad de pérdida de peso para cada temperatura, y también lo rápido que la humedad se perdía. Así, una pérdida de peso máxima, representada gráficamente en la Figura 4, se observa a 500-600°C. Esto indica que tiempo y temperatura pueden, en cierta medida, ser considerados como intercambiables. Tiempos de espera cortos a alta temperatura son equivalentes, en términos de pérdida de humedad, a tiempos de espera largos a baja temperatura (a 500°C o más).

Ejemplo 4

Con la información que se ha señalado anteriormente, se diseñaron varios métodos para activar catalizadores de cromo usando múltiples etapas para minimizar el ciclo de tiempo de una activación (incrementando así la producción de un aparato activador) o para mejorar la calidad de la estabilización del Cr(6+) del catalizador. Numerosas secuencias de activación diferentes se probaron y se describen en la Tabla 1. Estos catalizadores se activaron todos usando velocidades de gas de 0,12 pie/s (3,7 cm/s). Una lectura mayor que o igual que 0,4 % de Cromo(6+) se consideraba una activación comercialmente aceptable.

Tabla 1

Ejemplo n°	Catalizador	Primera etapa				Segunda etapa				Tiempo Total de ciclo				
		Elevar Temp. a:	Tiempo de rampa (min)	Atmósfera	% de H ₂ O máx.	Tiempo de espera	Elevar temp. a:	Tiempo de rampa (min)	Atmósfera	% de H ₂ O máx.	Tiempo de espera	Color	% Cr (6+)	
Control 1	969MPI	800 °C	240	Aire	0,2	3 h	800 °C	2	aire	14,1	15 min	Amarillo	0,5938	420
Control 2	969MPI	800 °C	1	Aire	44,8	15 min	800 °C	1	aire	24,8	30 min	Verde	0,346	16
Control 3	969MPI	788 °C	720	Aire	< 1 %	12 h	800 °C	1	aire	24,8	30 min	Verde	0,4347	2160
4-1	969MPI	600 °C	3	Aire	12,7	15 min	800 °C	2	aire	14,1	15 min	Verde	0,4477	35
4-2	969MPI	600 °C	1	Aire	38,1	15 min	800 °C	1	aire	24,8	30 min	Verde	0,4694	47
4-3	969MPI	600 °C	2	Aire	19,0	24 h	800 °C	1	aire	24,8	30 min	Naranja	0,6642	1473
4-4	EP 30X	600 °C	7	Aire	5,4	15 min	800 °C	1	aire	24,8	15 min	Naranja	0,571	38
4-5	969MPI	700 °C	1	Aire	41,1	15 min	800 °C	1	aire	16,5	30 min	Verde	0,4937	47
4-6	969MPI	700 °C	1	Aire	41,1	24 h	800 °C	1	aire	16,5	30 min	Naranja	0,5964	1472

ES 2 395 110 T3

4-7	969MPI	600 °C	1	Aire	38,1	1 min	800 °C	13	aire	2,5	15 min	Naranja	0,621	30
4-8	969MSB	800 °C	1	N ₂	44,8	7 min	800 °C	0	aire	< 1 %	15 min	Verde	0,4394	23
4-9	969MSB	800 °C	1	N ₂	44,8	13 min	800 °C	0	aire	< 1 %	30 min	Verde	0,4713	44
4-10	969MSB	800 °C	1	N ₂	44,8	1 min	800 °C	0	aire	< 1 %	2 horas	Verde- Amarillo	0,5226	122
4-11	969MSB	800 °C	1	N ₂	44,8	16 min	800 °C	0	aire	< 1 %	4 horas	Amarillo- Verde	0,5694	257
4-12	969MSB	800 °C	1	N ₂	44,8	15 min	800 °C	0	aire	< 1 %	8 horas	Amarillo- Verde	0,6119	496
4-13	969MSB	800 °C	1	N ₂	44,8	39 min	800 °C	0	aire	< 1 %	20 horas	Beige- Naranja	0,6634	1240
4-14	969MPI	560 °C	0	N ₂	~30	5 min	788 °C	0	aire	~20 %	15 min	Amarillo- Café claro	0,6542	20
4-15	969MPI	800 °C	0	CO	~50	10 min	800 °C	0	aire	< 1 %	10 min	Beige	0,5817	20
4-16	969MPI	800 °C	0	CO	~50	10 min	800 °C	0	aire	< 1 %	10 min	Beige	0,5736	20
4-17	969MPI	600 °C	0	H ₂ O N ₂	~40	15 min	800 °C	0	CO	~25	10 min	Beige	0,6511	25
4-18	969MS	300 °C	0	H ₂ O N ₂	5	15 min	800 °C	0	aire	< 1 %	15 min	Amarillo- Café claro	0,6201	30
4-19	969MS	400 °C	0	H ₂ O N ₂	5	18 min	800 °C	0	aire	< 1 %	20 min	Amarillo- Café claro	0,6893	38

4-20	969MS	500 °C	0	H ₂ O N ₂	5	15 min	800 °C	0	aire	< 1 %	18 min	Amarillo- Café claro	0,6978	33
4-21	969MS	600 °C	0	H ₂ O N ₂	5	19 min	800 °C	0	aire	< 1 %	15 min	Amarillo- Café claro	0,7185	34
4-22	969MS	700 °C	0	H ₂ O N ₂	5	19 min	800 °C	0	aire	< 1 %	15 min	Amarillo- Café claro	0,6845	34
4-23	969MS	800 °C	0	H ₂ O N ₂	5	19 min	800 °C	0	aire	< 1 %	18 min	Amarillo- Café claro	0,6245	37

El Control 1 muestra los resultados de una típica activación de laboratorio de 1-etapa, en el que la temperatura se sometía a una rampa ascendente hasta 800°C a 60°C/hora, mientras que el catalizador se fluidizaba en aire seco. La profundidad del lecho era sólo de aproximadamente 2,5 pulgadas (6,4 cm) en esta prueba, lo que ayudaba a la estabilización. El tiempo total de activación (tiempo de ciclo) era más bien largo, pero la estabilización era alta, debido principalmente al pequeño lecho de catalizador. Lamentablemente, esta secuencia exacta no es suficientemente eficaz para su uso a gran escala debido a la limitada profundidad del lecho.

El Control 2 muestra los resultados obtenidos cuando el mismo catalizador era simplemente goteado en un tubo caliente a 800°C, mientras está en aire seco. El catalizador se dejó, a continuación, fluidizar a 800°C durante otros 15 minutos antes de ser descargado del aparato activador. Esto reduce enormemente el tiempo de ciclo, pero este tratamiento severo destruía también el catalizador, que se indicaba por un color verde, la mala estabilización del Cr(6+), y por ensayos de actividad en el polímero (Tabla 2) lo cual indicaba la pérdida completa de actividad.

El Control 3, muestra una activación comercial típica en la que la profundidad del lecho era más de 7 pies (2,1 metros). Aunque la velocidad del aire era superior en esta serie que en las otras, la estabilización seguía siendo todavía bastante baja debido a la gran cantidad de catalizador utilizado (750 libras o 340 Kg). Esta gran parte de catalizador liberaba una considerable humedad, que perjudicaba la estabilización. La estabilización era baja a pesar del sumamente largo tiempo de ciclo de 36 horas.

Las muestras 4-1 a 4-23 en la Tabla 1 muestran otras secuencias que usan escenarios de activación que son adaptables a la activación continua, o a la activación por lotes a gran escala, mientras que muestra un considerable aumento en eficiencia y en estabilización a Cr(6+). Los parámetros de los estudios se listan en la Tabla 1 para los siguientes ejemplos.

Ejemplo 4A

Para las muestras 4-1 a 4-7, el catalizador se fluidizó en una atmósfera oxidante de aire y se sometió rápidamente a una rampa ascendente hasta una primera temperatura seguida de un primer período de espera. El catalizador se sometió después a una rampa ascendente en una atmósfera de aire hasta una segunda temperatura que era mayor que la primera temperatura y, después se mantuvo durante un segundo período de espera. Incluso a tiempos totales de ciclo menores que 60 minutos la cantidad de Cr(6+) recuperado era mayor que 0,45 % en peso.

Ejemplo 4B

Para las muestras 4-8 a 4-14, el catalizador se fluidizó en una atmósfera inerte de nitrógeno y se sometió rápidamente a una rampa ascendente hasta una primera temperatura, seguida de un primer período de espera. El catalizador se sometió después a una rampa ascendente en una atmósfera de aire hasta una segunda temperatura que era mayor que o igual que la primera temperatura y después se mantuvo durante un segundo período de espera. Incluso a tiempos totales de ciclo menores de 20 minutos la cantidad de Cr(6+) recuperado era comercialmente aceptable.

Ejemplo 4C

En las muestras 4-15 a 4-16, el catalizador se fluidizó en una atmósfera reductora de monóxido de carbono y se sometió rápidamente a una rampa ascendente hasta una primera temperatura seguida de un primer período de espera. El catalizador se sometió después a una rampa ascendente en una atmósfera de aire hasta una segunda temperatura que era mayor que o igual que la primera temperatura y se mantuvo después durante un segundo período de espera. Incluso en tiempos totales de ciclo de aproximadamente 20 minutos la cantidad de Cr(6+) recuperado era comercialmente aceptable.

Ejemplo 4D

En la muestra 4-17, el catalizador se fluidizó en una atmósfera oxidante de aire del ambiente y se sometió rápidamente a una rampa ascendente hasta una primera temperatura seguido de un primer período de espera. El catalizador se sometió entonces a una rampa ascendente en una atmósfera de aire hasta una segunda temperatura que era mayor que o igual que la primera temperatura y después se mantuvo durante un segundo período de espera. El catalizador se sometió después a una atmósfera reductora de CO durante unos 15 minutos adicionales. Incluso a tiempos totales de ciclo de aproximadamente 25 minutos la cantidad de Cr(6+) recuperado era comercialmente aceptable.

Ejemplo 4E

En las muestras 4-18 a 4-23, el catalizador se añadió instantáneamente a un activador precalentado en una atmósfera oxidante, reductora o inerte, y se mantuvo en espera durante un primer período de tiempo. El catalizador se sometió, entonces, a una rampa ascendente hasta una segunda temperatura mayor que la primera temperatura en una atmósfera de aire y se mantuvo en espera durante un segundo período de tiempo. La estabilización a Cr(6+) era comercialmente aceptable.

Las reacciones de polimerización se realizaron utilizando el catalizador activado recuperado de los ejemplos y el polímero resultante se ensayó para varias características. El Índice de Fluidéz (MI, g/10 min) se determinó de

conformidad con la condición F de la ASTM D1238 a 190°C con un peso de 2.160 gramos. El Índice de fluidez para alta carga (HLMI, g/10 min) se determinó de conformidad con la condición E de la ASTM D1238 a 190°C con un peso de 21.600 gramos.

5 Las caracterizaciones reológicas de la fusión se realizaron de la forma siguiente. En un reómetro ARES de Rheometrics Scientific, Inc. se realizaron medidas de cizalla oscilatorias de pequeña-deformación (10 %) usando la geometría de placas paralelas. Todos los ensayos reológicos se realizaron a 190°C. Los datos de la viscosidad compleja $|\eta^*|$ frente a la frecuencia (ω) se adaptaron entonces a la curva usando el modelo empírico modificado de los tres parámetros de Carreau-Yasuda (CY) para obtener la viscosidad de cizalla cero - η_0 , tiempo de relajación viscosa característica - τ_η , y el parámetro de amplitud - a. El modelo empírico simplificado de Yasuda-Carreau (CY) es el siguiente.

10
$$|\eta^*(\omega)| = \frac{\eta_0}{[1 + (\tau_\eta \omega)^a]^{(1-n)/a}}$$

en el que:

$|\eta^*|$ = magnitud de la viscosidad de cizalla compleja;

η_0 = viscosidad de cizalla cero

τ_η = tiempo de relajación viscosa

15 a = parámetro de "amplitud"

n = fija la pendiente final de la ley exponencial, fijada en 2/11; y

ω = frecuencia angular de deformación de cizallamiento oscilatorio.

20 Detalles de la importancia y la interpretación del modelo de CY y de los parámetros derivados pueden encontrarse en: C. A. Hieber y H. H. Chiang, *Rheol. Acta*, 28, 321 (1989); C.A. Hieber y H.H. Chiang, *Polym. Eng. Sci.*, 32, 931 (1992); y R. B. Bird, R. C. Armstrong y O. Hasseger, *Dynamics of Polymeric Liquids, Volumen 1, Fluid Mechanics*, 2ª Edición, John Wiley & Sons (1987). En la Tabla 2, la viscosidad de cizalla cero se informa como Eta 0, al tiempo de relajación viscosa como Tau eta y el parámetro de amplitud como "a".

25 La Tabla 2 muestra los resultados de las pruebas de polimerización con estos catalizadores. El Índice de fluidez y el HLMI se presentan en gramos/10 minutos. La cantidad de resina de polietileno recuperado se lista en gramos bajo el título "PE g". La productividad se conoce como "Prod." en la tabla y se determina dividiendo los gramos de resina producidos entre los gramos de catalizador utilizados para la prueba de polimerización. La actividad se determinó calculando la productividad por hora (gramos de resina/gramos de catalizador/hora). La cantidad de catalizador cargado al reactor está identificaba como "Carga de cat." y se da en gramos.

30 Puede observarse que a pesar del ritmo más rápido de activación, los catalizadores inventivos muestran una actividad equivalente o mejorada sobre los catalizadores de control, al tiempo que proporcionan un mayor de índice de fluidez Potencial.

Tabla 2

35 La discusión de una referencia en este documento no es un reconocimiento de que sea técnica anterior a la presente invención, especialmente cualquier referencia que pueda tener una fecha de publicación posterior a la fecha de prioridad de esta solicitud. Si las enseñanzas o los términos de referencia son incompatibles con los de la presente invención tendrá preferencia la información incluida en la memoria descriptiva de la presente invención.

Tabla 2: Pruebas de polimerización

Ejemplo n°	Carga de Cat.	PE g	Tiempo de la prueba	Prod. (g/g)	Actividad (g/g-h)	Índice de Fluidez	HLMI	HLMI/MI	Eta_0 (η_0)	Tau_eta (τ_η)	"a"
Control 1	0,1451	260	70	1793	1537	0,20	16,1	78,6			
Control	0,0926	60	49	49							

ES 2 395 110 T3

2											
Control 3	0,091	330	95	3626	2290	0,16	14,4	90,5	3,75E+5	1,23	0,18 37
4-7	0,1937	301	57	1554	1636	0,57	36,8	64,5	9,89E+04	0,19	0,18 60
4-14	0,1119	224,2	50	2004	2404	0,25	18,7	74,0			
4-16	0,1444	249	68,9	1724	1502	0,41	27,1	66,1	1,64E+05	0,31	0,17 93
4-17	0,1417	262	60	1849	1849	0,14	12,9	89,7	3,72E+05	0,96	0,18 34

El uso del término "opcionalmente" con respecto a cualquier elemento de una reivindicación pretende querer decir que el elemento del tema es requerido, o alternativamente no es requerido. Quiere esto decir que ambas alternativas están dentro del alcance de las reivindicaciones..

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de activación de un catalizador que consiste en someter un catalizador de cromo a una primera etapa que comprende un primer tiempo de rampa ascendente hasta una primera temperatura deseada mayor que 400°C y menor que 600°C, que mantiene la primera temperatura durante un primer período de espera de 30 minutos a 8 horas, sometiendo el catalizador a al menos una segunda etapa que comprende un segundo tiempo de rampa ascendente hasta una segunda temperatura deseada de 700°C a 870°C, y que mantiene la segunda temperatura durante un segundo período de espera de 30 minutos hasta 8 horas, en el que la segunda temperatura es mayor que la primera temperatura, un ciclo total de activación comprende menos de 20 horas, y el catalizador activado comprende más que o igual que un 40 % de conversión a cromo (6+) en el que el tiempo de cualquier rampa ascendente comprende independientemente un intervalo de 0 a 3 horas, en el que el catalizador es activado usando un lecho fluidizado, y en el que la primera etapa se lleva a cabo en una atmósfera inerte, oxidante o reductora y la segunda etapa en una atmósfera oxidante, y en el que el tanto por ciento de agua en la atmósfera, incluida la humedad liberada por el catalizador, es menor que aproximadamente 70 % durante la primera etapa del procedimiento de activación, en el que la cantidad de agua en la atmósfera durante el período de espera de la última etapa realizada del procedimiento es menor que 1.000 ppm.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, que comprende además introducir al menos una primera atmósfera durante la primera etapa e introducir al menos una segunda atmósfera durante la segunda etapa, en el que cualquier atmósfera se introduce independientemente durante el tiempo de rampa ascendente, durante el tiempo de espera o durante ambos, tiempo de rampa ascendente y tiempo de espera.
3. El procedimiento de la reivindicación 2, en el que la primera atmósfera comprende, independientemente, compuestos reductores, compuestos oxidantes o atmósfera inerte, con la condición de que la última etapa realizada del procedimiento de activación comprende una atmósfera oxidante.
4. El procedimiento de la reivindicación 3, en el que los compuestos oxidantes comprenden aire del ambiente, aire anhidro, óxido nitroso, dióxido de nitrógeno, óxido nítrico, compuestos haluros que contienen oxígeno, o cualquier combinación de los mismos; los compuestos reductores comprenden monóxido de carbono, hidrógeno, materiales que se descomponen en monóxido de carbono, carbono e hidrógeno, o cualquier combinación de los mismos; y la atmósfera inerte comprende dióxido de carbono, helio, argón, nitrógeno, o cualquier combinación de los mismos.
5. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el procedimiento de activación funciona en un modo por lotes o en un modo continuo.
6. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el tiempo de cualquier rampa ascendente es instantáneo.
7. El procedimiento de la reivindicación 2, en el que la primera atmósfera comprende aire del ambiente, la primera rampa ascendente es menor que 3 horas, la primera temperatura es menor que 600°C, el primer período de espera es menor que 3 horas, la segunda atmósfera comprende aire del ambiente, la segunda temperatura es de 700°C a 870°C, el segundo tiempo de rampa ascendente es mayor que el primer tiempo de rampa ascendente, y el segundo tiempo de espera es menor que 6 horas.
8. El procedimiento de la reivindicación 2, en el que la primera atmósfera es nitrógeno o monóxido de carbono, la primera temperatura es de 400°C a 600°C, el primer tiempo de rampa ascendente es de 0 horas a 1 hora, el primer período de espera es de 1 hora a 5 horas, la segunda atmósfera es oxidante, la segunda temperatura es 750°C a 870°C, el segundo tiempo de rampa ascendente es de 0 horas a 1 hora, y el segundo período de espera es de aproximadamente de 1 hora a 5 horas, en el que la segunda atmósfera es aire del ambiente introducido durante el segundo período de espera.
9. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la profundidad del lecho del catalizador oscila de 0,6 a 2,4 metros.
10. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la primera y segunda etapas se llevan a cabo en una atmósfera oxidante



