

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 537 339**

51 Int. Cl.:

C08F 10/02 (2006.01)

C08F 2/42 (2006.01)

C08F 2/34 (2006.01)

C08F 210/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.12.2005 E 09180484 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.03.2015 EP 2174961**

54 Título: **Proceso para realizar la transición entre catalizadores basados en Ziegler-Natta y catalizadores basados en cromo**

30 Prioridad:

21.12.2004 US 637829 P

20.12.2005 US 312272

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

05.06.2015

73 Titular/es:

UNIVATION TECHNOLOGIES, LLC (100.0%)

5555 SAN FELIPE SUITE 1950

HOUSTON TX 77056-2736, US

72 Inventor/es:

GOODE, MARK;

CANN, KEVIN;

HUSSEIN, DAVID;

SANTANA, ROBERT;

SCHUTZ, DAVID y

AGAPIOU, AGAPIOS

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 537 339 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

Proceso para realizar la transición entre catalizadores basados en Ziegler-Natta y catalizadores basados en cromo

5 CAMPO TÉCNICO

Las realizaciones de la presente invención se refieren a procesos para realizar la transición entre sistemas catalíticos de polimerización que incluyen procesos para realizar la transición entre reacciones de polimerización de olefinas que utilizan sistemas catalíticos Ziegler-Natta y sistemas catalíticos basados en cromo.

10 ANTECEDENTES

Durante la producción de polímeros olefínicos en un reactor comercial, a menudo es necesario realizar una transición desde un tipo de sistema catalizador que produce polímeros que tienen ciertas características y propiedades a otro sistema catalizador capaz de producir polímeros con atributos químicos y/o físicos diferentes. Las transiciones entre sistemas catalíticos Ziegler-Natta similares u otros sistemas compatibles son relativamente fáciles. No obstante, en los casos en que los sistemas catalíticos son incompatibles, el proceso de transición es usualmente complicado. Por ejemplo, cuando es necesario realizar una transición entre sistemas catalíticos Ziegler-Natta tradicionales y sistemas basados en cromo, se formarán aglomerados de resina de peso molecular alto. Estos aglomerados pueden formar geles en films producidos con la resina resultante, haciendo inaceptable el producto final. Por consiguiente, es deseable evitar la presencia de sistemas catalíticos Ziegler-Natta activos cuando se utilizan catalizadores basados en cromo. Tales sistemas catalíticos Ziegler-Natta pueden comprender un compuesto de metal de transición y un cocatalizador, que es a menudo un compuesto de tri-alkil-aluminio.

25 Tiempo atrás, se realizaba una transición eficaz entre sistemas catalíticos Ziegler-Natta que contienen cocatalizadores tales como compuestos de tri-alkil-aluminio y sistemas catalíticos basados en cromo deteniendo primeramente el primer proceso de polimerización catalizado con utilización de diversos métodos conocidos la técnica. El reactor se vaciaba luego, se recargaba y se introducía en el reactor un segundo sistema catalizador. Tales transiciones de catalizador, sin embargo, consumen mucho tiempo y resultan costosas debido a la necesidad de parar el reactor durante un periodo de tiempo prolongado.

35 Sería sumamente beneficioso, por tanto, emplear un proceso para realizar la transición entre catalizadores incompatibles sin necesidad de parar la reacción de polimerización, vaciar el reactor y reiniciar luego el mismo con un sistema catalizador diferente. Sería deseable también emplear un proceso de transición que reduce la cantidad de material de calidad deficiente producido durante la transición, reduce el tiempo para la transacción, aumenta la robustez y estabilidad del proceso de transición y evita la necesidad de abrir el reactor para cargar el lecho de siembra.

40 SUMARIO

La invención proporciona un método de realización de la transición desde un primer catalizador a un segundo catalizador en un reactor de polimerización de olefinas, que comprende: añadir un agente adyuvante de la transición (TAA) y añadir un agente adsorbente del cocatalizador (CAA), en donde el TAA se selecciona de uno de aminas alcoxiladas, aminas alcoxiladas, o combinaciones de las mismas, en donde el primer catalizador comprende al menos un catalizador Ziegler-Natta que comprende dicho catalizador, un cocatalizador y opcionalmente un soporte, y dicho segundo catalizador comprende al menos un catalizador basado en cromo.

DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

50 Para una comprensión más completa de la presente invención, se hace ahora referencia a las descripciones siguientes tomadas en asociación con los dibujos que se adjuntan. El sistema catalizador Ziegler-Natta puede ilustrarse por el sistema catalizador magnesio/titanio descrito en US 4.302.565 y US 4.460.755, y el procedimiento de pre-activación que utiliza una mezcla de compuestos organometálicos como se describe en US 6.187.666. Los catalizadores así preparados son típicamente polvos secos que fluyen libremente. Otro sistema catalizador Ziegler-Natta es uno en el que el precursor se forma por secado por pulverización y se utiliza en forma de papilla. Un catalizador de este tipo contiene por ejemplo titanio, magnesio, y un donante de electrones, y opcionalmente, un haluro de aluminio. El catalizador se introduce luego en un medio hidrocarbonado tal como aceite mineral para proporcionar la forma de papilla. Un catalizador de papilla secado por pulverización de este tipo se describe en US 4.293.673 y US 5.290.745.

60 FIG. 1 es un gráfico de la absorción de etileno para polimerizaciones por lotes de laboratorio en papilla de hexano que utiliza un catalizador Ziegler-Natta en papilla, secado por pulverización, a una temperatura de reacción de 85 °C, una presión parcial de etileno de 100 psi (689 kPa) y una ratio molar de cocatalizador trietil-aluminio (TEAL) a titanio 40:1. El caso de referencia corresponde a 30 minutos de polimerización. En el segundo caso, la alimentación de

etileno se interrumpió y el etileno se retiró por un venteo de la vasija de reacción después de 18 minutos para detener la polimerización, y después de 4 minutos se restablecieron la alimentación y la concentración de etileno. La polimerización continuó aproximadamente al mismo ritmo después de restablecer el etileno como antes del venteo de la vasija.

5
 10
 15
 20

FIG. 2 es un gráfico de la absorción de etileno para una polimerización por lotes de laboratorio en papilla de hexano utilizando un catalizador Ziegler-Natta en papilla secado por pulverización a una temperatura de reacción de 85 °C, presión parcial de etileno 100 psi (689 kPa) y una ratio molar de cocatalizador TEAL a titanio para 3 casos, que demuestran el efecto de la adición de sílice deshidratada Grace Davison 955 a 200° o 600 °C. La sílice deshidratada a 200 °C se añadió en exceso, mayor que la requerida estequiométricamente para reaccionar con la totalidad del TEAL, y la sílice deshidratada a 600°C se añadió estequiométricamente al TEAL a una ratio de 0,6 mmoles TEAL/g sílice. En el primer caso, la adición de sílice 955 (deshidratada a 200°C) al reactor de polimerización después de la introducción del catalizador y el cocatalizador TEAL, pero antes de la introducción de etileno no daba como resultado polimerización alguna. En los casos segundo y tercero, la reacción de polimerización en curso se interrumpió después de 14 minutos por parada de la alimentación de etileno y retirada del etileno por venteo de la vasija de polimerización. Se introdujo la sílice deshidratada a 200 °C o la sílice deshidratada a 600 °C. Esto fue seguido por la reintroducción de etileno 5 minutos más tarde. En los 2 últimos casos, la reacción de polimerización volvió a su nivel original, lo que demuestra que el catalizador Ziegler-Natta en papilla secado por pulverización, después de su activación plena, no pierde productividad cuando el cocatalizador libre se retira por reacción con la sílice deshidratada a 200° o 600 °C. La sílice deshidratada a 200 °C o 600 °C se designan en adelante como sílice 200 °C y sílice 600 °C respectivamente, indicando sus temperaturas de deshidratación.

25
 30

FIG. 3 es un gráfico de la absorción de etileno para una polimerización por lotes de laboratorio en papilla de hexano utilizando un catalizador Ziegler-Natta particulado y alimentado en seco a una temperatura de reacción de 85 °C, presión parcial de etileno 100 psi (689 kPa) y una ratio molar de cocatalizador TEAL a titanio 40:1 para un primer caso de referencia de 30 minutos de polimerización, y un segundo caso de referencia en el cual la alimentación de etileno se interrumpió y el etileno se retiró por un venteo de la vasija de reacción después de 16 minutos para parar la polimerización y en el cual después de 5 minutos adicionales la alimentación y la concentración de etileno se restablecieron. La polimerización continuó aproximadamente al mismo ritmo después de restablecer el etileno como antes del venteo de la vasija.

35
 40

FIG. 4 es un gráfico de la absorción de etileno para una polimerización por lotes de laboratorio en papilla de hexano utilizando un catalizador Ziegler-Natta particulado y alimentado en seco a una temperatura de reacción de 85 °C, 100 psi (689 kPa) de etileno y una ratio molar de TEAL a titanio 40:1 para 2 casos, que demuestra el efecto de la adición de sílice Grace Davison 955 deshidratada a 200° o 600 °C. La sílice 200 °C se añadió en exceso, mayor que el requerido estequiométricamente para reaccionar con la totalidad del TEAL y la sílice 600 °C se añadió estequiométricamente al TEAL en una ratio TEAL/g sílice 0,6 milimolar. En ambos casos, la reacción de polimerización en curso se interrumpió por parada de la alimentación de etileno y retirada del etileno de la vasija de polimerización por venteo después de 14 a 15 minutos. La sílice deshidratada a 200° C se introdujo en un caso, y en el otro caso se introdujo sílice deshidratada a 600 °C. Esto fue seguido en ambos casos por la reintroducción de etileno 5 minutos más tarde. En ambos casos la reacción de polimerización recuperó su nivel original, lo que demuestra que el catalizador Ziegler-Natta particulado y alimentado en seco después de activación plena no pierde productividad cuando el cocatalizador libre se retira por reacción con sílice deshidratada a 200° o 600 °C.

45
 50
 55

FIG. 5 es una gráfica de la absorción de etileno para una polimerización por lotes de laboratorio en papilla de hexano utilizando un catalizador Ziegler-Natta particulado y alimentado en seco a una temperatura de reacción de 85 °C, 100 psi (689 kPa) de etileno y una ratio molar de cocatalizador TEAL a titanio 44:1 para 4 casos, que demuestran el efecto de la adición de diversas concentraciones de Atmer™ AS-990, un compuesto de estearil-amina etoxilada disponible de Ciba Specialty Chemicals. Se incluye un caso de referencia que no utilizó cantidad alguna de AS-990. En todos los casos, la reacción de polimerización en curso se interrumpió por parada de la alimentación de etileno y retirada del etileno de la vasija de polimerización por venteo, antes de reintroducción del etileno 5 minutos más tarde. La polimerización se recuperó por completo en el caso de referencia sin la adición de AS-990, así como para el caso en el que se introdujo AS-990 a una concentración de ratio molar 0,12 AS-990/TEAL. El uso de AS-990 a concentraciones de ratio molar 0,5 y 1,0 AS-990/TEAL impedía la polimerización continuada cuando se introdujo el etileno. El AS-990 puede desactivar el sistema catalizador Ziegler-Natta a niveles de ratio molar 0,5 AS-990/TEAL y superiores por reacción con el cocatalizador y luego también con el catalizador propiamente dicho, desactivándolo permanentemente.

60

FIG. 6 muestra la adsorción de trietil-aluminio, que existe como un dímero en estado puro o en solución alifática, sobre una sílice deshidratada, donde se cree que el dímero se rompe y existe como una especie monómera después de haber reaccionado con los Grupos silanol en la superficie de la sílice. El tetrahidrofurano (THF) es un éter cíclico que es un componente de los sistemas catalíticos Ziegler-Natta en papilla secos y secados por pulverización como se describe en US 4460755, US 5290745 and US 4293673. THF inhibe la polimerización del catalizador basado en cromo después de la transición de catalizador Ziegler-Natta a catalizador de cromo. FIG. 6

muestra que THF se compleja con y rompe el dímero de TEAL, y que el complejo puede adsorberse luego sobre la sílice. La tabla incluida en FIG. 6 demuestra que hasta 15 al 16% de TEAL puede adsorberse sobre sílice deshidratada a 600 °C, y puede adsorberse 17% en peso sobre sílice deshidratada a 200 °C (con indiferencia de si el TEAL se añade a ritmo rápido o lento). Esto era sorprendente dada la diferencia significativa en contenido de silanol en función de la temperatura de deshidratación de la sílice, como es conocido la técnica. Sin ligarse a la teoría, se especulaba que algo del TEAL adsorbido en la sílice 600 °C no se fijaba a silanol, sino que más bien se unía como una capa secundaria o terciaria sobre el TEAL anclado químicamente, quizás de nuevo como dímero. Un ejemplo que hace al caso era el TEAL Davison 955-600 °C sobre sílice (TOS), que era la sílice 955 deshidratada a 600 °C y sometida a reacción previa con TEAL a una carga nominal de 5,8% en peso. Esta era aproximadamente la cantidad de TEAL requerida estequiométricamente para unirse con la concentración de silanol de una sílice deshidratada a 600 °C. Sin embargo, el 5,8% en peso de TOS adsorbía una cantidad adicional de 0,81 mmol de TEAL por gramo de sílice cuando se encontraba en papilla de hexano. Cuando en hexano se reemplazó con THF para formar la papilla, la cantidad de aluminio adsorbido sobre la sílice 600 °C disminuía desde el intervalo de 1,30-1,39 mmol Al/g a 0,75 mmol Al/g, correspondiente a una carga de 8,6% en peso TEAL sobre la sílice, lo que demuestra que puede adsorberse TEAL adicional sobre 5,8% en peso de T o S en presencia de un exceso de THF.

La Figura 7 muestra la eficacia de Atmer™-163, una amina C13-C15 etoxilada disponible de Ciba Specialty Chemicals, en la terminación de un catalizador Ziegler-Natta en papilla secado por pulverización en curso en una reacción de polimerización de etileno en papilla de laboratorio, en donde la polimerización se dejó progresar durante 20 minutos y se introdujeron diversas cantidades de Atmer-163 sobre una base molar ajustada en ratio a la cantidad de TEAL en el reactor. La reacción de polimerización se paró a una ratio molar de Atmer163 a TEAL de 0,5.

La Figura 8 es un gráfico de la absorción de etileno para una polimerización por lotes de laboratorio en papilla de hexano utilizando un catalizador Ziegler-Natta particulado y alimentado en seco a una temperatura de reacción de 85 °C, presión parcial de etileno 100 psi (689 kPa) y una ratio molar de TEAL a titanio 40:1 para 4 casos. Dichos casos demuestran la eficacia de la adición de diversas concentraciones de ácido oleico para la terminación de una reacción de polimerización interrumpida. Se incluye un caso de referencia que no utilizó cantidad alguna de ácido oleico. La reacción de polimerización en curso se interrumpió por detención de la alimentación de etileno y retirada del etileno de la vasija de polimerización por venteo. Se reintrodujo el etileno 5 minutos más tarde. La polimerización se recuperó por completo para el caso de referencia, en el que no se añadió cantidad alguna de ácido oleico. La polimerización se recuperó esencialmente para el caso en el que se añadió ácido oleico a una ratio molar 0,25:1 con relación a la cantidad de TEAL presente. Una concentración de ratio molar 0,5 ácido oleico a TEAL dio como resultado un 50% de pérdida en la actividad de polimerización del catalizador en los primeros pocos minutos, que disminuyó ulteriormente a lo largo el tiempo. El uso de una ratio molar 0,75 ácido oleico a TEAL dio como resultado la pérdida completa de la reactividad de polimerización del catalizador.

La Figura 9 muestra que el tratamiento de la sílice puede afectar al voltaje estático del reactor y la respuesta de los termopares de piel de la pared del reactor durante la transición del catalizador Ziegler-Natta al catalizador basado en cromo en un sistema de reacción de polimerización en lecho fluidizado y fase gaseosa. Se examinaron los efectos de la sílice Davison Grace 955 deshidratada a 200 °C, 600 °C y 600 °C con tratamiento de trietilaluminio a una concentración de 5,8% en peso. Los resultados se discuten adicionalmente en la sección de ejemplos. El trietilaluminio (TEAL) sobre sílice 600 °C atenúa en gran parte la actividad de voltaje estático medida en el lecho. La magnitud de las desviaciones de los termopares de piel de la temperatura de la mayor parte del lecho fluido se reducía también con el TEAL sobre sílice 600 °C. La Figura 9 demuestra además que la adición de AS-990 puede reducir la cantidad neta de voltaje estático en el lecho fluido hasta la neutralidad, y puede reducir también la magnitud de la variación de voltaje estático, tanto positivo como negativo. AS-990 causaba también las bandas frías de los termopares de piel de la pared, refiriéndose el término a la depresión con relación a la temperatura media del lecho, para retornar a los valores normales o cuasi--normales que existían antes de la transición simulada y en particular a los niveles muy reducidos con relación a los inducidos por la adición de las sílices.

Las Figuras 10 a 13 muestran las respuestas registradas de la sonda de voltaje estático del reactor y de los termopares de piel de la pared del reactor para transiciones en escala piloto no optimizadas de catalizadores Ziegler-Natta a catalizadores basados en cromo utilizando métodos y procedimientos expuestos brevemente aquí y con mayor detalle en la sección de ejemplos. La adición de monóxido de carbono al catalizador Ziegler-Natta al comienzo de la transición representada en la Figura 10 era un método particularmente útil para mejorar las respuestas deletéreas de carga estática y de los termopares de piel durante la adición de sílice subsiguiente. La Figura 11 demuestra la utilidad de AS-990 en la mitigación de la carga estática y las bandas frías de los termopares de piel. La Figura 12 demuestra el uso de TEAL sobre sílice como adsorbente del cocatalizador. La Figura 13 muestra una transición que utiliza AS-990 y no sílice como el adsorbente del cocatalizador.

La Figura A demuestra el efecto de ácido oleico y trietil-aluminio sobre un catalizador basado en éster de cromo, con niveles variables de ácido oleico.

DESCRIPCIÓN

Las realizaciones de la presente invención se refieren a procesos para efectuar la transición entre catalizadores y/o sistemas catalíticos para convertir un reactor de la producción de un tipo de producto a otro, con tiempo de parada mínimo, con inclusión de la transición entre catalizadores Ziegler-Natta y catalizadores basados en cromo. Los términos catalizadores y sistemas catalíticos se utilizarán de modo intercambiable en esta memoria. Generalmente, los sistemas catalíticos incluirán el catalizador propiamente dicho, un cocatalizador opcional y/o un soporte opcional.

Los procesos de la presente invención son uno de procesos de polimerización en fase gaseosa, de solución, de papilla o de lodo, con inclusión del proceso de polimerización en fase gaseosa en un reactor de lecho fluidizado.

En un proceso de polimerización en lecho fluidizado de fase gaseosa continuo típico para la producción de un polímero a partir de monómeros, una corriente gaseosa que comprende monómero se hace pasar a través de un reactor de lecho fluidizado en presencia de un catalizador en condiciones de reacción. Un producto polímero se retira del reactor de lecho fluidizado. Se retira también del reactor una corriente de gas de ciclo, que se hace circular continuamente y usualmente se enfría. La corriente de gas de ciclo se devuelve al reactor junto con monómero adicional suficiente para reemplazar el monómero consumido en el proceso de polimerización. Para descripción detallada de procesos de polimerización en lecho fluidizado y fase gaseosa, véanse las Patentes U.S. Núms. 4.543.399; 4.588.790; 5.028.670; 5.352.769 y 5.405.922.

Para que un catalizador dado dé lugar a un producto dado de una densidad e índice de fusión determinados, que generalmente dependen del grado de bondad con el que un catalizador incorpora monómero, tiene que estar presente en el reactor cierta composición de gas.

Generalmente, el gas contiene al menos una alfa-olefina que tiene de 2 a 20 átomos de carbono o 2-15 átomos de carbono por ejemplo etileno, propileno, buteno-1, penteno-1, 4-metilpenteno-1, hexeno-1, octeno-1, deceno-1, y olefinas cíclicas tales como estireno. Otros monómeros puede incluir monómeros polares vinilo, dieno, norborneno, acetileno y aldehído. Otras realizaciones de la presente invención incluyen la composición de gas que contiene etileno y al menos una alfa-olefina que tiene 3 a 15 átomos de carbono, con inclusión de buteno-1, hexeno-1 u octeno-1.

Típicamente, la composición de gas contiene también una cantidad de hidrógeno para controlar el índice de fusión del polímero a producir. En circunstancias típicas, el gas contiene también una cantidad de un componente que aumenta el punto de rocío (conocido como Agente de Condensación Inducida (ICA)) o componentes, estando constituido el resto de la composición de gas por componentes inertes no condensables, por ejemplo, nitrógeno.

Dependiendo del segundo catalizador a introducir en el reactor durante una transición, las concentraciones de gas de los diversos componentes de la composición de gas pueden alterarse durante el curso de la transición, por ejemplo, las concentraciones de comonómero e hidrógeno gaseosos pueden aumentarse o disminuirse.

La transición entre catalizadores puede dar como resultado cantidades de polímeros de calidad inferior. Por ejemplo, trazas residuales de catalizadores Ziegler-Natta en un sistema basado en cromo pueden dar como resultado geles de polímero de alto peso molecular que afectan desfavorablemente al aspecto de los films producidos con el polímero. Adicionalmente, la transición puede dar también como resultado la producción de niveles altos de pequeñas partículas de polímero menores que 10 μm a las que se hace referencia como "finos". Los finos pueden inducir problemas de operatividad en el reactor que conducen al ensuciamiento de porciones del sistema de polimerización o incidentes de descolgamiento, por los cuales una masa de polímero se agrega, se recalienta, funde y se condensa a lo largo de la pared del reactor formando una masa que tiene una apariencia relativamente plana.

Los procesos de realizaciones de la invención son aplicables en general a la transición desde un sistema catalizador basado en Ziegler-Natta a un sistema catalizador basado en cromo. Conforme a tales realizaciones, en una operación de estado estacionario con un catalizador Ziegler-Natta, la primera reacción de polimerización se para interrumpiendo primeramente la introducción del catalizador Ziegler-Natta en el reactor, seguido por introducción y dispersión de al menos un material adsorbente del cocatalizador. Materiales adsorbentes del cocatalizador pueden comprender óxidos inorgánicos similares a los utilizados como soportes del catalizador, pero que se diferencian de tales soportes del catalizador encontrados en los reactores en que los metales de transición utilizados en la preparación del catalizador estarán sustancialmente ausentes de tales agentes adsorbentes del cocatalizador. Por sustancialmente ausentes se entiende que contienen menos de 5%, o menos de 3%, o menos de 1%, o menos de 0,5%, o menos de 0,01%, o cero, o nada añadido intencionadamente, basado en el peso total del agente adsorbente del cocatalizador de óxido inorgánico. Se incluye sílice deshidratada, que puede añadirse en el intervalo de 100 a 10.000 ppm en peso basado en resina al reactor de lecho fluido, o 500 a 4000 ppm en peso basado en resina. Otros ejemplos no limitantes de óxidos inorgánicos incluyen alúmina y compuestos mixtos de alúmina y sílice.

En una realización, la reacción de polimerización se conduce por el paso esencialmente continuo de gases de monómero a través de la zona de polimerización de un reactor de lecho fluidizado en fase gaseosa que contiene un lecho fluidizado de partículas de polímero.

- 5 En otra realización, se introduce también un agente adyuvante de la transición en el reactor para ayudar a la reducción o eliminación de la acumulación de electricidad estática, gradientes de temperatura, fluctuaciones de altura del lecho, y/u otras inestabilidades que pueden encontrarse cuando se realiza la transición de un sistema catalítico a otro.
- 10 Entre los agentes adyuvantes de la transición (TAA) útiles en la práctica de realizaciones de la invención se encuentran aminas alcoxiladas y amidas alcoxiladas, entre las cuales pueden citarse estearil-amina etoxilada, disponible comercialmente de la Ciba Specialty Chemicals como Atmer® AS-990, sea pura o como un polvo que fluye libremente que contiene sílice. En la práctica de las realizaciones de la invención, el agente adyuvante de la transición puede añadirse al reactor, sea directamente al lecho fluido o a la altura libre por encima del lecho fluido o a la línea de recirculación del gas de ciclo antes o después del compresor o refrigerante del gas de ciclo. La
- 15 secuencia en la que se añade el agente adyuvante de la transición es tal que la misma es eficaz para mejorar la eficiencia del reactor durante y después de la transición. En una realización, el agente adyuvante de la transición se añade antes de detener la alimentación del catalizador Ziegler-Natta, o antes o después de detener o parar la alimentación del cocatalizador. En otra realización, el agente adyuvante de la transición se añade después de detener la alimentación del catalizador y, si no se ha desconectado ya, antes de parar la alimentación del cocatalizador. En otra realización, el agente adyuvante de la transición se añade después de parar el catalizador y después de parar la alimentación del cocatalizador, pero antes de la adición del material adsorbente del cocatalizador. En otra realización, el agente adyuvante de la transición se añade antes o después de la adición de un agente desactivador. En otra realización, el agente adyuvante de la transición se añade simultáneamente con el
- 20 comienzo de o durante la adición del material adsorbente del cocatalizador. En otra realización, el agente adyuvante de la transición se añade después de la adición del material adsorbente del cocatalizador. En otra realización, el agente adyuvante de la transición se añade después del comienzo de la alimentación del catalizador de cromo al reactor. Está dentro del alcance la invención que partes alícuotas múltiples del agente adyuvante de la transición se añaden en momentos diferentes en la secuencia de eventos de la transición, tales como, para propósitos de ilustración: después de la adición del agente desactivador pero antes de la adición del agente adsorbente del cocatalizador para la primera parte alícuota; y luego, para una segunda parte alícuota después de la adición del agente adsorbente del cocatalizador; e incluso, para una tercera parte alícuota, durante la operación precoz del catalizador basado en cromo. Tales partes alícuotas adicionales pueden añadirse según un protocolo predeterminado ° en respuesta a desviaciones atípicas de las medidas de sonda de voltaje estático del reactor o los
- 25 termopares de piel de la pared del reactor. Se pueden añadir partes alícuotas simples o múltiples esencialmente de una vez o añadirse a lo largo de un periodo de tiempo seleccionado a una tasa de alimentación controlada. Los agentes adyuvantes de la transición se pueden añadir como un sólido, líquido, solución o papilla, tal como por ejemplo en aceite mineral, y pueden incluir o no el adyuvante de flujo de sílice recibido contenido en el Atmer AS-990 que fluye libremente. Para una realización en la que el agente adyuvante de la transición es estearil-amina etoxilada, una cantidad típica añadida para ayudar a la transición es de 5 a 2.000 ppm en peso basado en resina, o de 10 a 500 ppm en peso. Está dentro del alcance de las realizaciones de esta invención utilizar mezclas de los agentes adyuvantes de la transición, ejemplos no limitantes de los cuales incluyen mezclas de aminas alcoxiladas y amidas alcoxiladas, y mezclas de aminas alcoxiladas con longitud de ácido graso variable, tales como una mezcla de Atmer AS-990 y Atmer-163, que tienen longitudes de la cadena de ácido graso C-18 y C-13/C-15 respectivamente. En otra realización adicional, algo o la totalidad del agente adyuvante de la transición puede estar preadsorbido, depositado o impregnado sobre el material adsorbente del cocatalizador antes de añadirlo al reactor, o puede premezclarse con y coalimentarse al reactor con el agente adsorbente del cocatalizador. Esto simplifica el procedimiento de transición por reducción del número de pasos y tiene la ventaja adicional de que la electrificación
- 30 estática del material adsorbente del catalizador se reduce notablemente durante la transferencia y la manipulación, reduciendo además notablemente la carga de voltaje estático del lecho y la magnitud de la disminución en los termopares de piel de la pared del reactor a medida que se añade y se hace circular el material adsorbente del cocatalizador en el sistema de polimerización. La cantidad de, por ejemplo, estearilamina etoxilada mezclada o adsorbida en los materiales adsorbentes del cocatalizador puede estar comprendida en el intervalo de 0,05 a 20% en peso, o 0,1 a 5% en peso basada en el peso total de material adsorbente del cocatalizador y TAA. La estearilamina etoxilada AS-990 reacciona con el cocatalizador en el sistema Ziegler-Natta, ejemplos no limitantes del cual incluyen trietil-aluminio (TEAL), trimetil-aluminio (TMA), cloruro de dietilaluminio (DEAC), y triisobutilaluminio (TiBA). Aduetos resultantes de la reacción pueden incluir los siguientes: una estequiometría 1:1 con el aluminio-alquilo ternario con pérdida de 2 Grupos alquilo y unión con cada una de las aminas etoxiladas del AS-990. Alternativamente, en presencia de exceso de AS-990, dos moléculas de AS-990 pueden combinarse con cada aluminio-alquilo para una posible estequiometría 2:1. En presencia de exceso de aluminio-alquilo, la reacción puede favorecer una estequiometría 1:2 con 2 aluminio-alquilos por cada AS-990. Los aductos reales formados pueden depender de las condiciones de mezcla y los gradientes de concentración locales, pero parece ser es necesaria que al menos un mínimo de una ratio molar 1:2 de amina o amida a aluminio-alquilo para hacer el aluminio-alquilo ineficaz para la continuación de la polimerización.
- 35
40
45
50
55
60

- En una realización que utiliza el agente adyuvante de la transición, el agente adyuvante de la transición toma el lugar de y sirve para la función del material adsorbente del cocatalizador en la capacidad de propósito dual. En tal caso, la cantidad de agente adyuvante de la transición se incrementa a una cantidad eficaz suficiente para reaccionar con el cocatalizador, añadiéndose al reactor a una concentración que alcanza una ratio molar 0,1:1 a 10:1 con el metal activo en el cocatalizador, o una ratio molar 0,5:1 a 3:1. Esta realización tiene la ventaja de evitar la electrificación por voltaje estático del lecho y las depresiones de los termopares de piel de la pared del reactor asociadas con el uso de material adsorbente del cocatalizador de sílice. Además, la cantidad de agente adyuvante de la transición de material adsorbente del cocatalizador en capacidad de propósito dual remanente después de la reacción con el cocatalizador Ziegler-Natta o el aducto del mismo con el producto de reacción, se encuentra en una concentración tan baja que no inhibe el catalizador de polimerización basado en cromo subsiguiente, con la advertencia de que la pérdida en reactividad de polimerización inicial del catalizador de cromo es menor que 90%, o menor que 50%, o que 20% o menor que 10%, o cero.
- En otra realización, el agente adyuvante de la transición se utiliza sin un agente desactivador dado que dicho agente puede desactivar por sí mismo al menos parcialmente el catalizador Ziegler-Natta. En otra realización, el agente adyuvante de la transición se utiliza sin agente desactivador y sin material adsorbente del cocatalizador.
- Otro agente adyuvante de la transición es ácido oleico, conocido también como ácido cis-9-octadecenoico, que puede utilizarse además de los agentes de tipo amina o amida, para eliminar por barrido el cocatalizador de la polimerización Ziegler-Natta. Productos posibles de la reacción con aluminio-alquilos se resumen en esta memoria, y se reconoce que pueden formarse compuestos tales como y sin carácter limitante oleato de aluminio y dioleato de aluminio, los cuales pueden tener un efecto mejorador adicional sobre el proceso de polimerización a fin de prevenir la aglomeración de la resina o el descolgamiento de cualquier actividad del catalizador Ziegler-Natta remanente y la polimerización del catalizador de cromo subsiguiente. En una realización, el ácido oleico se utiliza sin un agente desactivador dado que puede desactivar al menos parcialmente por sí mismo el catalizador Ziegler-Natta. En otra dirección, se utiliza ácido oleico sin un material adsorbente del cocatalizador dado que puede adsorber por sí mismo el cocatalizador. En otra realización, el ácido oleico se utiliza sin agente desactivador y sin agente y sin material adsorbente del cocatalizador.
- En otra realización adicional de la invención, puede introducirse en la reacción un agente desactivador junto con el agente adsorbente del cocatalizador. Los agentes de desactivación útiles en la práctica de la invención son compuestos oxigenados que son gaseosos en condiciones normales y compuestos de que contienen hidrógeno, que son líquidos o sólidos en condiciones normales. Los compuestos oxigenados incluyen oxígeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, monóxido de nitrógeno, aire, dióxido de azufre, sulfuro de carbonilo y dióxido de nitrógeno. Los compuestos que contienen hidrógeno activo incluyen agua, alcoholes, fenoles, ácidos carboxílicos, ácidos sulfónicos, aminas primarias tales como etilamina, isopropilamina, ciclohexilamina y anilina, y aminas secundarias tales como dimetilamina, di-n-butilamina, di-bencilamina y piperidina. Se incluye también amoniaco. En una realización, el agente desactivador es monóxido de carbono y se introduce en el reactor a 0,02 hasta 10 ppm en volumen, o 0,1 a 8 ppm en volumen o 0,4 a 5 ppm en volumen, lo que es suficiente para efectuar la desactivación del catalizador sin introducir un gran exceso del agente desactivador que puede tener que eliminarse más tarde del sistema de reacción por venteo y purga.
- En la práctica de la invención, el agente desactivador puede introducirse antes de o esencialmente de modo simultáneo con la parada de la alimentación del catalizador, o inmediatamente después de la parada de la adición del catalizador o cocatalizador, con la ventaja de que la polimerización en curso se termina sin dejar pasar tiempo esperando a que la velocidad de producción de resina disminuya debido al proceso normal del sistema. El agente desactivador puede añadirse continuamente al reactor durante la polimerización Ziegler-Natta antes del comienzo de la transición, dado que algunos o la totalidad de estos agentes tienen la capacidad de mejorar la eficiencia y operatividad del reactor de polimerización cuando se añaden a concentraciones menores que la requerida para efectuar una desactivación completa del catalizador. La concentración del agente desactivador en el gas de ciclo puede aumentarse gradualmente a lo largo del tiempo para ejecutar la muerte o desactivación completa del catalizador, comprendida entre cero y 6 horas, con la ventaja de mejorar la operación del reactor durante y después de la transición. En una realización, el agente desactivador se añade todo de una vez en cantidad suficiente para terminar la polimerización, y cualesquiera cambios subsiguientes en el voltaje estático del reactor o en los termopares de piel de la pared del reactor carecen esencialmente de consecuencia, dado que ha cesado la polimerización. Combinaciones de agentes de desactivación o el uso simultáneo o secuencial de un agente y posteriormente otro se contemplan por esta invención.
- La adición del agente desactivador, como se observa para monóxido de carbono en la transición de sistemas de catalizador Ziegler-Natta a sistemas basados en cromo, tiene la ventaja sorprendente, inesperada e imprevista, de mejorar y aumentar la operación del reactor durante y después de la alimentación del material adsorbente del cocatalizador y después del comienzo de la polimerización con el nuevo catalizador. En ausencia del agente desactivador, la adición del material adsorbente del cocatalizador, por ejemplo sílice deshidratada, suscita una

medida incrementada del voltaje estático del reactor y una disminución en los termopares de piel de la pared del reactor, a la que se hace referencia como formación de bandas frías a medida que polímero particulado es atraído por las paredes del reactor formando capas aislantes. Estas capas aislantes pueden conducir a la formación final de aglomerados de resina fusionados, a los que se hace referencia a menudo como hojas o descolgamiento, formados antes o después de la introducción del catalizador nuevo. Sin quedar ligados por la teoría, las hojas formadas antes de la introducción del catalizador nuevo tienen la causa raíz de su formación en la reactividad residual de polimerización del catalizador Ziegler-Natta aun cuando el material adsorbente del cocatalizador consume el cocatalizador residual en el sistema de polimerización y puede haber sido considerada hasta ahora suficiente para terminar la reactividad del catalizador. Las hojas formadas después de la introducción del catalizador nuevo, el catalizador basado en cromo, podrían tener análogamente su base en alteraciones registradas por la medida de voltaje estático del reactor y desviaciones en las medidas de los termopares de piel de la pared del reactor, incluidos los de la sección expandida del reactor por encima del lecho fluidizado. De modo sorprendente e inesperado, estos problemas de voltaje estático, desviaciones de los termopares de piel y descolgamiento se mejoran por el uso del agente desactivador, que aumenta la eficiencia del sistema del reactor y proporciona también un control satisfactorio de la altura del reactor de lecho fluido en o cerca de la unión de la pared del lado recto cilíndrico del reactor con la transición al cono truncado invertido de la sección expandida. Esta ventaja del agente desactivador no era obvia, dado que con anterioridad a esta invención se esperaba que el barrido del cocatalizador con el agente adsorbente del cocatalizador habría parado en su mayor parte, si no totalmente, la reacción de polimerización Ziegler-Natta residual remanente después de la parada de la alimentación del catalizador y después de dejar que la tasa de producción del polímero disminuyera a lo largo del tiempo. Además, parecería contrario a la intuición de un experto en la técnica introducir un agente desactivador aparentemente innecesario dado que dicho agente puede tener que purgarse más tarde del sistema del reactor a fin de iniciar y mantener la polimerización después de la transición al catalizador basado en cromo. Sin embargo, en el proceso de cambio de las composiciones de gas de ciclo del reactor en los últimos pasos del procedimiento de transición como se requiere por los diferentes sistemas de catalizador, es relativamente fácil sin penalidad grande o significativa de tiempo purgar el gas de ciclo del agente desactivador a un nivel aceptable.

En una realización, el agente desactivador se añade al sistema del reactor antes de la introducción del material adsorbente del cocatalizador. Sin quedar ligados por la teoría, esto asegura que la productividad Ziegler-Natta residual se termina, y puede evitar con ello la formación de pequeños aglomerados en la pared del reactor, que intensifican y exacerban las medidas de voltaje estático, que conducen a más aglomerados y más generación de voltaje estático. Puede haber otras explicaciones que no están esclarecidas todavía. Existe también la ventaja de que este agente desactivador pudiera reducir la probabilidad de reacción Ziegler-Natta continuada o la incidencia de contaminación con gel de peso molecular alto por reacción de polimerización de calidad inferior en ausencia de o bajo nivel de cocatalizador. El agente desactivador puede añadirse a una concentración predeterminada o en incrementos crecientes.

En otra realización, el agente desactivador se añade al sistema del reactor simultáneamente a o después de la introducción del material adsorbente del cocatalizador sea a una concentración predeterminada o en incrementos crecientes en respuesta a aumentos o cambios en el voltaje estático de reactor o la medida de los termopares de piel de la pared del reactor.

En la práctica de la invención, el agente desactivador puede requerir ser purgado del sistema del reactor a fin de iniciar y mantener la polimerización del catalizador basado en cromo subsiguiente. Sin embargo, no todo el agente necesita ser eliminado a fin de hacer esto, sino sólo en una concentración aceptable que es determinada fácilmente por un experto la técnica y basada relativamente la experiencia. Puede ser adicionalmente ventajoso dejar algo de agente desactivador remanente, dado que el mismo puede moderar la cinética de polimerización, reducir la productividad inicial y favorecer la operatividad del catalizador basado en cromo cuando se completa la transición. Los efectos persistentes del agente desactivador pueden suprimir y disminuir también la reactivación del catalizador Ziegler-Natta, que en caso contrario podría dar como resultado geles. Por esta razón, los inventores contemplan continuar alimentando continuamente un bajo nivel del agente o agentes de desactivación o durante cierto periodo de tiempo después del comienzo del catalizador basado en cromo, y que esta alimentación pueda continuar durante varias renovaciones de lecho. Como ejemplo que hace al caso, es práctica común emplear el uso de adición de oxígeno continuamente a niveles bajos durante la polimerización en fase gaseosa de sistemas catalíticos basados en cromo para efectuar cambios en el peso molecular del polímero y la incorporación de comonomero. Esto puede tener un efecto de mejora sobre la operatividad del reactor, y en el caso del oxígeno, la adición se inicia típicamente poco tiempo, por ejemplo dentro de 10 minutos a 5 horas, después del comienzo del catalizador basado en cromo, a medida que aumenta la tasa de producción de resina. Alternativamente, la alimentación de oxígeno puede iniciarse antes o simultáneamente con el comienzo del catalizador basado en cromo. Los otros agentes de desactivación, que incluyen, pero sin carácter limitante, dióxido de carbono, agua, aire, amoníaco y ácido oleico, pueden emplearse también para uso continuo con el catalizador basado en cromo después de la transición de manera similar a la del oxígeno. Los mismos pueden utilizarse solos o juntos en combinaciones, tales como la adición de agua y oxígeno juntos durante la polimerización continua con catalizador de óxido de cromo o catalizador de éster de cromato, con agua en el intervalo de 10 a 10.000 ppb (partes por mil millones) en volumen y oxígeno en el intervalo de 10 a 400

ppb en volumen. Los niveles de adición de oxígeno para operación continua con catalizador de cromo están comprendidos en el intervalo de 10 a 1000 ppb en volumen en el gas de ciclo (basadas en el volumen total de gas en el reactor) o basadas en la alimentación de etileno, más típicamente en el intervalo de 10 a 400 ppb en volumen.

5 En una realización, para evitar o minimizar la purga a fin de eliminar el agente desactivador del sistema de polimerización antes de la iniciación del segundo catalizador, la cantidad de agente de desactivación se añade al reactor en una concentración que desactiva exactamente el catalizador Ziegler-Natta remanente, de tal modo que la cantidad de exceso de agente desactivador es menor que 10% de la requerida para efectuar la terminación de la polimerización del catalizador Ziegler-Natta o menor que 5% o menor que 1%, lo cual permite que el catalizador basado en cromo inicie la polimerización con relativa facilidad, entendiéndose que el catalizador puede eliminar por sí mismo en algunos casos por barrido el agente desactivador remanente por reacción. En la práctica de la invención, la tasa de polimerización Ziegler-Natta residual puede monitorizarse por temperatura, alimentación de etileno, balance de calor, u otros métodos, y el agente desactivador añadirse en pequeñas partes alícuotas repetidas o continuamente hasta que termina la reacción de polimerización. En otra realización adicional, el agente desactivador es más eficaz para el catalizador Ziegler-Natta, de tal modo que la concentración requerida para terminar la reactividad del primer catalizador tiene un efecto poco o muy reducido sobre el catalizador basado en cromo, con lo que se requiere poca o ninguna purga para eliminar el agente desactivador. Muchos de los catalizadores basados en cromo son relativamente insensibles a la desactivación y la pérdida de productividad por dióxido de carbono, que es un ejemplo de un agente de esta clase.

20 La cantidad de agente desactivador añadida al gas de ciclo es suficiente para disminuir la productividad del catalizador Ziegler-Natta al menos un 10%, y no es necesario que dé como resultado una pérdida total de productividad a fin de alcanzar el beneficio de las realizaciones de esta invención. Cuando se utiliza monóxido de carbono, la concentración en el gas de ciclo puede variar desde 0,02 a 10 ppm en volumen, o 0,1 a 8 ppm en volumen o 0,4 a 5 ppm en volumen. Las concentraciones aproximadas para los agentes de desactivación dióxido de carbono, agua, oxígeno, aire y amoníaco pueden oscilar desde 0,02 a 40 ppm en volumen, 0,02 a 10 ppm en volumen, 0,1 a 5 ppm volumen, 0,1 a 100 ppm en volumen y 0,02 a 40 ppm en volumen, respectivamente. Estas concentraciones están basadas en la cantidad de agente añadida al reactor con relación a la cantidad de gas en el sistema de reacción y no son la medida en el gas de ciclo, dado que estos agentes exhiben reactividad con el cocatalizador. Incluso después que el cocatalizador es adsorbido por el material adsorbente del cocatalizador, el cocatalizador puede reaccionar con el agente desactivador de tal modo que sólo una porción del agente desactivador queda en el gas de ciclo. Los agentes de desactivación pueden añadirse de una vez, escalonadamente, o continuamente a lo largo de un periodo de tiempo. En otra realización, el agente desactivador se añade cuando se interrumpen las alimentaciones de catalizador Ziegler-Natta y cocatalizador. En otra realización, el agente desactivador se añade cuando se interrumpe la eliminación de catalizador, y continúa la adición de cocatalizador durante un tiempo comprendido entre 1 minuto y 5 horas, sea a la misma tasa o a una tasa reducida. En otra realización, se interrumpe la alimentación de catalizador Ziegler-Natta y la adición de cocatalizador continúa a la misma tasa o a una tasa reducida o reducida gradualmente durante un tiempo comprendido entre 1 minuto y 5 horas, durante o después del cual se añade el agente desactivador en pequeñas partes alícuotas o a una tasa baja que causa gradualmente la terminación de la reacción de polimerización, a medida que se añade aquél a lo largo de un periodo de tiempo comprendido entre 1 minuto y 5 horas o en una cantidad suficiente para desactivar el catalizador todo de una vez.

45 El agente adyuvante de la transición puede exhibir propiedades antiestáticas. Los compuestos que exhiben tales propiedades son conocidos en la técnica y pueden aplicarse a procesos de polimerización y utilizarse junto con los elementos de esta invención. Tales agentes adyuvantes de transición pueden o bien adsorberse en la sílice utilizada para eliminar por barrido el cocatalizador o alimentarse como un aditivo al reactor en una etapa conveniente de la transición para reducir el voltaje estático del reactor o reducir el ensuciamiento y la adhesión de resina a las paredes del reactor u otros puntos del sistema. Ejemplos no limitantes de posibles localizaciones de ensuciamiento en un reactor de lecho fluidizado incluyen la placa distribuidora, el refrigerante de gas de ciclo, la tubería de gas de ciclo, el cabezal inferior por debajo de la placa que incluye el sistema de distribución de gas, y la sección expandida por encima del lecho fluido, sea el lado inclinado, el lado recto o el domo superior. Tales agentes adyuvantes de la transición pueden añadirse continuamente o en partes alícuotas simples o múltiples, y su uso puede ser como combinaciones con otros agentes adyuvantes de la transición de este tipo y puede continuar en operación sobre el catalizador basado en cromo. Una lista no limitante de tales compuestos se tabula a continuación, en la cual R es un radical de hidrocarburo saturado o insaturado que tiene 12 a 22 átomos de carbono, M es un metal alcalino o alcalinotérreo, m y n son un número de 1 a 10, y X representa un átomo de halógeno.

60 (1) jabón de ácido graso superior (RCOOM),

(2) sales de ésteres de ácido sulfúrico de alcoholes superiores representadas por la fórmula general ROSO_3M ,

(3) sales de ésteres de ácido sulfúrico de alcoholes secundarios superiores representadas por la fórmula general $R'-CHOSO_3M$, donde R y R' pueden ser iguales o diferentes, R'

5 (4) sales de metal alcalino o alcalinotérreo de los productos de reacción de aceite de ricino, aceite de oliva, aceite de cacahuete, aceite de algodón y ácido sulfúrico,

(5) sales de metal alcalino o alcalinotérreo de ésteres de alcoholes polivalentes con ácidos grasos superiores y ácido sulfúrico,

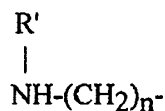
10 (6) sales de ésteres de ácido sulfúrico de alquilolamidas de ácidos grasos superiores representadas por la fórmula general $RCONH-(CH_2)_n-OSO_3M$,

(7) $R-(OCH_2CH_2)_n-OSO_3M$,

15 (8) sales de ácidos alquilsulfónicos superiores, RSO_3M ,

(9) sales de ácidos alquilarilsulfónicos,

20 (10) productos de condensación de R-COCl y los compuestos,



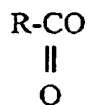
SO_3M ,

25 (11) productos de condensación de R-COCl y los compuestos, $HO-(CH_2)_n-SO_3M$,

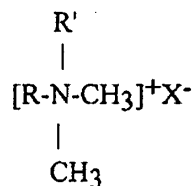
(12) sales de metal alcalino o alcalinotérreo de ácidos dialquilsulfosuccínicos,

30 (13) sales de metal alcalino o alcalinotérreo de ésteres parciales de alcoholes superiores con ácido fosfórico,

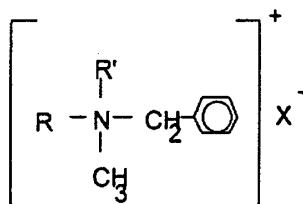
(14) sales de aminas primarias, $[R-NH_3]^+ A^-$, en donde A es cloro, bromo u otros átomos de halógeno, o



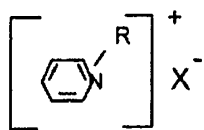
35 (15) sales de amonio cuaternario,



40 (16)

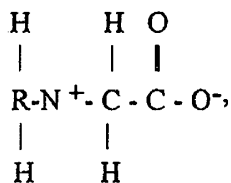


45 (17)



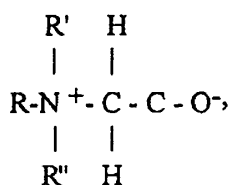
(18) compuestos de tipo alquilglicina,

5



(19) compuestos,

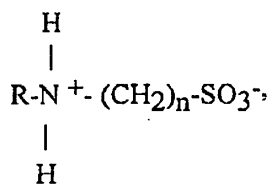
10



(20) compuestos del tipo imidazolina,

(21) compuestos del tipo ácido alquilaminasulfónico,

15



(22) alquiléteres de polioxietileno, $\text{R-O(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_{n-1}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$,

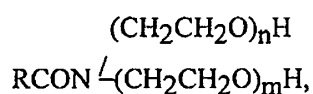
20

(23) productos de adición de alquilfenoles y óxido de etileno polimerizado,

(24) ésteres de polietilenglicoles con ácidos grasos superiores,

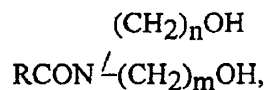
(25) compuestos,

25



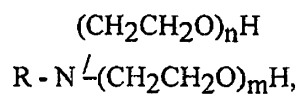
(26) compuestos,

30



(27) polioxietilentalquilaminas,

35



(28) éteres de alquilmercaptanos, $\text{R-S-(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_n\text{H}$,

(29) ésteres de ácidos grasos superiores de glicerol,

(30) ésteres de ácidos grasos superiores de sorbitán,

(31) agentes antiestáticos comerciales para aceite combustible petroquímico, tales como Stadis® 450, suministrado por Dupont,

(32) producto de reacción de laurato de polietilenimina, ácido fólico y sal dioctil-sulfosuccinato de sodio,

(33) una polisulfona y (A) un compuesto de amonio cuaternario o (B) una poliamina polímera. El compuesto de amonio cuaternario es un haluro o nitrito de tetraalquilamonio en el que al menos uno de los Grupos alquilo es un radical hidrocarbonado derivado de taloil, sebo, aceite de soja, aceite de coco o aceite de algodón. La poliamina polímera es el producto derivado por calentamiento de una monoamina primaria alifática o una N-hidrocarbíl-alquilendiamina alifática con epíclorhidrina,

(34) alcohol, que es un alcohol mono- o polivalente que tiene 2-5 átomos de carbono,

(35) alquiléter-sulfonato de polioxietileno, alquilfenil-etersulfonato de polioxietileno y sus sales, (b) alquiléter-fosfato de polioxietileno y sus sales y ésteres, y (c) polialquil-(met)acrilatos,

(36) KEROSTAT CE 5009® (BASF) constituido por una mezcla de oleoil-antranilato de cromo, medialant [sic] de calcio y di-terc-butilfenol,

(37) agentes antiestáticos revisados por G. Balbach in "Kunststoffe," 67, (1977) y expuestos en la Patente Europea No. AI 0, 107,127.

(38) una sal de cromo de un ácido 14 a 18 C-alquil-salicílico, una sal de cromo de ácido estearil-antranílico, una sal de calcio de sulfosuccinato de dioctilo o didecilo, una sal de calcio de ácido Medialan (RTM) o una mezcla. Como ejemplo, ASA 3® (RTM: mezcla de alquil-salicilato de cromo y di-alquil-sulfosuccinato de calcio).

Tales agentes adyuvantes de la transición que exhiben propiedades antiestáticas pueden añadirse directamente al reactor en algún punto durante la transición como partes alícuotas individuales o continuamente. Dichos agentes adyuvantes de la transición pueden disponerse adicionalmente sobre el agente adsorbente del cocatalizador y llevarse así al sistema de polimerización.

El agente adsorbente del cocatalizador puede tratarse también con un compuesto de tipo cocatalizador en una cantidad eficaz que proporciona todavía sitios activos en el material adsorbente para eliminar eficazmente por barrido cualesquiera compuestos residuales en el sistema de polimerización capaces de causar polimerización ulterior con el catalizador Ziegler-Natta o inhibir la polimerización del catalizador basado en cromo. El compuesto de tipo cocatalizador puede ayudar también a reducir la acumulación de electricidad estática que puede producirse cuando el agente adsorbente se introduce en el reactor. En una realización, el compuesto de tipo cocatalizador comprende un compuesto organometálico representado por la fórmula: BR_3 o $AlR_{(3-a)}X_a$, donde R es un radical hidruro, alquilo de cadena ramificada o lineal, cicloalquilo, heterocicloalquilo, o arilo que tiene de 1 a 30 átomos de carbono, X es un halógeno y a es 0, 1 ó 2. Otros ejemplos no limitantes de compuestos organometálicos son compuestos alquilo en los que B es uno de zinc, magnesio o litio. El compuesto de tipo cocatalizador puede ser el mismo o diferente que el del cocatalizador Ziegler-Natta. En otra realización, el compuesto de tipo cocatalizador comprende trietilaluminio. La concentración de agente compuesto de tipo cocatalizador preadsorbido sobre el material adsorbente del cocatalizador está comprendida en el intervalo que va desde 0,1 a 20% en peso, o el intervalo de 1 a 15% en peso o en el intervalo de 3 a 8 % en peso, basada en el peso total de CAA y compuesto de tipo cocatalizador. El agente adsorbente del cocatalizador con cocatalizador preadsorbido puede incluir adicionalmente la preadsorción de agente adyuvante de la transición.

En la práctica de la invención, la concentración del cocatalizador en el reactor o la tasa de alimentación del cocatalizador al reactor puede reducirse, mantenerse constante o aumentarse antes de desconectar el catalizador y comenzar la transición. En otra realización, la concentración del cocatalizador se reduce a cierto nivel para mantener una productividad aceptable del catalizador hasta 24 horas antes del comienzo de la transición, a fin de reducir la cantidad de cocatalizador que precisa ser eliminada por barrido para efectuar la transición. La concentración inferior del cocatalizador está comprendida típicamente en el intervalo de 50 a 300 ppm en peso basada en resina, o 100 a 250 ppm en peso basada en resina. Esto corresponde a aproximadamente una ratio molar de 20 a 40 del metal activo en el cocatalizador, a menudo aluminio, al metal activo en el catalizador, a menudo titanio, y la ratio exacta depende ulteriormente de la productividad del catalizador y la concentración de titanio en la resina.

La alimentación de cocatalizador al reactor puede interrumpirse antes de parar la alimentación del catalizador a fin de reducir adicionalmente la concentración de cocatalizador en la resina, típicamente 10 minutos a 6 horas antes de interrumpir el catalizador, o 1 a 2 horas, lo cual puede ayudar a las transiciones por disminución de la cantidad de cocatalizador que tiene que ser eliminada por barrido del sistema de polimerización. Alternativamente, es posible

5 mantener al alza la alimentación de cocatalizador hasta que cesa la alimentación de catalizador. Se ha observado también que el mantenimiento de la alimentación de cocatalizador después que se interrumpe el catalizador puede tener un efecto beneficioso de prevención de cambios posiblemente deletéreos en la medida del voltaje estático del reactor y de los termopares de piel de la pared del reactor. La alimentación de cocatalizador puede mantenerse durante 10 minutos hasta 10 horas, y más típicamente durante 1 a 3 horas. Además, la tasa de alimentación de cocatalizador puede reducirse gradualmente a lo largo del tiempo hasta que se interrumpe finalmente, sea antes, simultáneamente con o después del cese de la alimentación de catalizador, con la ventaja de evitar un desajuste deletéreo del reactor.

10 En la práctica de las realizaciones de la invención, puede dejarse que la reacción de polimerización del primer catalizador disminuya después que se interrumpe su alimentación, debido a la cinética de desintegración del catalizador y la eliminación de resina y catalizador del reactor a través del sistema de descarga de resina a medida que se produce el polímero. Típicamente, ésta se deja transcurrir desde cero horas a 10 horas, o cero horas a 5 horas después de parar la alimentación del catalizador y antes de proceder con los pasos subsiguientes del procedimiento de transición. En una realización que minimiza el tiempo de transición, la transición transcurre sin dejar tiempo alguno para que la reacción de polimerización disminuya. Típicamente, la tasa de producción de resina se deja disminuir hasta 99% a 1% de la tasa inicial, o 10 a 70 % de la tasa inicial. Adicionalmente, la alimentación de catalizador no precisa interrumpirse totalmente de una vez, sino que puede reducirse en su lugar gradualmente con la posible ventaja de no desajustar el voltaje estático del reactor y la operatividad del sistema de reacción. Esto puede realizarse a lo largo de un período de 10 minutos a 10 horas, o 10 minutos a 3 horas, y puede efectuarse conforme a un protocolo de decrementos predeterminado o en respuesta a cambios o falta de cambios en la sonda de voltaje estático del reactor o los termopares de piel de la pared del reactor o indicadores de fluidización tales como tomas de presión.

25 En el proceso de llevar a la práctica la invención con un reactor de polimerización en lecho fluido y fase gaseosa que opera inicialmente en modo condensante en donde una porción del gas de ciclo se condensa y entra en el lecho fluido como un líquido, el sistema de reacción puede pasar de la operación en modo condensante a operación en modo seco en donde esencialmente todo el gas de ciclo entra en el lecho fluido en forma gaseosa sin líquido alguno presente debido a la disminución en la tasa de producción de resina y los requerimientos de enfriamiento reducidos por la reacción de polimerización. En una realización, el reactor, si opera en modo seco, se cambia a modo condensante durante al menos 1 hora antes de comenzar la transición. El cambio de modo condensante a modo seco a medida que disminuye la tasa de producción de resina durante la transición puede realizarse por cambios en la velocidad del gas de ciclo, que controla la cantidad total de gas que circula a través del reactor, para ajustar instantáneamente la temperatura del gas de ciclo que entra en el lecho fluido a fin de pasar rápidamente de modo condensante a modo seco. El reactor puede mantenerse alternativamente en modo condensante a lo largo de la transición por condensación de una porción del gas de ciclo, separación de una corriente líquida de la corriente de gas circulante, calentamiento de la corriente de gas e introducción del líquido y el gas por separado en el lecho fluido. La transición puede efectuarse por supuesto en modo seco. La operación condensante puede reanudarse después de la transición que sigue a la introducción del catalizador nuevo, lo cual puede favorecerse por la introducción de Agente de Condensación Inducida tal como por ejemplo hexano o isopentano en el reactor, con las posibles ventajas de disipación incrementada de la electricidad estática así como tasas incrementadas de producción de polímero.

45 Las realizaciones de la presente invención contemplan diversas realizaciones del proceso reivindicado, que no son limitantes. El proceso de polimerización puede ser un proceso de polimerización continuo en fase gaseosa conducido en un reactor de lecho fluidizado.

50 Todos los catalizadores de polimerización que incluyen catalizadores de metal de transición de tipo convencional y catalizadores basados en cromo son adecuados para uso en los procesos de la presente invención. Lo que sigue es una exposición no limitante de los diversos catalizadores de polimerización útiles en la invención.

Catalizadores de Metal de Transición de Tipo Convencional

55 Catalizadores de metal de transición de tipo convencional son aquellos catalizadores Ziegler-Natta tradicionales que son bien conocidos la técnica. Ejemplos de catalizadores de metal de transición de tipo convencional se exponen en las Patentes U.S. Núms. 4.115.639, 4.077.904, 4.482.687, 4.564.605, 4.721.763, 4.879.359 y 4.960.741. Los compuestos catalizadores de metal de transición de tipo convencional que pueden utilizarse en la presente invención incluyen compuestos de metal de transición de los Grupos 3 a 17, o 4 a 12, o 4 a 6 de la Tabla Periódica de los Elementos.

60 Estos catalizadores de metal de transición de tipo convencional pueden representarse por la fórmula: MR_x , donde M es un metal de los Grupos 3 a 17, o Grupos 4 a 6, o Grupo 4, o titanio; R es un halógeno o un Grupo hidrocarbiloxi; y x es la valencia del metal M. Ejemplos no limitantes de R incluyen alcoxi, fenoxi, bromuro, cloruro y fluoruro. Ejemplos no limitantes de catalizadores de metal de transición de tipo convencional en los que M es titanio incluyen

TiCl₄, TiBr₄, Ti(OC₂H₅)₃Cl, Ti(OC₂H₅)Cl₃, Ti(-*OC₄H₉)₃Cl, Ti(OC₃H₇)₂Cl₂, Ti(OC₂H₅)₂Br₂, TiCl₃.1/3AlCl₃ y Ti(OC₁₂H₂₅)Cl₃.

Compuestos catalizadores de metal de transición de tipo convencional basados en complejos magnesio/titanio donantes de electrones que son útiles en la invención se describen, por ejemplo, en las Patentes U.S. Núms. 4.302.565 y 4.302.566. Se contemplan catalizadores derivados de magnesio, cloruro de titanio y tetrahidrofurano, que son bien conocidos para quienes poseen una experiencia ordinaria en la técnica. Un ejemplo no limitante del método general de preparación de un catalizador de este tipo incluye lo siguiente: disolver TiCl₄ en THF, reducir el compuesto a TiCl₃ utilizando Mg, añadir MgCl₂, y eliminar el disolvente. Los catalizadores pueden someterse a una preactivación parcial antes de la polimerización utilizando uno o una mezcla de compuestos organometálicos, como se describe en US 6.187.866, ejemplo de lo cual incluyen la adición secuencial de cloruro de dietil-aluminio (DEAC) y tri-n-hexil-aluminio (TnHAL).

La Solicitud de Patente Británica No. 2.105.355 y la Patente U.S. No. 5.317.036 describen diversos compuestos catalizadores de vanadio de tipo convencional. Ejemplos no limitantes de compuestos catalizadores de vanadio de tipo convencional incluyen trihaluro de vanadilo, alcoxi-haluros y alcóxidos tales como VOCl₃, VOCl₂(OBu) donde "Bu" significa "butilo" y VO(OC₂H₅)₃; tetra-haluro de vanadio y alcoxi-haluros de vanadio tales como VCl₄ y VCl₃(OBu); acetil-acetonatos de vanadio y vanadilo y acetonatos de cloroacetilo tales como V(AcAc)₃ y VOCl₂(AcAc) donde (AcAc) es acetil-acetonato. Compuestos catalizadores de vanadio de tipo convencional incluyen VOCl₃, VCl₄ y VOCl₂-OR, donde R es un radical hidrocarburo, o donde R es un radical hidrocarburo alifático o aromático C₁ a C₁₀ tal como etilo, fenilo, isopropilo, butilo, propilo, n-butilo, isobutilo, butilo terciario, hexilo, ciclohexilo, naftilo y acetil-acetonatos de vanadio.

Otros compuestos catalizadores y sistemas catalizadores de metal de transición de tipo convencional adecuados para uso en la presente invención se exponen en las Patentes U.S. Núms. 4.124.532, 4.302.565, 4.302.566, 4.376.062, 4.379.758, 5.066.737, 5.763.723, 5.849.655, 5.852.144, 5.854.164 y 5.869.585 y las Patentes Europeas publicadas EP-A2 0 416 815 A2 y EP-A1 0 420 436.

Otros catalizadores pueden incluir catalizadores catiónicos tales como AlCl₃, y otros catalizadores de cobalto, hierro, níquel y paladio bien conocidos en la técnica. Véanse, por ejemplo, las Patentes U.S. Núms. 3.487.112, 4.472.559, 4.182.814 y 4.689.437.

Para más detalles acerca de catalizadores Ziegler-Natta, véanse por ejemplo las Patentes U.S. Núms. 3.687,920, 4.086.408, 4.376.191, 5.019.633, 4.482.687, 4.101.445, 4.560.671, 4.719.193, 4.755.495, 5.070.055.

Típicamente, estos compuestos catalizadores de metal de transición de tipo convencional se activan con uno o más de los cocatalizadores de tipo convencional descritos a continuación.

Cocatalizadores de Tipo Convencional

Los compuestos cocatalizadores de tipo convencional para los compuestos catalizadores de metal de transición de tipo convencional anteriores se pueden representar por la fórmula $M^3M^4_vX^2_cR^{3b-c}$, en donde M³ es un metal de los Grupos 1 a 3 y 12 a 13 de la Tabla Periódica de los Elementos; M⁴ es un metal del Grupo 1 de la Tabla Periódica de los Elementos; v es un número de 0 a 1; cada X² es cualquier halógeno; c es 1 número de 0 a 3; cada R³ es 1 radical hidrocarbonado monovalente o hidrógeno; b es 1 número de 1 a 4; y en donde b menos c es al menos 1. Otros compuestos cocatalizadores organometálicos de tipo convencional para los catalizadores de metal de transición de tipo convencional anteriores tienen la fórmula M³R³_k, donde M³ es un metal del Grupo IA, IIA, IIB o IIIA, tal como litio, sodio, berilio, bario, boro, aluminio, zinc, cadmio, y galio; k es 1, 2 ó 3 dependiendo de la valencia de M³, valencia que depende a su vez normalmente del Grupo particular al que pertenece M³; y cada R³ puede ser cualquier radical monovalente que incluye radicales hidrocarburo y radicales hidrocarburo que contienen un elemento del Grupo 13 a 16 como fluoruro, aluminio u oxígeno o una combinación de los mismos.

Ejemplos no limitantes de compuestos cocatalizadores organometálicos de tipo convencional útiles con los compuestos catalizadores de tipo convencional arriba descritos incluyen metil-litio, butil-litio, dihexil-mercurio, butil-magnesio, dietil-cadmio, bencil-potasio, dietil-zinc, tri-n-butil-aluminio, diisobutil-etilboro, dietil-cadmio, di-n-butil-cinc y tri-n-amil-boro, y, en particular, los aluminio-alquilos, tales como tri-hexil-aluminio, trietil-aluminio, trimetil-aluminio, y tri-isobutil-aluminio. Otros compuestos cocatalizadores de tipo convencional incluyen mono-organo-haluros e hidruros de metales del Grupo 2, y mono- o di-organoaluros e hidruros de metales de los Grupos 3 y 13. Ejemplos no limitantes de tales compuestos cocatalizadores de tipo convencional incluyen bromuro de di-isobutil-aluminio, di-cloruro de isobutil-boro, cloruro de metil-magnesio, cloruro de etil-berilio, bromuro de etil-calcio, hidruro de di-isobutil-aluminio, hidruro de metil cadmio, hidruro de dietilboro, hidruro de hexilberilio, hidruro de dipropilboro, hidruro de octilmagnesio, hidruro de butil-zinc, hidruro de dicloroboro, hidruro de di-bromoaluminio e hidruro de bromocadmio. Compuestos cocatalizadores organometálicos de tipo convencional son conocidos por los expertos de la técnica y

una exposición más completa de estos compuestos puede encontrarse en las Patentes US Núms. 3.221.002 y 5.093.115.

Catalizadores Basados en Cromo

Catalizadores basados en cromo adecuados para uso en la presente invención incluyen CrO_3 , cromoceno, cromato de sililo, y cloruro de cromilo (CrO_2Cl_2). Ejemplos no limitantes se exponen en las Patentes U.S. Núms. 3.709.853, 3.709.854, 3.321.550, 3.242.090, y 4.077.204. Otros ejemplos no limitantes se exponen en las Patentes U.S. Núms. 4.152.502, 4.115.639, 4.412.687, 4.564.605, 4.879.359 y 4.960.741. Los sistemas de catalizadores basados en cromo pueden comprender un metal adicional tal como en el caso en que el material soporte (v.g. sílice) para el catalizador basado en cromo está co-impregnado por ejemplo con un compuesto de titanio, tal como tetraisopropóxido de titanio.

...

EJEMPLOS

Ejemplo de Referencia 1: Transición de Catalizador Ziegler-Natta a Catalizador de Óxido de Cromo con Monóxido de Carbono

El reactor de polimerización en lecho fluido y fase gaseosa producía un copolímero etileno-buteno de MI 1 y densidad 0,918 g/cc a una temperatura de reacción de 88 °C, presión parcial de etileno 110 psi (689 kPa), ratios molares de gas 0,10 H_2/C_2 y 0,32 C_4/C_2 , y una tasa de producción mayor que 30.000 libras/hora (13.620 kg/h) utilizando una papilla de catalizador Ziegler-Natta basado en titanio y secado por pulverización con una co-alimentación de cocatalizador trietil-aluminio (TEAL) al reactor de ratio molar Al/Ti 55 a 1. Doce horas antes de parar el catalizador Ziegler-Natta, la alimentación de cocatalizador TEAL se redujo a una ratio molar diana Al/Ti 40:1. Las condiciones de reacción se mantuvieron excepto que se inició el proceso de aumento de la ratio molar de gas H_2/C_2 con el objetivo de alcanzar 0,30 al final del procedimiento de transición. Una hora después de parar la alimentación de catalizador, se paró también la co-alimentación de cocatalizador TEAL, mientras que se mantenían las condiciones de polimerización Ziegler-Natta de temperatura, presión y composiciones de los gases, excepto la ratio molar de gas H_2/C_2 , que seguía en el proceso de aumento hasta 0,30. Se añadió monóxido de carbono al gas de ciclo del reactor hasta una concentración de 0,5 ppm en volumen 3 horas después de parar la alimentación de TEAL, y cesó la reacción de polimerización. Se inició la adición de sílice Grace Davison 955 deshidratada en nitrógeno a 200 °C después de introducir monóxido de carbono, y se añadió semi-continuamente durante 2 horas hasta alcanzar una concentración de 1000 ppm en peso en el reactor, basada en resina. La velocidad superficial del gas se redujo a 0,6 m/s (1,96 pies/s) antes de la adición de la sílice. La circulación de la sílice continuó por espacio de 2 horas más, durante cuyo tiempo la ratio molar de gas C_4/C_2 se redujo a 0,07, el aumento de la ratio molar de gas H_2/C_2 continuó y alcanzó 0,30 y la temperatura del lecho del reactor aumentó hasta 90 °C. Se realizó un venteo del reactor durante el periodo de circulación de sílice de 2 horas para eliminar monóxido de carbono del sistema del reactor. La adición de un catalizador de óxido de cromo tratado con titanato de tetraisopropilo y activado a 825 °C comenzó después del periodo de circulación de 2 horas al 75% de la tasa final de adición de catalizador esperada. Se observó la reacción de polimerización dentro de 15 minutos desde el comienzo de la alimentación de catalizador de óxido de cromo y la tasa de alimentación de catalizador aumentó a lo largo del tiempo hasta alcanzar la tasa de producción de resina diana. Se introdujo oxígeno en el gas de ciclo del reactor a una tasa de 100 ppb en volumen basada en alimentación de etileno después de producir 4000 libras (1.816 kg), y después de efectuar aproximadamente 2 renovaciones del lecho de resina. La ratio molar de gas H_2/C_2 se redujo luego ininterrumpidamente desde 0,3 a 0,030 y la presión parcial de etileno se incrementó desde 110 a 200 psi absoluta (758 a 1991 kPa). El reactor operaba satisfactoriamente sobre el catalizador de óxido de cromo sin excursiones de los termopares de piel de la pared del reactor y sin descolgamiento o formación de aglomerados de polímero.

Ejemplo de Referencia 2: Transición de Catalizador Ziegler-Natta a Óxido de Cromo sin Monóxido de Carbono

El reactor de polimerización en lecho fluido y fase gaseosa producía un copolímero etileno-buteno de densidad 0,918 g/cc y MI 1 a temperatura de reacción de 88 °C, presión parcial de etileno 100 psi (689 kPa) ratios molares de gas 0,10 H_2/C_2 y 0,32 C_4/C_2 , y una tasa de producción mayor que 30.000 lb/h (13.620 kg/h) utilizando una papilla de catalizador Ziegler-Natta basado en titanio y secado por pulverización con una co-alimentación de cocatalizador trietil-aluminio (TEAL) al reactor de ratio molar Al/Ti 55 a 1. Doce horas antes de parar el catalizador Ziegler-Natta, la alimentación de cocatalizador TEAL se redujo a una ratio molar diana Al/Ti 40:1. Se mantuvieron las condiciones de reacción excepto que se inició el proceso de aumento de la ratio molar de gas H_2/C_2 con el objetivo de alcanzar 0,30 al final del procedimiento de transición. Una hora después de parar la alimentación de catalizador, se paró también la co-alimentación de cocatalizador TEAL, en tanto que se mantenían las condiciones de polimerización Ziegler-Natta de temperatura, presión y composiciones de los gases, excepto la ratio molar de gas H_2/C_2 , que seguía en el proceso de aumento hasta 0,30. Se inició la adición de sílice deshidratada Grace Davison 955 en nitrógeno a 200 °C después que la tasa de producción de resina había disminuido al 10% de su valor original, y se añadió

semicontinuosamente por espacio de 2 horas hasta alcanzar una concentración de 1000 ppm en peso en el reactor basada en resina. Desviaciones negativas en la medida de voltaje estático del reactor respecto de la neutralidad y un ensanchamiento de la banda estática acompañaron a la adición de sílice al reactor, así como bandas frías de temperatura baja transitorias registradas por los termopares de piel de la pared del reactor en el lecho fluido. La velocidad superficial del gas se redujo a 0,6 m/s (1,96 pies/s) antes de la adición de la sílice. La circulación de la sílice continuó por espacio de 2 horas más, durante cuyo tiempo la ratio molar de gas C4/C2 disminuyó a 0,07, el aumento de la ratio molar de gas H₂/C2 continuó y alcanzó 0,30, y la temperatura del lecho del reactor se incrementó a 90° C. La adición de un catalizador de óxido de cromo tratado con titanato de tetraisopropilo y activado en aire a 825 °C comenzó después del periodo de circulación de 2 horas al 75% de la tasa final esperada. Se observó la reacción de polimerización en el transcurso de 15 minutos desde el comienzo de la alimentación del catalizador de óxido de cromo y la tasa de alimentación de catalizador aumentó a lo largo del tiempo hasta alcanzar la tasa de producción de resina diana. Se introdujo oxígeno al gas de ciclo del reactor a una tasa de 100 ppb en volumen basada en alimentación de etileno después de producir 4000 libras (1.816 kg) de producto, y después de efectuar aproximadamente 2 renovaciones del lecho de resina. La ratio molar de gas H₂/C2 se redujo luego desde 0,3 a 0,030 y la presión parcial de etileno se aumentó desde 110 a 200 psi (758 a 1.378 kPa) absoluta. La medida del voltaje estático continuó con una banda más ancha de lo normal alrededor de 0 voltios con desviaciones negativas transitorias, y los termopares de piel de la pared del reactor continuaron registrando valores inferiores a los normales. Dentro de la primera renovación del lecho de resina del reactor, desviaciones positivas de los termopares de piel de la pared del reactor por encima de la temperatura media del lecho indicaban la formación de aglomerados de polímero a lo largo de la pared del reactor, y poco después, los aglomerados, a los que se hace referencia típicamente como descolgamiento, se detectaron en el polímero descargado del reactor. Se paró la alimentación de catalizador, se abortó la transición, se desconectó el reactor y se retiró el lecho de resina del reactor para eliminar los descolgamientos del sistema.

25 Ejemplos 3 a 9

Se realizaron polimerizaciones en papilla a escala de laboratorio utilizando un catalizador basado en éster de cromato sobre un soporte de sílice calibrada deshidratada, para investigar los efectos de AS-990 en la polimerización. Las polimerizaciones se efectuaron en modalidad de lotes en 600 ml de isobutano a 95 °C con 10 ml de hexeno y 500 cm³ estándar de hidrógeno con una presión total de 460 psi manométricas (3.169 kPa) que comprendía principalmente etileno. Los resultados se resumen a continuación en la Tabla 1 y demuestran que el efecto de desactivación de AS-990 se mejora por pre-reacción del AS-990 con una cantidad cuasi-estequiométrica de aluminio-alquilo. Se introdujeron el AS-990 y el aluminio-alquilo sobre una base de equivalencia molar basada en el cromo presente con el catalizador. El AS-990 se añadió directamente a la vasija de polimerización y no se premezcló con el catalizador. El aluminio-alquilo y AS-990 se premezclaron en la vasija de polimerización en los Ejemplos 7 y 8 antes de la introducción del catalizador. En el Ejemplo 9, el aluminio-alquilo y AS-990 se premezclaron primeramente en una ratio molar 1:1 en la vasija de polimerización, antes de añadir 0,5 equivalentes adicionales de AS-990 previos a la introducción del catalizador.

40

Tabla 1

Test	Catalizador	RENDTO. (g)	Índice de Fluidez	Act. gPE/gcat- hora	Densidad Aparente (g/cc)	Dens. g/cc
Equivalentes basados en Cr en el catalizador						
3	Operación estándar: Catalizador de Cromo	188	86,0	551	0,48	0,9581
4	Catalizador de Cromo + 0,5 AS 990	181	90,3	369	0,42	0,9598
5	Catalizador de Cromo + 1,0 AS 990	0	n/d	n/a	n/a	n/a
6	Catalizador de Cromo Estándar	167	80,2	478	0,47	0,9578
7	Catalizador de Cromo + (1 TEAL + 1 AS 990)	176	59,0	458	0,46	0,9599
8	Catalizador de Cromo + (1 TEAL + 1,5 AS 990)	9	n/d	24	n/a	n/a
9	Catalizador de Cromo + (1 TEAL/ 1	183	52,7	266	0,41	0,9596

Test	Catalizador	RENDTO. (g)	Índice de Fluidez	Act. gPE/gcat- hora	Densidad Aparente (g/cc)	Dens. g/cc
	Equivalentes basados en Cr en el catalizador					
	AS 990 + 0,5 AS 990)					

Ejemplos de Referencia 10 a 13

5 Se realizaron polimerizaciones en papilla a escala de laboratorio utilizando un catalizador basado en éster de cromato, para investigar los efectos del ácido oleico en la polimerización. Las polimerizaciones se realizaron por lotes en 600 ml de isobutano a 95 °C con 10 ml de hexeno y 500 cm³ estándar de hidrógeno con una presión total de 460 psi (3.169 kPa) que comprendía principalmente etileno. Los resultados se resumen en la Figura A para los experimentos aquí enumerados: el Ejemplo 10 era una operación estándar con el catalizador basado en éster de cromato; el Ejemplo 11 era el catalizador basado en éster de cromato con la adición de 0,5:1 de ácido oleico a cromo sobre una base molar al reactor; el Ejemplo 12 era el catalizador con la adición de 1:1 ácido oleico a cromo sobre la base molar y también la adición de TEAL sobre una base molar 1:1 con relación al ácido oleico, añadiéndose los compuestos al reactor; y el Ejemplo 13 era el catalizador con 1:1 de ácido oleico a cromo añadido sobre una base molar al reactor. Los resultados muestran poco efecto del ácido oleico sobre la productividad del catalizador hasta una ratio 0,5:1 de ácido oleico a cromo, pero una pérdida sustancial de productividad para una ratio 1:1. Se demostró que la adición de TEAL restablecía la productividad del catalizador en presencia de suficiente ácido oleico, y que en caso contrario daba como resultado la desactivación del catalizador. El uso de TEAL con ácido oleico mejoraba la productividad hasta valores mayores que la del catalizador basado en éster de cromato solo.

Ejemplos 14 a 16

Se utilizó un reactor de polimerización en lecho fluidizado de 100 libras (45,4 kg) en fase gaseosa a escala piloto de 14 pulgadas (35 cm) de diámetro nominal para evaluar los efectos de diversas sílices Grace Davison 955 tratadas sobre la medida de voltaje estático del reactor y los termopares de piel de la pared del reactor durante las primeras etapas de una transición de catalizador Ziegler-Natta a catalizador basado en cromo. Los tratamientos de la sílice eran como sigue: sílice deshidratada a 200 °C en el Ejemplo 14; sílice deshidratada a 600 °C en el Ejemplo 15; y sílice deshidratada a 600 °C con tratamiento de dietilaluminio a una concentración de 5,8% en peso en el Ejemplo 16 (TEAL sobre sílice, o TOS). Los resultados se presentan en la Figura 9, mostrando la primera etapa de 3 transiciones simuladas desde un catalizador de tipo Ziegler-Natta alimentado en seco utilizando las sílices tratadas. Se monitorizó la respuesta de cada una. Las transiciones totales no se completaron. En lugar de ello, el sistema de polimerización volvió a la operación Ziegler-Natta reanudando la alimentación de TEAL y reiniciando el catalizador alimentado en seco. El polímero producido por el catalizador Ziegler-Natta tenía un índice de fusión (I₂) de 1 dg/min y una densidad ASTM de 0,918 g/cc, y se produjo a una temperatura del lecho fluidizado de 85 °C, una presión total en el reactor de 350 psi manométricas (2.415 kPa), una presión parcial de etileno de 110 psi (758 kPa) con hidrógeno utilizado para controlar el peso molecular del polímero a una ratio molar de gas 0,16 H₂/C₂ y hexeno para controlar la cristalinidad del polímero a una ratio molar de gas 0,13 C₆/C₂. El cocatalizador trietil-aluminio TEAL estaba presente en una concentración de 170 ppm en peso basada en resina en el reactor, que correspondía a una ratio molar Al/Ti de 35 a 40 con relación al metal activo en el catalizador. El polímero se produjo a una tasa de 30 a 35 lb/h (13,6 a 15,9 kg/h) y se descargó semicontinualmente del sistema de polimerización para mantener el peso diana del lecho fluidizado. La velocidad superficial del gas que se movía a través del lecho fluido era 2,1 pies/s (64 cm/s) en todos los ejemplos excepto en el Ejemplo 14, que comenzó a 1,9 pies/s (58 cm/s) y aumentó hasta 2,1 pies/s (64 cm/s) a mitad de camino a lo largo del test, como se indica en la Figura 9. En estos ejemplos, se desconectó el TEAL antes del cese de la alimentación de catalizador al comienzo de cada test, pero el TEAL podría haberse interrumpido también simultáneamente con la parada de la alimentación de catalizador, o desconectarse varios minutos a 1 hora o 2 horas o más después de la parada del catalizador a fin de evitar o mitigar la actividad estática y de los termopares de piel asociada con la desconexión del cocatalizador antes de la parada del catalizador. La alimentación de hexeno se paró en todos los casos cuando la tasa de reacción había disminuido un 70%, lo que ocurría antes de la adición de sílice. La ratio molar de gas C₆/C₂ se dejó disminuir con una diana inferior de 0,03 C₆/C₂, antes de retornar al punto de ajuste para reiniciar la polimerización Ziegler-Natta. La ratio molar de gas H₂/C₂ se mantuvo a 0,16, la presión parcial de etileno a 110 psi (758 kPa) y la temperatura del lecho fluido a 85 °C a todo lo largo de los ensayos. Se inyectó monóxido de carbono a 4 ppm en volumen en el gas de ciclo en el Ejemplo 16 a los 20 minutos después de la inyección de TOS para determinar el efecto, en su caso, sobre el voltaje estático existente y la actividad de los termopares de piel de la pared. Parecía no haber cambio alguno en ninguno de ellos, pero esto no significa necesariamente que ello no evite o reduzca la actividad adicional de los termopares de piel o la estática.

Basándose en el ensanchamiento relativo de la banda de voltaje estática y la disminución de los termopares de piel de la pared en la Figura 9, la sílice 600 °C suscitaba la respuesta máxima. La sílice 200 °C suscitaba una respuesta menor, y el TEAL de 600 °C sobre sílice en combinación con monóxido de carbono suscitaba la respuesta mínima.

5 En todos los casos, el voltaje estático y las bajas temperaturas de los termopares de piel se mantenían bajo control por la adición de AS-990 como una papilla al 10% en peso en aceite mineral Kaydol purificado, a menudo dentro de los primeros pocos minutos desde el comienzo de su adición. La reintroducción de TEAL en el reactor causaba un aumento en la respuesta de voltaje estático y una supresión temporal de los termopares de piel seleccionados para los casos de sílice de 200° y 600 °C, pero el caso de TEAL sobre sílice con monóxido de carbono estaba

10 relativamente exento de carga estática y actividad de los termopares de piel cuando se reintrodujo el TEAL.

Ejemplo 17

15 En este estudio se utilizó un reactor de planta piloto en fase gaseosa como el de los ejemplos 14 a 16 a fin de examinar una transición de catalizador Ziegler-Natta basado en titanio a catalizador de cromo basado en éster de cromato que utilizaba monóxido de carbono, sílice deshidratada 600 °C y AS-990. El reactor operaba inicialmente en condiciones Ziegler-Natta utilizando un catalizador alimentado en seco que producía un copolímero etileno-hexeno de densidad ASTM 0,925 g/cc de MI 1 (I2) a una temperatura de reacción de 85 °C con un peso de lecho de 80

20 libras (36,3 kg) y una velocidad superficial del gas de 1,9 pies/s (57,9 cm/s). El cocatalizador era TEAL con una concentración en la resina de 170 ppm en peso. Se interrumpieron simultáneamente las alimentaciones de catalizador y cocatalizador, y se introdujo monóxido de carbono dentro de 3 minutos después en el sistema de reacción como una solución de 100 ppm en volumen en nitrógeno gaseoso a presión a una tasa de alimentación controlada de 1450 mililibras por hora (658 g/h) durante un periodo de 1 hora y 47 minutos hasta que la reacción alcanzó la desactivación completa, como se evidenciaba por la diferencia de temperatura entre el gas de ciclo de

25 entrada por debajo de la placa distribuidora y la temperatura de la resina en el lecho. Esto fue seguido 10 minutos más tarde por la introducción de 57 g de sílice Davison Grace 955 activada a 600 °C, que iba acompañada por un ligero ensanchamiento en la anchura de banda del voltaje estático del reactor medida en el lecho y sin cambio alguno o esencialmente sin cambio en los valores registrados por los termopares de piel de la pared de reactor que se mantenían iguales o se desviaban negativamente sólo en 1 °C. Estas respuestas se registran en la Figura 10, que incluye una línea de tiempos por pasos en el procedimiento de transición. Dieciséis minutos más tarde, se iniciaron los procesos de aumento de la temperatura de reacción a 92 °C, aumento de la presión parcial de etileno a 200 psi (1.378 kPa) y aumento de la presión total del reactor desde 300 a 350 psi (2.067 a 2.412 kPa) manométricas, lo que causó un estrechamiento de la banda de voltaje y una disminución transitoria en algunos de los termopares de piel en el lecho de 1 a 2 °C. Un TC de piel por encima del lecho de la sección de cono truncado invertido experimentaba una disminución transitoria que alcanzó hasta 10 °C por debajo de la temperatura media del lecho. La adición de 10

35 cm³/h de una solución al 10% en peso de AS-990 en aceite mineral Kaydol se inició 1 hora más tarde, tuvo una duración de 30 minutos y no causó cambio aparente alguno en el voltaje medido o los termopares de piel de la pared. La concentración de hexeno en el reactor disminuyó desde 3% molar a 0,25% molar durante el curso de la transición debido a un venteo continuo desde y aportación de gas al reactor, lo que evitó la necesidad de purga adicional de presión para eliminar el hexeno. La ratio molar de hidrógeno a etileno se mantuvo en 0,16 a todo lo largo de la transición. La reacción de polimerización se inició casi inmediatamente con la adición del catalizador basado en cromo, que tuvo lugar 30 minutos después de la parada de la adición de AS-990. Una exotermia del termopar de piel de la pared localizado 0,5 pies (15,2 cm) por encima de la placa distribuidora comenzó 45 minutos después, y alcanzó una temperatura 6° a 7 °C superior a la temperatura del lecho. La alimentación de catalizador se interrumpió después de 1 hora y 20 minutos de la adición al reactor, y la lectura de los termopares de piel disminuyó lentamente hasta un valor normal inferior a la temperatura del lecho. Durante este tiempo se añadió AS-990

45 adicional. El termopar de piel de la pared del cono de transición excedía de la temperatura del lecho durante el tiempo que se interrumpió la alimentación de catalizador. La alimentación de catalizador se reanudó 45 minutos después de haberse desconectado, a una tasa de adición que era la mitad de la utilizada anteriormente, y el voltaje estático del reactor y los termopares de piel de la pared del reactor se estabilizaron dentro de tolerancias normales en el transcurso de 1 hora. El reactor operaba satisfactoriamente después del reinicio de la alimentación de catalizador, y el peso de lecho se elevó a 180 libras (81,6 kg) a lo largo de las varias horas siguientes. Esto llevó la altura del lecho hasta 9 a 10 pies (2,7 a 3,0 m) que estaba próxima a la altura de la sección recta. Para comparación, el lecho Ziegler-Natta se mantuvo en operación en la instalación piloto a una altura de 5 pies (1,52 m).

55 Este ejemplo demostró que la adición de monóxido de carbono antes de la adición de la sílice mejorada notablemente los efectos de la sílice sobre el voltaje estático y las respuestas de los termopares de piel de la pared, que en el Ejemplo 15 y la Figura 9 en ausencia de monóxido de carbono causaban un aumento espectacular en el voltaje estático y una disminución en los termopares de piel que llegaba hasta 20 °C por debajo de la temperatura del lecho. El ejemplo demostró también que pueden añadirse cantidades esencialmente estequiométricas de monóxido de carbono para terminar la polimerización Ziegler sin aplicar un gran exceso en el gas de ciclo, que con los venteos normales del sistema de reacción no requerían purga de presión adicional o pasos específicos para eliminar el monóxido de carbono antes de la introducción e iniciación de la polimerización con el catalizador basado en cromo de cromato de sililo. El monóxido de carbono se añadió continuamente a una tasa baja durante el proceso

60

de transición, pero podría haberse añadido en volúmenes presurizados medidos previamente o partes alcuotas para mini-desactivar o micro-desactivar el reactor. Pueden realizarse mini- y/o micro-desactivaciones sucesivas hasta que termina prácticamente la polimerización. Otros compuestos desactivadores tales como dióxido de carbono y otros agentes mencionados en esta solicitud pueden emplearse de manera similar. El ejemplo demostraba esencialmente la ausencia de cambios en el voltaje estático o la respuesta de los termopares de piel para los niveles de AS-990 añadidos, pero el voltaje y las lecturas de los termopares de piel estaban ya dentro de tolerancias normales. El ejemplo demostró un periodo de tiempo desde la desconexión del catalizador Ziegler a la conexión del catalizador de cromo de 4 horas y media, que puede ser reducido aún más por un experto en la técnica por optimización del procedimiento de transición por medios tales como, por ejemplo, inyección más rápida del agente desactivador, cambio del tiempo de circulación de la sílice, eliminación de tiempos en los que no se hace nada, combinación de pasos tales como la adición de ácido AS-990 con la sílice, o por eliminación del paso de adición de AS-990. Pueden alcanzarse tiempos de desconexión de catalizador a comienzo de catalizador inferiores a 2 horas y 1 hora. El ejemplo demuestra que la adición excesiva de catalizador de cromo al comienzo de la transición puede tener a veces efectos deletéreos, dado que la velocidad de alimentación era suficiente para alcanzar una tasa de producción de resina correspondiente a más de 10 libras/hora/pie³ (162 kg/h/m³) STY para el peso nominal del lecho de 80 libras (36,3 kg) que llenaba sólo la mitad del volumen posible de lecho del reactor. El reinicio de la alimentación de catalizador a una tasa más baja seguido por aumento del peso de lecho a 180 libras (81,6 kg) dio como resultado operación satisfactoria y tasas finales de producción de resina que alcanzaban 8 libras/hora/pie³ STY (130 kg/h/m³) a medida que se incrementaba la tasa de alimentación de catalizador.

Ejemplo 18

Para este estudio se utilizó un reactor piloto de fase gaseosa semejante al de los Ejemplos 14 a 17 a fin de examinar una transición de catalizador Ziegler-Natta a catalizador de cromo basado en éster de cromato que utilizaba sílice 200 °C, monóxido de carbono y AS-990. El mismo operaba inicialmente en condiciones Ziegler nata que utilizaban un catalizador Ziegler-Natta basado en titanio y alimentado en seco que producía un copolímero etileno-hexeno de densidad ASTM 0,920 g/cc de MI 1 (I2) a una temperatura de reacción de 85 °C con un peso de lecho de 100 libras (45,4 kg) y una velocidad superficial del gas de 2,1 pies/s (64 cm/s). La concentración de cocatalizador TEAL en la resina era 170 ppm en peso. Los detalles de la transición se exponen en las líneas de tiempo anotadas de la Figura 11 que representan gráficamente el voltaje estático y las medidas de los termopares de piel de la pared del reactor registradas durante la transición. La transición se prolongó expresamente a fin de registrar los efectos de cada paso en la secuencia.

La alimentación de cocatalizador TEAL se interrumpió primeramente y la adición del catalizador Ziegler-Natta se paró 1 hora después. La reacción de polimerización se dejó disipar al 10 a 20% de su tasa original antes de la inyección de 1900 ppm en peso de sílice 200 °C (basada en peso del lecho de resina), lo que causó un aumento en la anchura de banda de voltaje estático y producción de bandas frías de varios termopares de piel. La adición de 4 ppm en volumen de monóxido de carbono al gas de ciclo 35 minutos más tarde terminó totalmente la reacción de polimerización residual remanente, pero no parecía alterar el voltaje estático o los termopares de piel. Dos dosis de AS-990 llevaron de nuevo los termopares de piel al rango normal e hicieron volver el voltaje estático a 0 voltios con una anchura de banda estrecha. El voltaje estático volvió a ser positivo y las bandas frías de los termopares de piel volvieron a medida que se ajustaban la temperatura y la composición del gas a las condiciones del catalizador de cromo, que mejoraron algo por un venteo del reactor y purga de presión que contribuyeron a reducir la concentración de hexeno en el gas de ciclo. La adición de catalizador basado en éster de cromato afectaba tanto a la carga estática como a los termopares de piel, que finalmente se estabilizaron en valores normales. La reacción de polimerización se inició normalmente.

Ejemplo 19

Para este estudio se utilizó un reactor de lecho fluidizado piloto en fase gaseosa semejante al de los Ejemplos 14 a 18 a fin de examinar una transición de catalizador Ziegler-Natta a catalizador de cromo basado en éster de cromato que utilizaba 5,8% en peso de TEAL sobre sílice 600 °C (600 °C TOS), monóxido de carbono y AS-990. El mismo operaba inicialmente en condiciones Ziegler-Natta utilizando un catalizador alimentado en seco que producía un copolímero etileno-hexeno de densidad ASTM 0,920 g/cc y MI 1 (I2), a 85 °C con un peso de lecho de 100 libras (45,4 kg) y una velocidad superficial del gas de 2,2 pies/s (67,1 cm/s). La concentración de cocatalizador TEAL en la resina era 170 ppm en peso. Los detalles de la transición se exponen en las líneas de tiempo registradas de la Figura 12 que representan gráficamente el voltaje estático y las medidas de los termopares de piel de la pared del reactor registradas durante la transición. La transición se prolongó expresamente a fin de registrar los efectos de cada paso en la secuencia.

La alimentación de cocatalizador TEAL se interrumpió y la adición del catalizador Ziegler-Natta se paró 1 hora más tarde. Se desconectó la alimentación de hexeno y se aumentó la presión parcial de etileno a 200 psi (1.378 kPa) a fin de favorecer la productividad del catalizador Ziegler-Natta restante en el lecho, lo que disminuyó su concentración y la del cocatalizador TEAL remanente en el sistema. La reacción de polimerización se disipó al 10 a 20% de su tasa

original antes de la inyección de 2500 ppm en peso (basada en peso de lecho de resina) de sílice 600 °C que contenía 5,8% peso de TEAL (TOS). Se inició la adición de monóxido de carbono 10 minutos más tarde y terminó totalmente la reacción de polimerización residual. La medida del voltaje estático aumentó con la adición de TOS, y algunos de los termopares de piel se aproximaban más a la temperatura del lecho hasta que se introdujo por primera vez el monóxido de carbono. La carga estática y los termopares de piel volvieron a lo largo del tiempo a sus rangos cuasi-normales a medida que la temperatura de la reacción y la composición del gas de ciclo se modificaban y después de variaciones en la velocidad del gas de ciclo y purgas de presión pequeñas repetidas. Se añadió AS-990 durante 2 horas, en cuyo transcurso los termopares de piel continuaron aproximándose a la temperatura del lecho y la banda de voltaje estático se estrechaba inicialmente y cambiaba luego a valores positivos hasta 150 voltios. El catalizador basado en cromato de sililo se inició con el voltaje estático a este nivel y la polimerización comenzó en pocos minutos. El reactor operó satisfactoriamente excepto por un breve episodio de termopares de piel deprimidos 11 horas más tarde, que correspondían en la línea de tiempos a una retropurga de una llave de presión diferencial del lecho con nitrógeno en el reactor para limpiar la abertura. Este procedimiento común no tiene normalmente efecto alguno sobre el voltaje estático o los termopares de piel.

El ejemplo demostraba una transición satisfactoria desde el catalizador Ziegler-Natta a catalizador basado en cromo utilizando 5,8% peso de TEAL sobre sílice 600 °C Davison Grace. Se empleó AS-990, pero la carga estática del reactor y los termopares de piel tenían rangos normales antes de su introducción, y el estrechamiento inicial de la banda estática antes de su aumento sugiere una concentración óptima de AS-990. La sonda de voltaje estático y los termopares de piel de la pared del reactor pueden utilizarse como indicadores para guiar a un experto en la técnica en lo referente a determinar la cantidad óptima y necesaria de AS-990 a añadir durante la transición. El efecto inicial de la adición de TOS fue llevar los termopares de piel deprimidos más cerca de la temperatura del lecho antes de la adición de monóxido de carbono, lo que sugiere cierta optimización en el procedimiento que puede no emplear monóxido de carbono o añadirlo antes en la transición.

Ejemplo 20

Para este estudio se utilizó un reactor piloto en fase gaseosa similar al de los Ejemplos 14 a 19 a fin de examinar una transición de catalizador Ziegler-Natta a catalizador de cromo basado en éster de cromato utilizando AS-990. El mismo operaba inicialmente en condiciones Ziegler-Natta utilizando un catalizador basado en titanio alimentado en seco que producía un copolímero etileno-hexeno de densidad ASTM 0,990 g/cc con MI 1 (I2) a una temperatura de reacción de 85 °C con un peso de lecho de 100 libras (45,4 kg) y una velocidad superficial del gas de 2,2 pies/s (67,1 cm/s). La concentración del cocatalizador TEAL en la resina era 170 ppm en peso. Los detalles de la transición se exponen en las líneas de tiempo registradas de la Figura 13 que representan gráficamente el voltaje estático y las medidas de los termopares de piel de la pared del reactor registradas durante la transición.

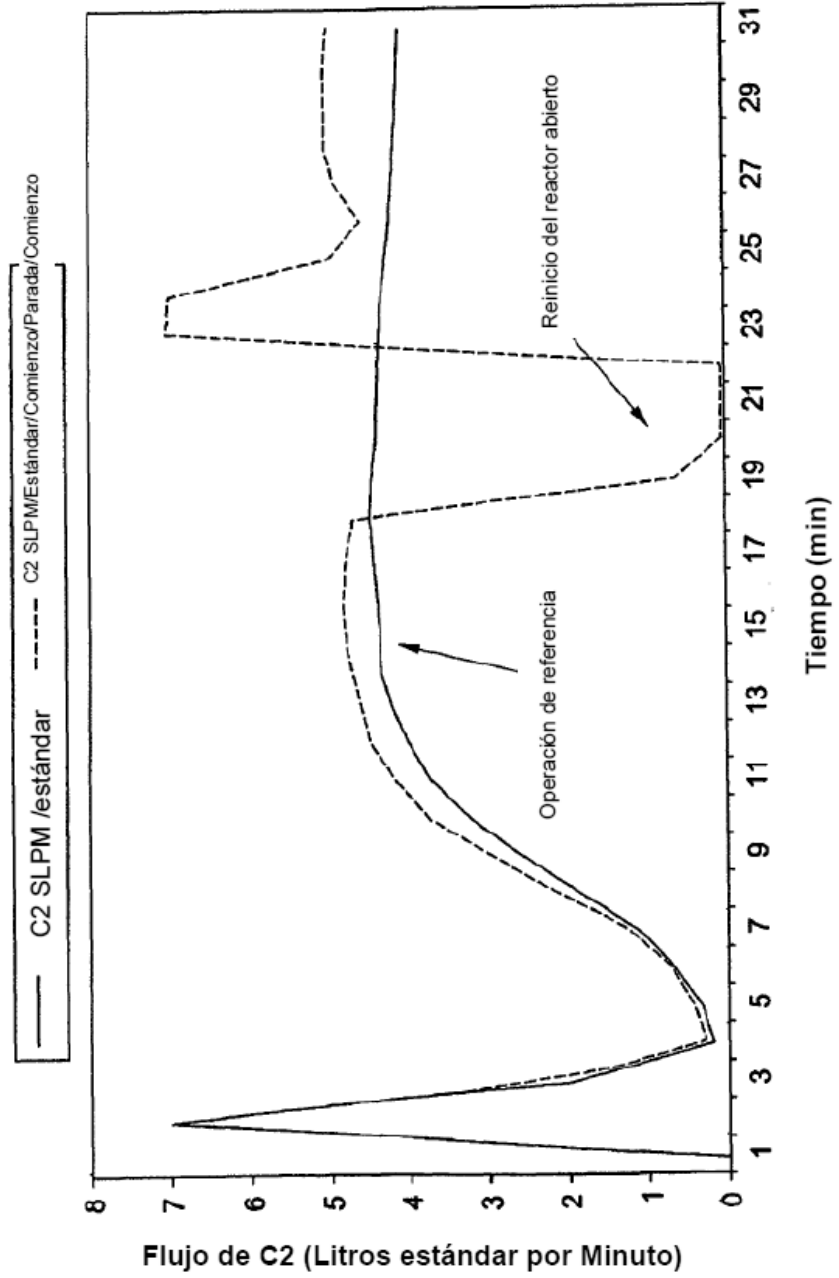
La alimentación de cocatalizador TEAL se interrumpió y la adición de catalizador Ziegler-Natta se paró 1 hora más tarde. Se desconectó la alimentación de hexeno y la presión parcial de etileno se incrementó a 200 psi (1.378 kPa). La reacción de polimerización se disipó al 10 a 20% de su tasa original antes de comenzar la adición de AS-990 como una papilla al 10% en peso en aceite mineral a 20 cc/hora al lecho. La reacción de polimerización se disipó a una tasa incrementada durante la adición de AS-990, pero no terminaba por completo el momento en que se interrumpió AS-990. La cantidad total de AS-990 añadida correspondía a una ratio molar 0,5:1 de AS-990 a TEAL. Los termopares de piel deprimidos de la pared en el lecho fluido volvieron a niveles normales 2 horas después del comienzo del AS-990, durante cuyo tiempo las bandas de voltaje estático se estrecharon hasta alrededor de 0 voltios antes de cambiar a valores positivos de varios centenares de voltios. Fue necesaria una sola purga de presión desde 350 a 250 psi manométricas (2.410 a 1.723 kPa) para reducir la concentración de hexeno en el reactor a la requerida para la operación del catalizador de cromo. Se inició la alimentación de catalizador basado en cromo al lecho fluido del reactor a una tasa baja, y la reacción de polimerización comenzó 6 horas más tarde, lo cual iba acompañado por una depresión de algunas de las temperaturas de los termopares de piel de la pared del reactor. Las medidas de voltaje estático y de los termopares de piel volvieron a valores normales con el tiempo y el reactor operó satisfactoriamente.

Este ejemplo demostró una transición de catalizador Ziegler-Natta a catalizador basado en cromo sin utilización de sílice para adsorber el cocatalizador. Se demostró que el AS-990 eliminaba las bandas frías de los termopares de piel durante la polimerización residual del catalizador Ziegler-Natta. La cantidad de AS-990 añadida puede ser optimizada por un experto en la técnica a la exactamente suficiente para estrechar la banda estática y eliminar las bandas frías de los termopares de piel. Esto puede aumentar la productividad del catalizador basado en cromo en la transición.

REIVINDICACIONES

1. Un método de realización de una transición desde un primer catalizador a un segundo catalizador en un reactor de polimerización de olefinas, que comprende:
- añadir un agente adyuvante de la transición (TAA) y añadir un agente adsorbente del cocatalizador (CAA), en donde dicho TAA se selecciona de uno de aminas alcoxiladas, amidas alcoxiladas, o combinaciones de las mismas, y añadir un agente adsorbente del cocatalizador (CAA), en donde dicho primer catalizador comprende al menos un catalizador Ziegler-Natta que comprende dicho catalizador, un cocatalizador y opcionalmente un soporte, y dicho segundo catalizador comprende al menos un catalizador basado en cromo.
2. El método de la reivindicación 1, en donde dicho TAA es uno de una amina C13-C15 etoxilada, una estearilamina etoxilada, o combinaciones de las mismas.
3. El método de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde dicho TAA se añade a uno de: un lecho fluido, una altura libre, o antes o después de un refrigerante o antes o después de un compresor, de un reactor en fase gaseosa en el que dicho TAA se añade en un momento de: antes o después de parar la alimentación de dicho primer catalizador, y antes o después de parar la alimentación de un cocatalizador.
4. El método de la reivindicación 1, en donde dicho CAA comprende un óxido inorgánico seleccionado de uno de sílice, alúmina o combinaciones de los mismos, en donde dicho CAA está sustancialmente exento de metales de transición.
5. El método de la reivindicación 4, en donde dicho TAA se añade después de dicha interrupción de la alimentación de dichos catalizador y cocatalizador, pero antes de añadir dicho CAA.
6. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende además la adición de un agente desactivador (DA).
7. El método de la reivindicación 6, en donde dicho TAA se añade simultáneamente con, después o antes de la adición de dicho DA, en donde dicho TAA se añade después del comienzo de la alimentación de dicho segundo catalizador.
8. El método de la reivindicación 7, en donde dicho TAA se añade en partes alícuotas múltiples en momentos diferentes, seleccionados de uno de: después de la edición de un agente desactivador (DA), pero antes de la adición de dicho CAA, después de la adición de CAA, o durante el comienzo de la adición de dicho segundo catalizador.
9. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde dichas aminas y/o amidas comprenden diversas longitudes de ácidos grasos.
10. El método de cualquiera de las reivindicaciones 3 a 9, en donde algo o la totalidad de dicho TAA está adsorbido, depositado o impregnado sobre dicho CAA, en donde dicha adsorción, deposición o impregnación tiene lugar antes de la adición a dicho reactor, o dicho TAA se premezcla y se coalimenta con dicho CAA a dicho reactor.
11. El método de la reivindicación 10, en donde dicho TAA se añade a dicho reactor en una cantidad eficaz para reaccionar con dicho cocatalizador.

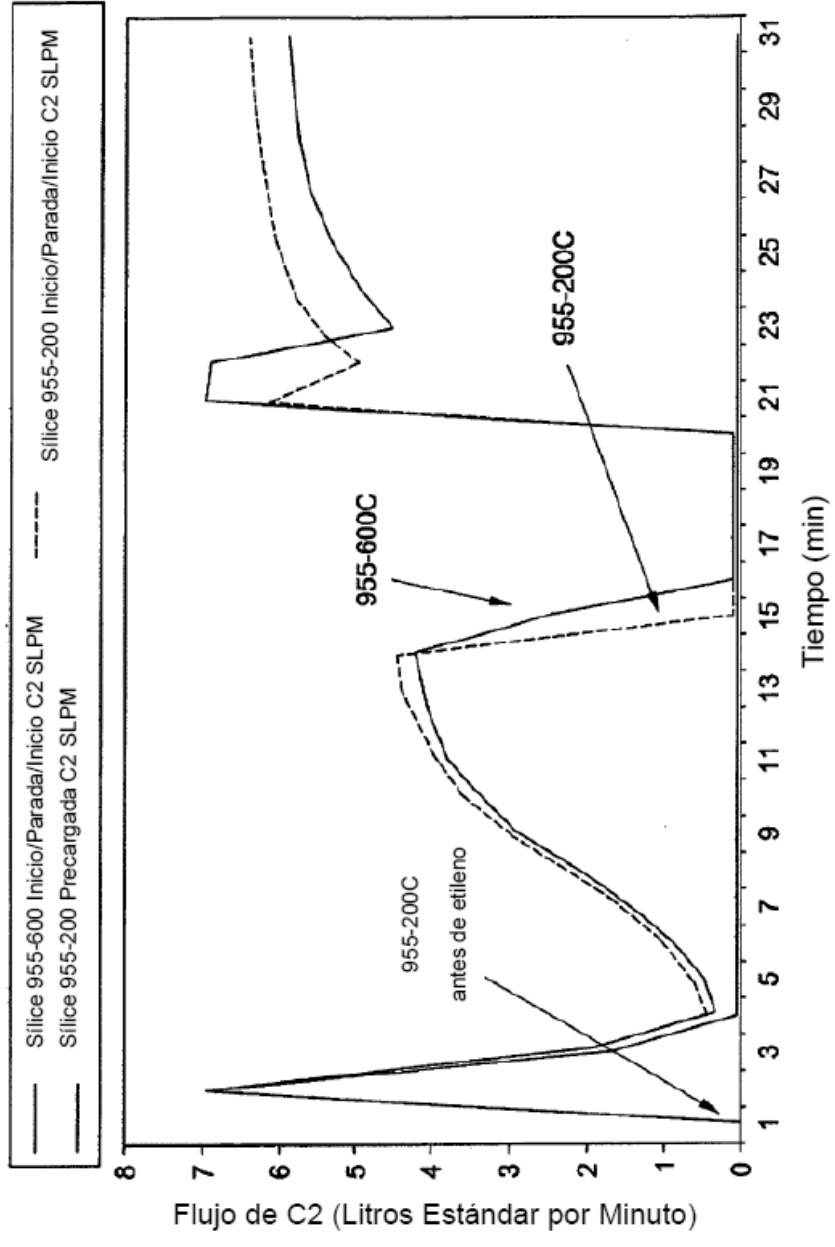
Polimerización Estándar e Interrumpida de Catalizador Ziegler-Natta en Papilla Secado por pulverización
 Perfil Estándar de Absorción de Etileno



*

Fig. 2 Adición de Sílice a la polimerización interrumpida de Catalizador Ziegler-Natta en Papilla Secado por pulverización

Catalizador + Sílice; Absorción de Etileno



Polimerización Estándar e Interrumpida
de Catalizador Ziegler-Natta Particulado Seco

Perfil Cinético Estándar

Fig. 3

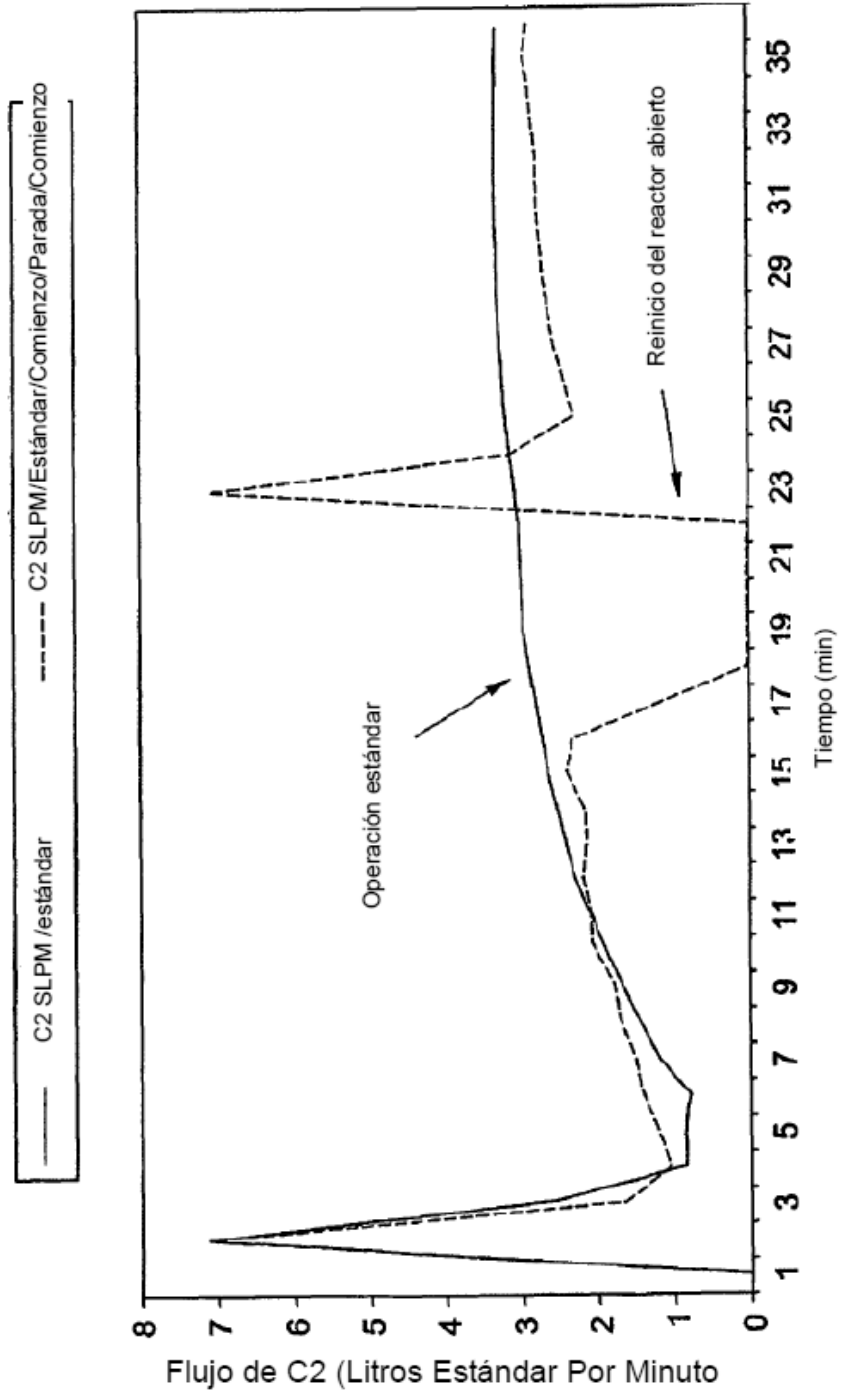
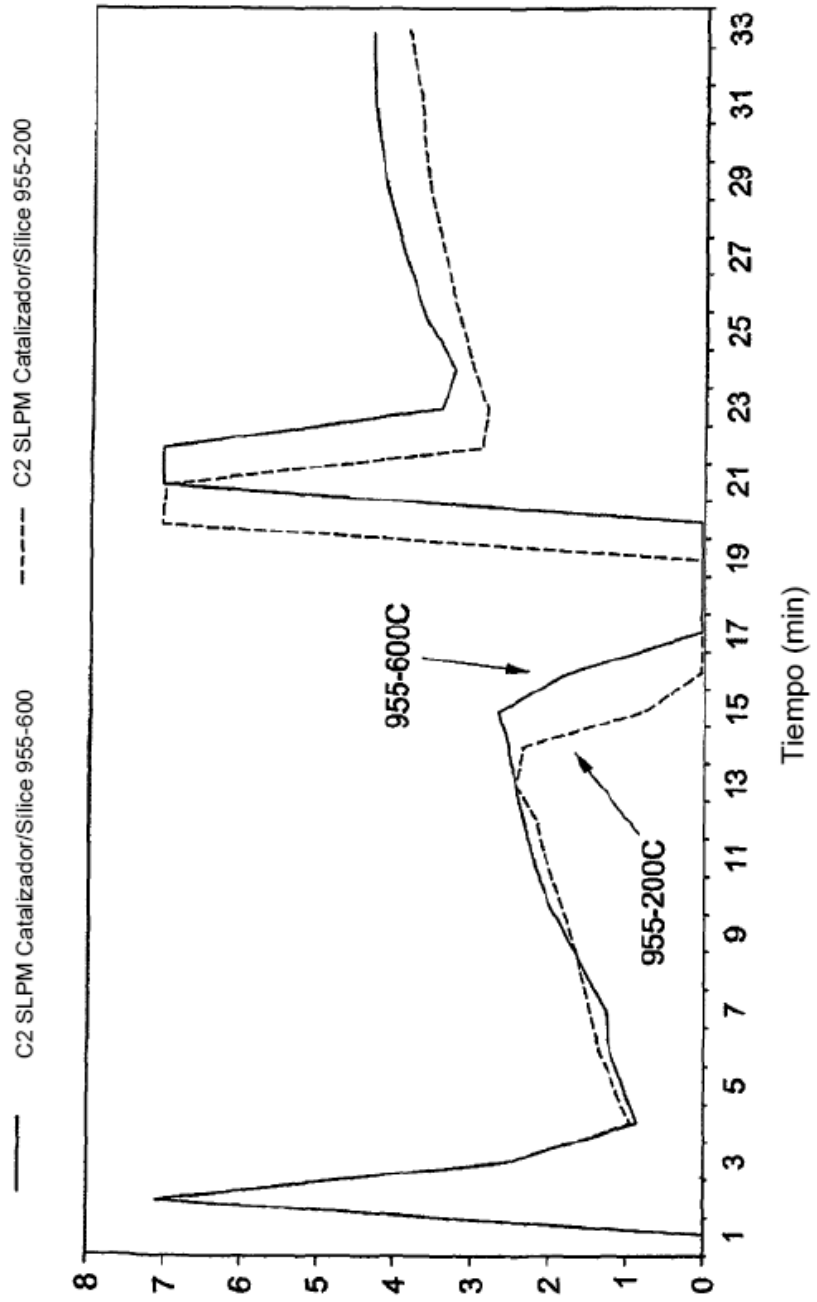


Fig. 4 Adición de Sílice a la Polimerización Interrumpida de Catalizador Ziegler-Natta Particulado Seco

Catalizador + Sílice



Adición de AS-990 a la Polimerización Interrumpida
de Catalizador Ziegler-Natta Particulado Seco
Catalizador + AS-990

Fig. 5

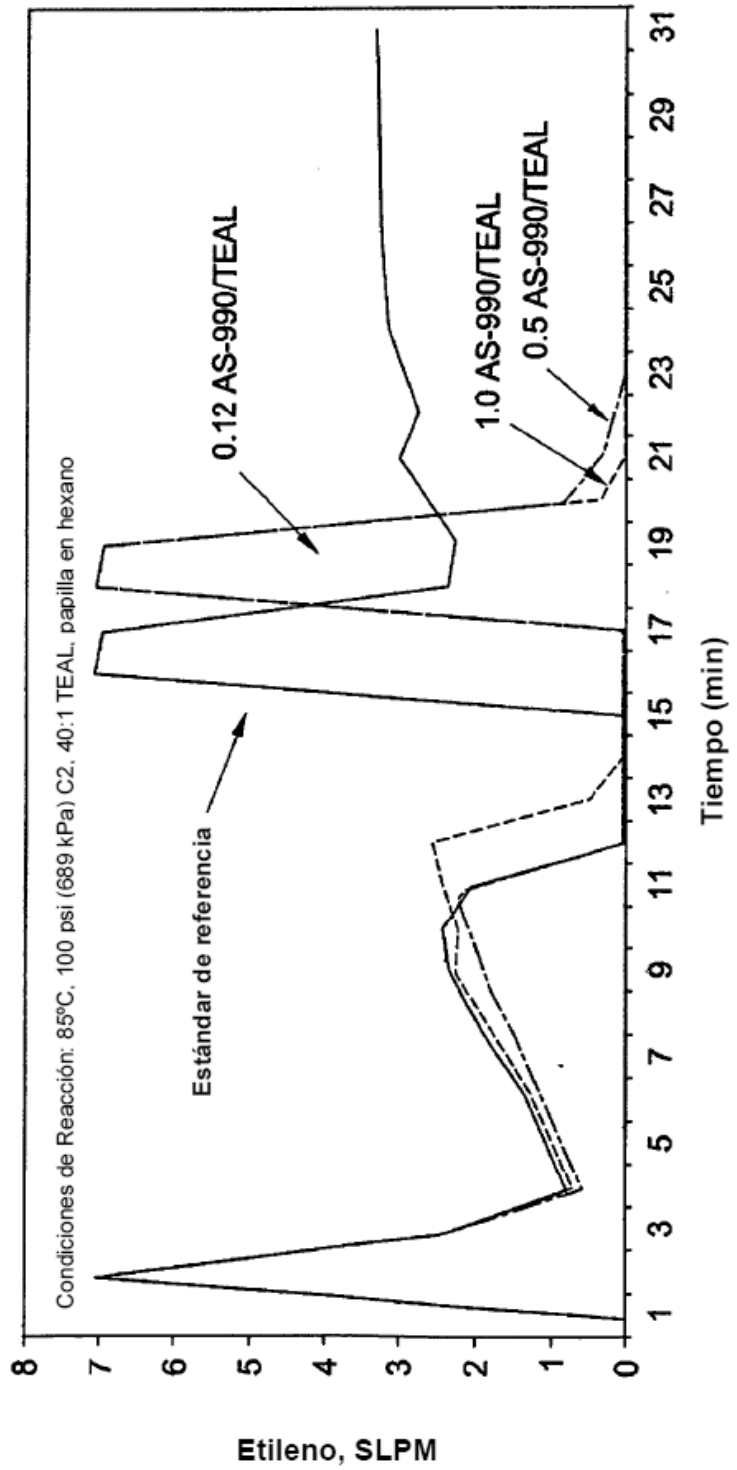
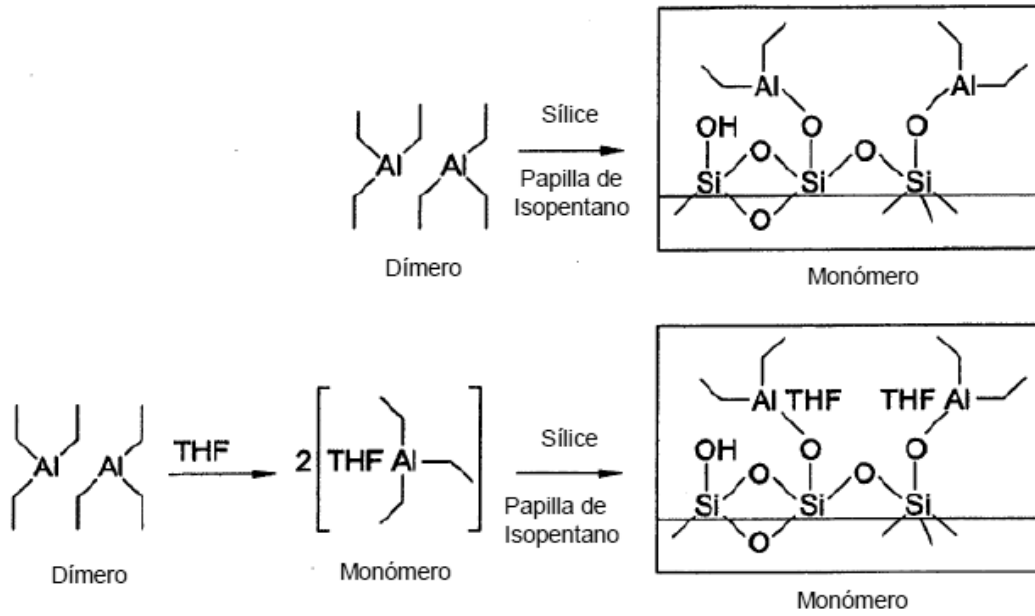


Fig. 6

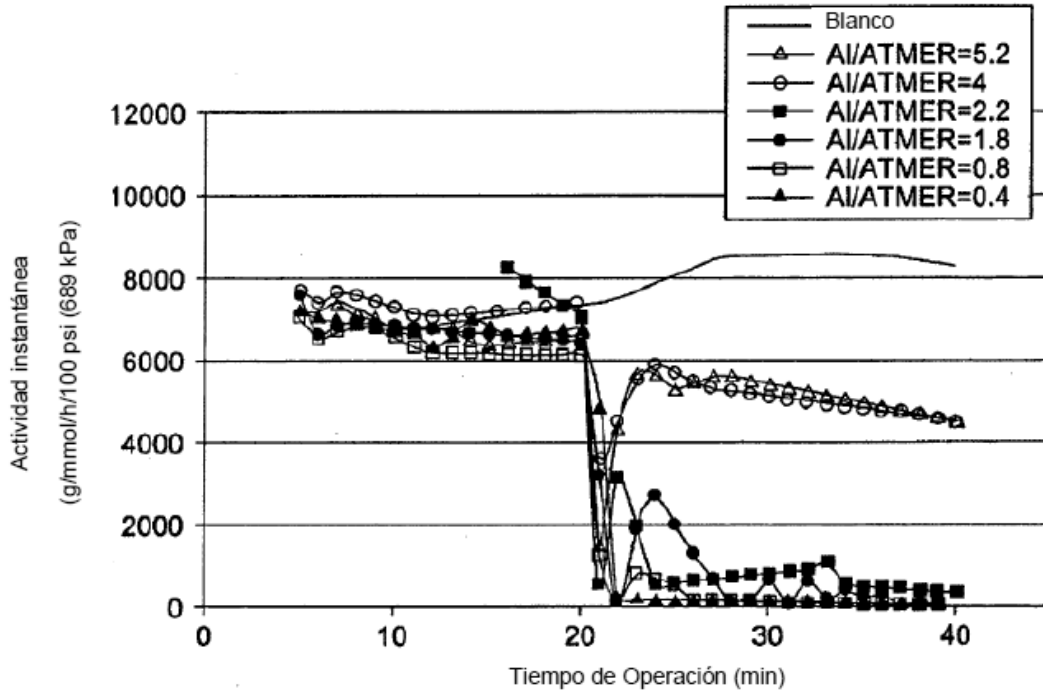
Adsorción de Trietil-Aluminio sobre Sílice



Absorción de Aluminio Trietil Aluminio sobre Sílice en Medios de Hexano y THF				
Tip0 de Sílice	Reactivo	Disolvente	Mmoles totales Al/g	Mmoles reactivo/g Absorbido
955-600	TEAL	Hexano	1.38	1.38
955-600/TOS	TEAL	Hexano	1.30	0.81
955-200	TEAL (rápido)	Hexano	1.49	1.49
955-200	TEAL (lento)	Hexano	1.48	1.48
952-600	TEAL	THF	0.75	0.75

Fig. 7

Perfiles de Destrucción de ATMER-163 para Catalizador Ziegler-Natta en Papilla Secado por Pulverización



ATMER como Agente de Destrucción para Catalizador Ziegler-Natta en Papilla Secado por Pulverización

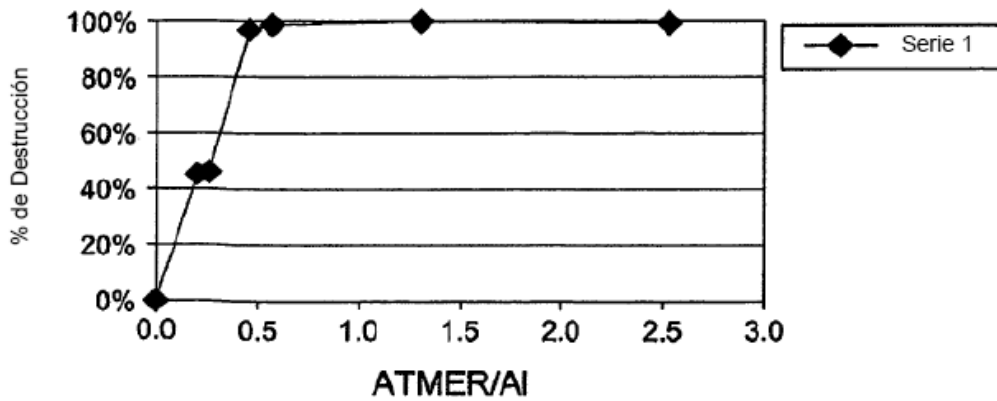
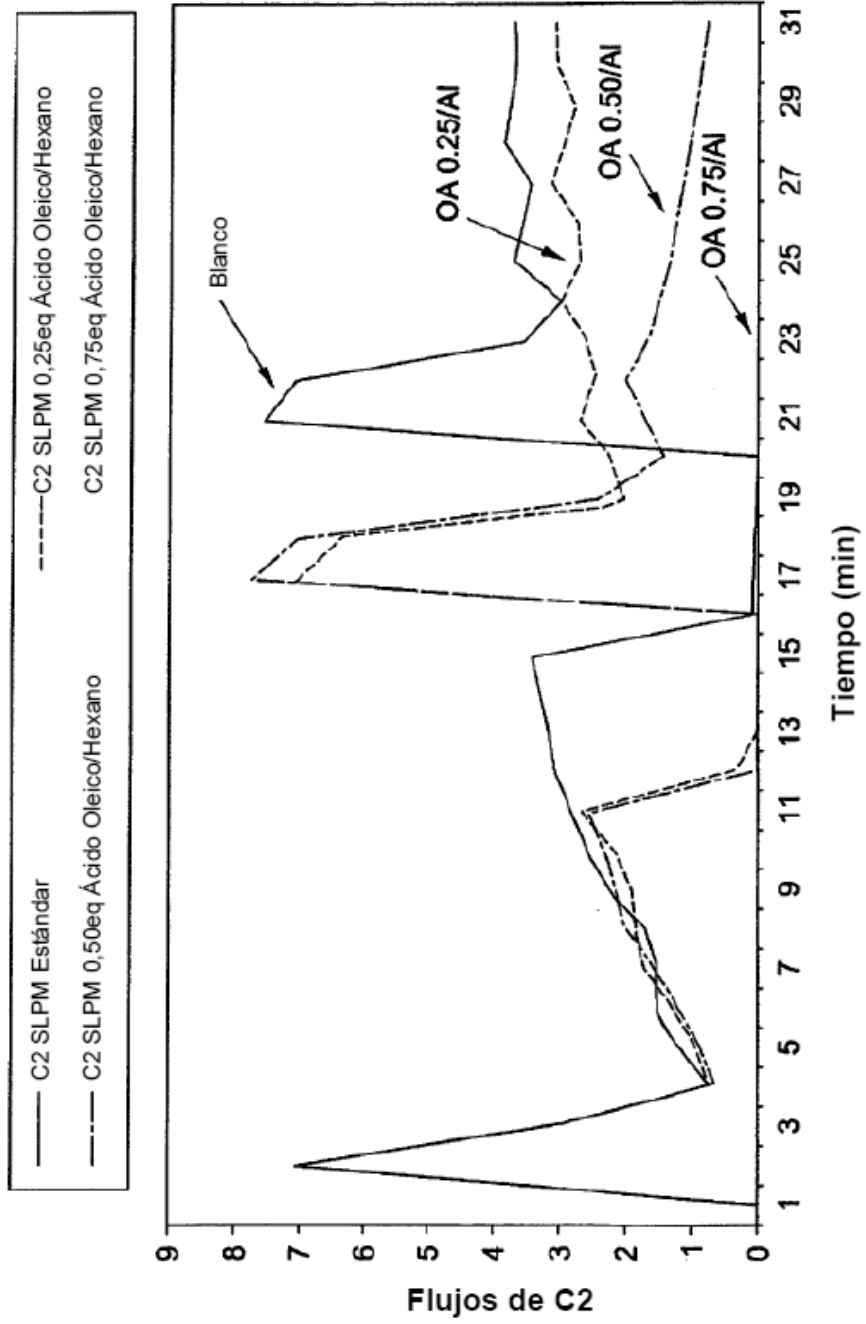
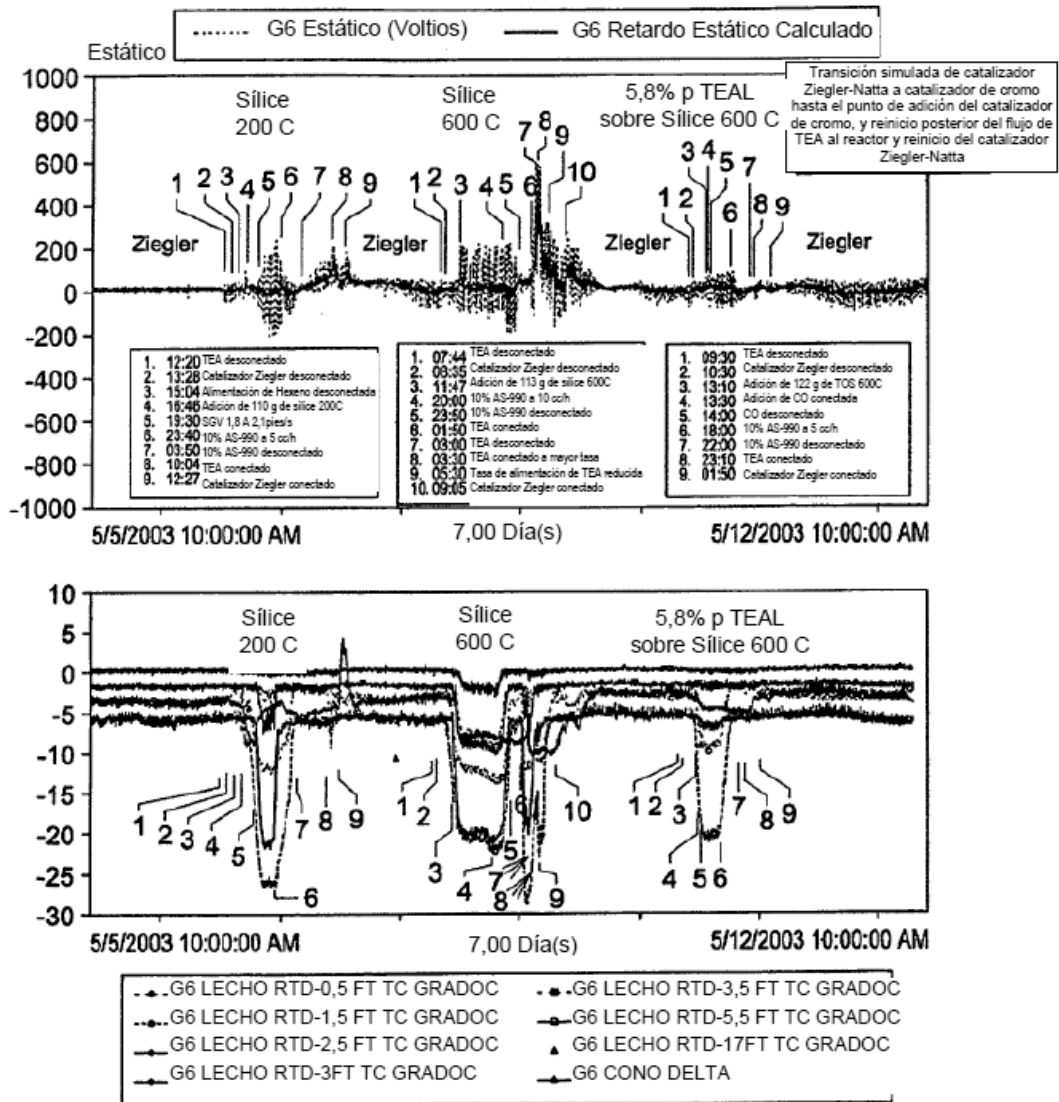


Fig. 8 Adición de Ácido Oleico a la Polimerización Interrumpida de Catalizador Ziegler-Natta Particulado Seco





El tipo de silice afectaba a la respuesta de voltaje estático del reactor y qué tempopares de piel de la pared registraban temperatura baja y en qué grado

Fig. 9

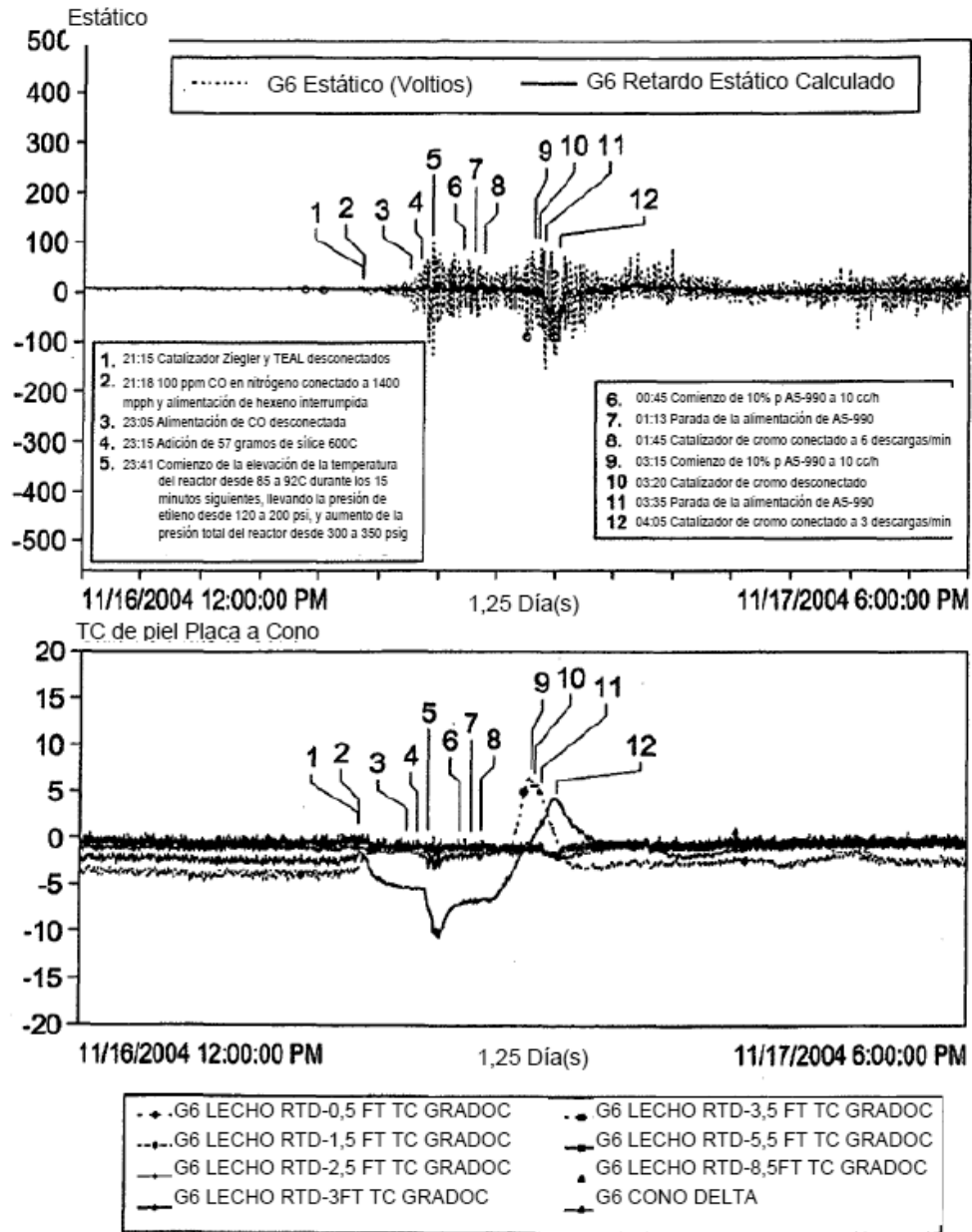
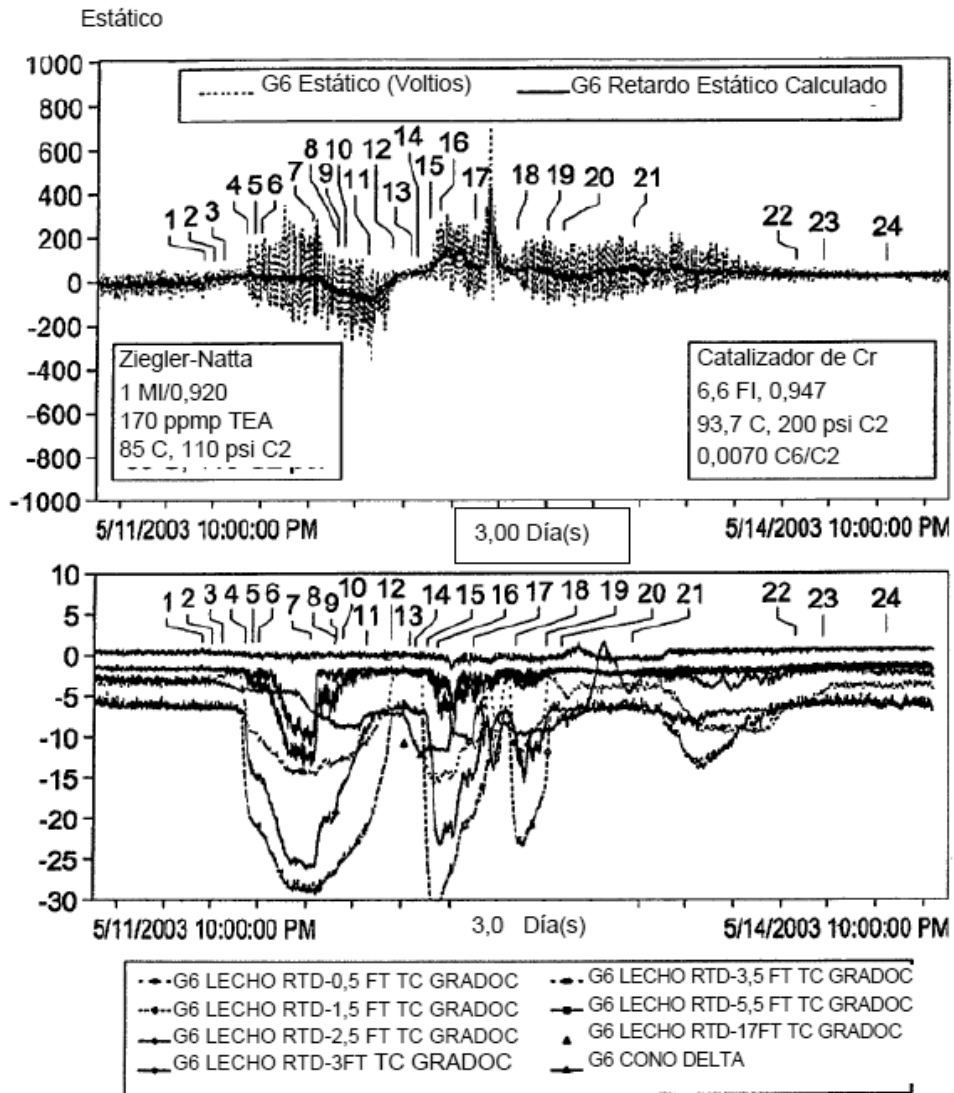
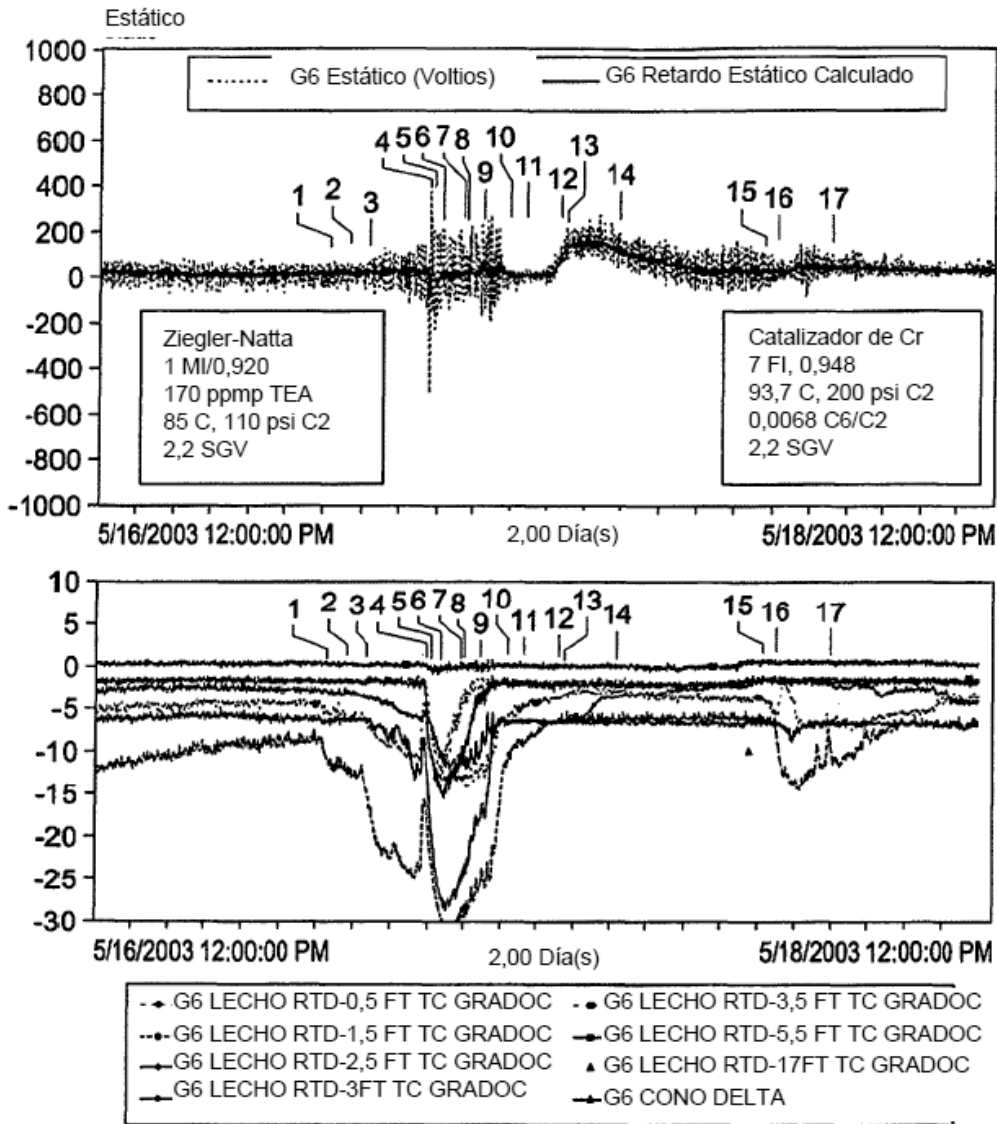


Fig. 10



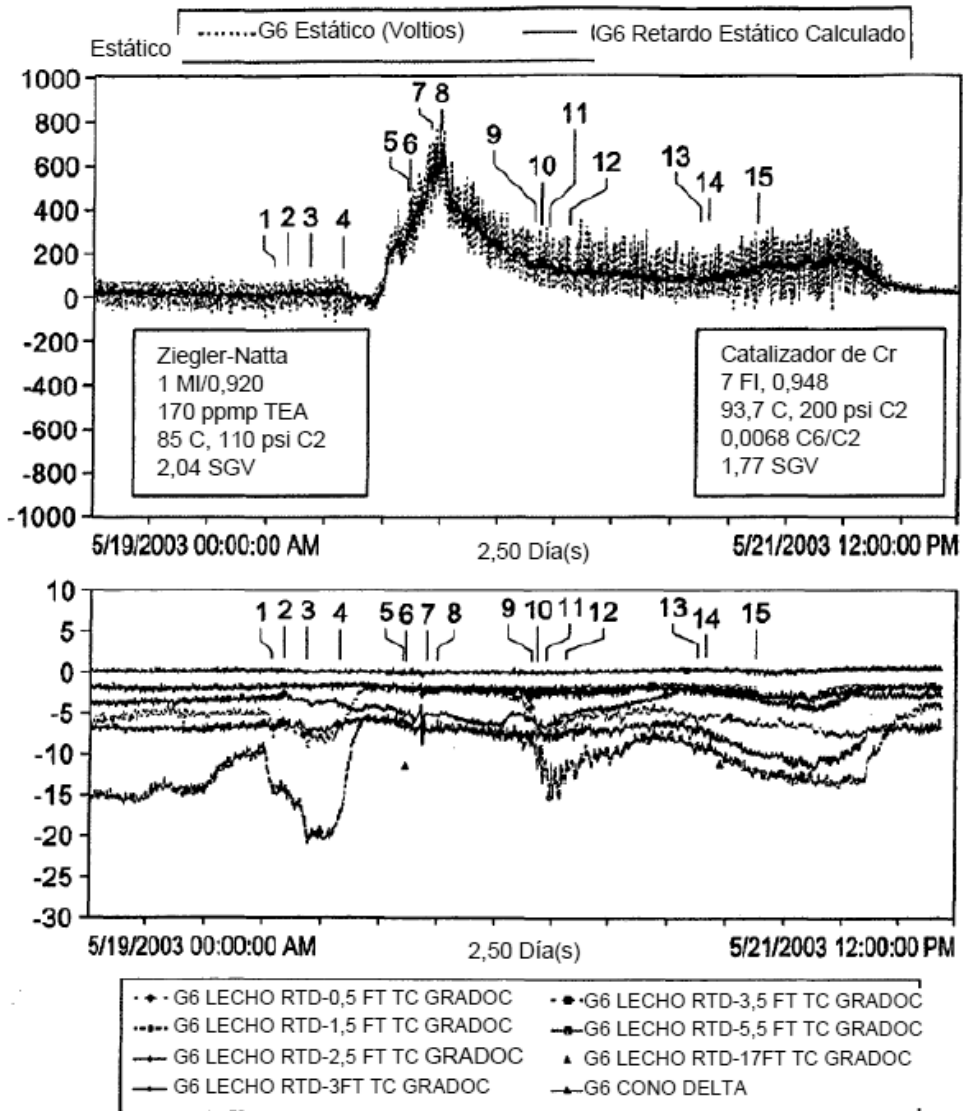
- | | |
|---|--|
| 1. 07:00 TEA desconectado | 200 psi – H2/C2 constante |
| 2. 08:00 Catalizador Ziegler desconectado | 15,02:00 La temperatura alcanza 92C |
| 3. 08:45 Hexeno desconectado | 16,03:00 El etileno alcanza aproximadamente 195 psi |
| 4. 10:50 86 g de sílice 200C al lecho | 17,06:00 Soplado a fondo de Rx y purga de N2 |
| 5. 11:25 Comienzo de la adición de CO | 18,09:30 En condiciones de catalizador Cr, C2 a 180 psi – catalizador Cr conectado |
| 6. 11:55 CO acabado – 4ppmv | 19,12:00 Catalizador Cr desde 2 a 3 disparos/min |
| 7. 16:20 10%p AS-990 a 5 cc/h al lecho | 20,13:25 Catalizador Cr hasta 5 disparos/min |
| 8. 18:20 AS-990 desconectado | 21,19:30 Peso de lecho a 180 libras y Cat. Cr a 3,5 Disparos/min |
| 9. 18:25 Disminución de SGV desde 2,1 a 1,8 pie/s | 22,09:20 Aumento de C2 – 180 a 200 psi |
| 10. 18:55 10 st% AS-990 conectado de nuevo 5 cc/h | 23,11:30 Disminución de H2/C2 – 0,16 a 0,05 |
| 11. 21:00 Aumento de SGV a 2,2 pie/s | 24,16:50 Aumento de T desde 92 a 93,7C |
| 12. 23:05 AS-990 desconectado | |
| 13. 00:30 Disminución de SGV a 1,8 pie/s | |
| 14. 01:00 Aumento de T a 92C & C2 a | |

Fig. 11



- | | |
|---|--|
| 1. 00:25 TEA desconectado | 9. 08:30 Comienzo de la 1ª de 5 minipurgas desde 350 a 250 psi |
| 2. 01:25 Catalizador Ziegler desconectado | 10. 10:00 Terminación de las minipurgas |
| 3. 02:40 Hexeno desconectado, aumento de C2 desde 110 a 200 psi | 11. 10:45 10% p de AS-90 a 5 cc/h al lecho. |
| 4. 05:40 Adición de 114 g TOS al lecho | 12. 12:45 As-990 desconectado |
| 5. 05:50 Comienzo de la adición de CO | 13. 13:05 Catalizador Cr conectado a 1,5 |
| 6. 06:20 CO acabado - 4ppmv
Comienzo del aumento de Rx T | 14. descargas/min |
| 7. 07:35 Rx T llega a 92 C | 15. 16:00 Catalizador Cr a 2,0 descargas/min
23:40 El peso de lecho alcanzó 180 libras. |
| 8. 07:45 SGV cambia desde 2,2 a 1,8 cinco veces. Acabado a 08:25 y se deja a 2,2 pies/s | 16. Aumento de Rx T desde 92 a 93C |
| | 17. 00:21 Soplado del lecho y las llaves de la placa |

Fig. 12



- | | |
|--|--|
| <ol style="list-style-type: none"> 1. 12:25 /TEA desconectado 2. 13:25 Catalizador Ziegler desconectado 3. 15:00 Hexeno desconectado, aumento de C2 desde 110 a 200 psi 4. 17:15 Comienzo de la adición de 10% p de papilla de AS-990 a 20 cc/h al lecho 5. 21:20 Interrupción de AS-990 6. 21:30 Aumento de Rx T 7. 23:20 Rx T alcanza 92 C. Un soplado a fondo a 250 psi para alcanzar la ratio C6/C2 diana del catalizador de Cr | <ol style="list-style-type: none"> 8. 00:00 Catalizador Cr a 1,5 disparos/min/ 9. 06:26 SGV desde 2,04 a 1,90 10. 07:00 SGV desde 1,90 a 1,77 11. 07:30 Catalizador a 2,0 disparos/min 12. 09:00 Catalizador a 3,0disparos/min 13. 18:00 El peso de lecho alcanza 180 libras 14. 18:35 Aumento de Rx T hasta 93 C 15. 22:00 Aumento de Rx T hasta 93,7 C |
|--|--|

Fig. 13

Fig. A
 Efecto del Ácido Oleico y TEAL sobre el Catalizador Basado en Éster de Cromato

