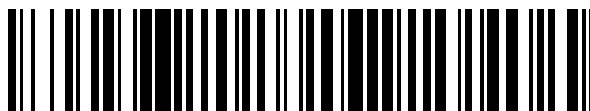


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 540 128**

51 Int. Cl.:

C08F 210/02 (2006.01)

C08F 210/16 (2006.01)

C08F 4/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.10.2011 E 11764558 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.03.2015 EP 2635612**

54 Título: **Proceso para la activación de un catalizador soportado con base en óxido de cromo**

30 Prioridad:

01.11.2010 EP 10189544

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

08.07.2015

73 Titular/es:

**INEOS SALES (UK) LIMITED (100.0%)
Hawkslease Chapel Lane
Lyndhurst, Hampshire SO43 7FG, GB**

72 Inventor/es:

**MOINEAU, CHRISTOPHE y
DETOURNAY, STEPHAN**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 540 128 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 la activación de un catalizador soportado con base en óxido de cromo

La presente invención se relaciona con un proceso para la activación de un catalizador soportado con base en óxido de cromo.

- 5 En particular, la presente invención se relaciona con un proceso para la polimerización de olefinas, en particular polimerización en fase gas de olefinas, con la ayuda de un catalizador soportado con base en óxido de cromo.

Más particularmente, la presente invención se relaciona con un proceso para la polimerización de olefinas, en particular polimerización en fase gaseosa de olefinas, con la ayuda de un catalizador soportado con base en óxido de cromo el cual ha sido sometido a un método de activación mejorada.

- 10 La WO2008074467 divulga un proceso para la producción de catalizadores de cromo, que comprende las etapas de:
a) aplicar uno o más compuestos de cromo a un soporte inorgánico finamente dividido para formar un precursor de catalizador, b) tratar térmicamente el precursor de catalizador, siendo llevada a cabo la etapa de tratar térmicamente el precursor del catalizador durante al menos parte del tiempo en una atmósfera oxidante y de tal manera que no se exceda una temperatura máxima de 350 °C a 1050 °C, en donde la duración de la etapa de tratamiento térmico a
15 una temperatura de por encima de 300 °C es de al menos 1500 minutos.

- M.P. McDaniel et al. han publicado un artículo (Applied Catalysis A: general 335 (2008) 252-261), el cual informa de los intentos de definir los principios subyacentes que controlan la activación del catalizador de cromo/sílica de Phillips durante la calcinación de lecho fluido. Este estudio se concentra en el efecto de la humedad sobre la estabilidad del cromo hexavalente durante la activación; se identifican el peso de la carga de catalizador, la
20 velocidad del gas de fluidización y la rata de rampa de temperatura como las tres principales variables de activación que influyen en la concentración de humedad.

- Los documentos WO 2009/097379, WO 03/033550 y EP 2 172 490 divulgan procesos para la polimerización de olefinas en la fase gaseosa en la cual se activa primero un catalizador de cromo. Todos ellos son sin embargo inactivos con respecto a la velocidad del gas de fluidización, para no hablar acerca de una modificación de esta
25 velocidad durante el proceso de activación.

- Mientras que, como se ejemplifica por la técnica anterior en el campo, es de conocimiento general común producir polímeros en fase gaseosa en presencia de un catalizador soportado con base en óxido de cromo, el experto en la técnica todavía está tratando de obtener polímeros con la combinación correcta de propiedades del producto, particularmente propiedades apropiadas para los propósitos de los tubos, mientras que todavía tienen una alta
30 productividad y evitan problemas de producción, por ejemplo, finos y/o perturbaciones de temperatura. Por lo tanto, sería deseable obtener un producto de resina con propiedades deseables, por ejemplo, para tuberías, buen balance de propiedades entre la resistencia al agrietamiento por tensión ambiental (ESCR), comportamiento de arrastre, resistencia contra la propagación rápida de grietas y comportamiento reológico, para películas, buen balance de propiedades entre estabilidad de burbuja, resistencia al impacto, resistencia al desgarre y para moldeo por soplado,
35 buen balance de propiedades entre la ESCR, resistencia al impacto y el comportamiento reológico, mientras que también se logra alta actividad del catalizador y alta rata de producción, en particular utilizando un proceso en fase gaseosa, más particularmente un proceso en fase gaseosa de lecho fluidizado.

- Es por tanto un objetivo de la presente invención proveer un proceso para preparar (co-) polímeros de etileno, preferiblemente en fase gaseosa, teniendo el buen balance de propiedades como se describe anteriormente, en presencia de un catalizador soportado con base en óxido de cromo que tenga buena actividad.
40

- Tal objetivo ha demostrado ser un reto muy difícil a pesar de todos los esfuerzos de investigación realizados por los Solicitantes en los últimos años. En el curso de dichos esfuerzos de investigación, y en particular en el curso de la utilización de procedimientos preferidos de activación de dos pasos (por el cual un catalizador soportado con base en óxido de cromo es sometido a una activación individual en dos etapas como se describe adicionalmente en términos generales, por ejemplo, en McDaniel "A Review of the Phillips Supported Chromium Catalyst and Its Commercial Use for Ethylene Polymerization" in Advances in Catalysis, Vol. 53, Chapter 3, Section 12.4 "Commercial Practice" o en US 4,147,849) en un reactor de lecho fluidizado comercial, los Solicitantes han encontrado inconvenientes de fragmentaciones críticas de catalizadores.
45

- Es por lo tanto un objetivo adicional de la presente invención proveer un proceso para la preparación de (co-)polímeros de etileno, preferiblemente en fase gaseosa, en presencia de un catalizador soportado con base en óxido de cromo el cual no sufre de dichos problemas de fragmentación.
50

El objeto de la presente invención es por lo tanto un proceso para la activación de un catalizador soportado con base en óxido de cromo en un reactor de activación de lecho fluidizado el cual comprende un lecho de catalizador fluidizado que es fluidizado por un gas de fluidización, incluyendo dicha activación el tratamiento a temperaturas por

encima de 500 °C, caracterizado en que la velocidad de fluidización (V_{f1}) del gas de fluidización es mantenido inicialmente por debajo de 6.5 centímetros por segundo (cm/seg), preferiblemente por debajo de 6 cm/seg, más preferiblemente por debajo de 5.5 cm/seg, incluso más preferiblemente por debajo de 5 cm/seg hasta que la temperatura dentro del reactor de activación alcance al menos 200 °C, y dicho gas de fluidización se lleva entonces a un valor (V_{f2}) el cual es al menos 1 cm/seg mayor que V_{f1} .

A la vez que no se quiere estar ligado por esta teoría, los Solicitantes creen que la combinación de unas velocidades de fluidización inferiores y superiores junto con un control estricto de la velocidad de fluidización durante el incremento de la temperatura inicial dentro del reactor de activación de lecho de fluidización confirió al catalizador propiedades únicas, por ejemplo, ausencia total de fragmentación durante la polimerización en fase gaseosa de olefinas en presencia de dicho catalizador.

Adicionalmente, el objeto de la presente invención es un proceso para la polimerización, preferiblemente la polimerización en fase gaseosa, de al menos una alfa olefina que contiene de 2 a 12 átomos de carbono en presencia de un catalizador soportado con base en óxido de cromo el cual ha sido sometido a un tratamiento de activación en un reactor de activación de lecho fluidizado el cual comprende un lecho de catalizador fluidizado que es fluidizado por un gas de fluidización a temperaturas por encima de 500 °C caracterizado porque la velocidad de fluidización (V_{f1}) del gas de fluidización se mantiene inicialmente por debajo de 6.5 centímetros por segundo (cm/seg), preferiblemente por debajo de 6 cm/seg, más preferiblemente por debajo de 5.5 cm/seg, incluso más preferiblemente por debajo de 5 cm/seg hasta que la temperatura dentro del reactor de activación alcanza al menos 200 °C, y dicho gas de fluidización es llevado entonces a un valor (V_{f2}) el cual es al menos 1 cm/seg mayor que V_{f1} .

Los solicitantes han descubierto inesperadamente que los problemas de fragmentación encontrados con los métodos de la técnica anterior podrían superarse controlando de forma activa la velocidad del gas de fluidización durante el tratamiento térmico inicial del catalizador soportado con base en óxido de cromo. En efecto, el mantenimiento de la velocidad del gas de fluidización en niveles bajos durante cierto periodo de tiempo durante el paso de tratamiento térmico inicial del catalizador soportado crudo con base en óxido de cromo antes de incrementar dicha velocidad a un valor más alto, ha demostrado ser crítico para la obtención del polímero final que presenta las propiedades del producto deseado, mientras que supera los problemas de la técnica anterior de fragmentación del catalizador.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, el control anterior de la velocidad de fluidización durante la etapa inicial del proceso de activación es mantenido hasta que la temperatura dentro del reactor de activación alcance 250 °C, preferiblemente 300 °C; también puede ser ventajosamente mantenido correspondientemente hasta los 400 °C o 500 °C o incluso los 600 °C.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, la velocidad de fluidización durante la etapa inicial del proceso de activación es mantenida por encima de 1.5 cm/s, preferiblemente por encima de 2 cm/s.

El gas de fluidización utilizado durante la etapa inicial del proceso de activación, puede ser ventajosamente escogido entre los gases inertes, por ejemplo, nitrógeno, y/o los gases oxidantes, por ejemplo aire, o secuencialmente un gas inerte seguido por un gas oxidante; un gas inerte es utilizado preferiblemente como gas de fluidización durante esta etapa de activación inicial.

De acuerdo con una realización de la presente invención, el lecho del catalizador activado de acuerdo con la presente invención tiene una altura en reposo de al menos 0.5 metros, preferiblemente al menos 1 metro, más preferiblemente al menos 1.5 metros. De hecho, los Solicitantes han encontrado en el curso de sus desarrollos que era crítico el control de la velocidad de fluidización del gas de fluidización durante la etapa inicial de la activación dentro de su reactor de activación de lecho fluidizado comercial. Este hallazgo fue inesperado debido a que el mismo problema/solución no es aplicable a activadores a pequeña escala, por ejemplo activadores a escala de laboratorio en donde pueden utilizarse unos rangos muy amplios de velocidades del gas de fluidización durante la activación del catalizador sin presentar diferencias significativas en las propiedades finales del catalizador activado. Es por esto que la persona experta en la técnica concentró sus estudios durante las últimas décadas en la temperatura, las rampas de temperatura, los tiempos de retención de la temperatura y la naturaleza del gas de fluidización. Para activadores a escala comercial, la persona experta en la técnica usualmente recomendó utilizar velocidades del gas de fluidización mucho más allá de 6 cm/s, preferiblemente al menos de 9 cm/seg con el fin de garantizar una fluidización apropiada del lecho.

La etapa de fluidización inicial del proceso de activación de acuerdo con la presente invención es seguido entonces por al menos otra etapa de fluidización la cual se lleva a cabo en el mismo lecho del catalizador en el mismo reactor de activación con un gas de fluidización en donde dicho gas de fluidización es llevado a un valor (V_{f2}) el cual es al menos 1 cm/seg mayor que V_{f1} . Dicha velocidad de fluidización V_{f2} es preferiblemente al menos 1.5 cm/seg mayor que V_{f1} , más preferiblemente al menos 2 cm/seg mayor que V_{f1} .

El gas de fluidización utilizado durante esta etapa consecutiva del proceso de activación, ventajosamente, puede ser escogido entre los gases inertes, por ejemplo, nitrógeno, y/o los gases oxidantes, por ejemplo aire, o secuencialmente (y preferiblemente) un gas inerte seguido de un gas oxidante.

5 Dicha etapa de fluidificación consecutiva incluye preferiblemente tratamientos térmicos con temperaturas de retención mayores que 500 °C, preferiblemente mayores que 600 °C.

10 Dicha etapa de fluidización consecutiva comprende así preferiblemente el uso de una velocidad de fluidización Vf2 la cual es al menos 1 cm/seg mayor que Vf1. Dicha velocidad de fluidización Vf2 es preferiblemente al menos 1.5 cm/seg mayor que Vf1, más preferiblemente al menos 2 cm/seg mayor que Vf1. Vf2 es preferiblemente de al menos 6 cm/s, preferiblemente al menos 7 cm/s, por ejemplo al menos 8 cm/s. Con el fin de evitar arrastres o turbulencias excesivas en el interior del reactor de activación, dicha velocidad del gas de fluidización es usualmente mantenida por debajo de 12 cm/s, preferiblemente por debajo de 11 cm/s, por ejemplo por debajo de 10 cm/s.

La duración de la etapa de fluidización de acuerdo con la presente invención no es crítica pero preferiblemente dura al menos 10 minutos, preferiblemente al menos 1 hora, más preferiblemente al menos 3 horas, por ejemplo al menos 8 horas.

15 La duración de la etapa de fluidización consecutiva de acuerdo con la presente invención no es crítica pero preferiblemente dura al menos 10 minutos, preferiblemente al menos 1 hora, más preferiblemente al menos 3 horas, por ejemplo al menos 8 horas.

20 De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, la etapa de fluidización consecutiva (esto es, la etapa de fluidización llevada a cabo a una velocidad de fluidización más alta) comprende al menos dos pasos separados de tratamiento térmico en donde

○ el primer paso consiste en llevar el catalizador desde la etapa inicial bajo una atmósfera inerte a una temperatura comprendida entre 600 y 900 °C y luego mantener el catalizador durante un tiempo de retención de menos de o igual a 8 horas bajo una atmósfera inerte a una temperatura comprendida entre 600 y 900 °C, y

25 ○ el segundo paso consiste en el tratamiento del catalizador procedente del paso 1 bajo una atmósfera oxidante, preferiblemente aire, a una temperatura comprendida entre 400 y 700 °C durante un tiempo de retención comprendido entre 2 y 10 horas, y

○ en donde la temperatura máxima del paso 2 es siempre inferior a la temperatura máxima del paso 1 y en donde la diferencia entre la temperatura máxima del paso 1 y la temperatura máxima del paso 2 está comprendida entre 50 y 250 °C.

30 La presente invención ha demostrado ser particularmente útil cuando el catalizador soportado con base en óxido de cromo es un catalizador soportado con base en óxido de cromo modificado con titanio.

35 De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, el catalizador crudo o el catalizador activado en sí mismo no se pone en contacto con un compuesto alquilboro antes o durante la (co-) polimerización. Así, preferiblemente, la presente invención no contempla la activación de nuestro catalizador por un cocatalizador tal como con un alquilboro.

40 El soporte de óxido refractario para el catalizador con base en óxido de cromo usado en el proceso de la presente invención es preferiblemente un óxido refractario esférico y/o esferoidal. Puede ser preferiblemente sílica, alúmina, aluminofosfato, óxidos metálicos tales como óxidos de titanio, zirconio, boro, zinc, y magnesio, o combinaciones de los mismos; más preferiblemente, consiste esencialmente de sílica o más preferiblemente sílica dopado con titanio, aluminio o boro.

45 El soporte de óxido refractario esférico y/o esferoidal puede ser preparado adecuadamente mediante secado por aspersión de partículas de hidrogel lavadas y envejecidas o condiciones de pulverización de un hidrosol. Tales procesos son bien conocidos en la técnica y típicamente dan como resultado partículas esféricas y/o esferoidales. El tamaño de partícula puede ajustarse mediante la selección de condiciones. En esta invención, el diámetro medio (volumen) de partícula de las partículas esféricas y/o esferoidales medidas después del secado es de 10 a 250 µm, preferiblemente de 20 a 200 µm y más preferiblemente de 20 a 150 µm. El Estándar internacional ISO 13320:2009 ("Métodos de análisis del tamaño de partícula por difracción de Láser ") puede ser utilizado para la medición de dichas característica de tamaño medio de partícula. Diámetros de partículas son de hecho medidos típicamente utilizando técnicas de dispersión de luz. Por ejemplo, pueden ser usados ventajosamente los sistemas de difracción láser de Malvern Instruments, por ejemplo, un Malvern Mastersizer S o un Malvern Mastersizer 2000; tal instrumento, junto con su manual de instrucciones cumple o incluso supera los requerimientos establecidos dentro del Estándar ISO 13320; se utiliza preferiblemente el procedimiento Malvern de dispersión en húmedo (Unidad de dispersión en muestra de gran volumen Qspec). Las partículas esféricas y/o esferoidales resultantes pueden ser clasificadas

adicionalmente por ejemplo, por tamizado para adaptar el diámetro de partícula medio y reducir las cantidades de partículas finas y/o gruesas.

Aunque el manejo de las partículas puede conducir a cierto grado de ruptura, las partículas preferiblemente no son sometidas a ningún proceso deliberado de trituración.

5 Preferiblemente, las partículas esféricas y/o esferoidales son preparadas mediante condiciones de pulverización de un hidrosol, preferiblemente un hidrosol de sílica. Las partículas resultantes de hidrogel esféricas o esferoidales son sometidas adecuadamente a procesos de lavado y envejecimiento antes de la eliminación de agua para generar área de superficie y volumen de poro adecuados.

10 En general, el soporte tiene un área de superficie específica que varía de 100 y 800 m²/g, medida de acuerdo con el método volumétrico BET en British Standard BS 4359/1 (1984).

15 Preferiblemente, el área de superficie específica es de más de o igual a 250 m²/g o incluso más de o igual a 400 m²/g. El área de superficie específica es preferiblemente menor que o igual a 600 m²/g. Además, el soporte generalmente tiene un volumen de poro mayor que 1 mL/g. También puede ser mayor que 2 mL/g e incluso mayor que 2.5 mL/g. Debe entenderse que el término "volumen de poro" significa el volumen de poros medido de acuerdo con el método de penetración de nitrógeno (BET) con referencia a la British Standard BS 4359/1 (1984).

20 El catalizador con base en óxido de cromo depositado sobre un soporte utilizado en el procedimiento de acuerdo con la invención usualmente contiene aproximadamente de 0.3 a 2% en peso, particularmente de 0.3 a 1.3% en peso de cromo e incluso más particularmente de 0.3 a 1% en peso de cromo, más preferiblemente entre 0.3 y 0.7% en peso de cromo, más preferiblemente entre 0.4 y 0.6% en peso de cromo (siendo expresados estos pesos con respecto al peso de catalizador soportado final). Por supuesto, es posible utilizar el catalizador como una mezcla de 2 diferentes o más catalizadores diferentes, al menos uno de ellos como se definió anteriormente. También es posible usar el catalizador como una mezcla de 2 diferentes o más catalizadores diferentes, conteniendo preferiblemente esta mezcla una carga de cromo en promedio como se definió anteriormente.

25 Cualesquiera compuestos conocidos que contienen cromo capaces de reaccionar con los grupos hidroxilo de la superficie del óxido refractario pueden ser utilizados en el proceso de preparación del catalizador. Ejemplos no limitantes de tales compuestos incluyen nitrato de cromo, trióxido de cromo, ésteres de cromato, tales como acetato de cromo, acetilacetato de cromo y cromato de t-butilo, ésteres de cromato de sililo y ésteres que contienen fósforo, cloruro de cromo, sulfato de cromo y cromato de amonio.

30 El modo de introducción de este compuesto de cromo puede ser una mezcla en seco en o fuera del activador o mediante impregnación acuosa o no acuosa del soporte.

35 Cualquier compuesto conocido que contiene titanio capaz de reaccionar con los grupos hidroxilo de superficie del óxido refractario puede ser utilizado en el proceso de preparación del catalizador preferido de acuerdo con la presente invención. Estos compuestos incluyen aquellos que tienen las estructuras (R)_mTi(OR')_n y (RO)_mTi(OR')_n, donde m es 1, 2, 3 o 4; n es 0, 1, 2 o 3 y m + n = 4, y donde R y R' son un C1 a C12 alquilo, arilo, grupo cicloalquilo, ciclopentadienilo, grupos C2 a C12 alqueno y combinación de los mismos. Estos compuestos también incluyen aquellos que tienen las estructuras TiX₄ en donde X es cloro, bromo, flúor o yodo. El compuesto de titanio puede ser sólido, líquido o en solución en un solvente de hidrocarburo.

40 El modo de introducción del compuesto de titanio puede ser una mezcla en seco en o fuera del activador o una impregnación del soporte con una solución de hidrocarburo del compuesto de titanio. El catalizador utilizado en el procedimiento de acuerdo con la invención contiene preferiblemente entre 0.5 y 5% en peso de titanio, más preferiblemente entre 1.5 y 4%, más preferiblemente entre 2 y 4%, más preferiblemente entre 2 y 3% (siendo expresados estos pesos con respecto al peso del catalizador soportado final).

45 El método preferido de preparación del catalizador utilizado en la presente invención no es importante ya que tiene el contenido de cromo, el contenido de titanio y la morfología esférica y/o esferoidal como se definió aquí anteriormente de acuerdo con la presente invención, la preparación del catalizador no se lleva a cabo preferiblemente por el método cogel. Aunque el soporte puede contener pequeñas cantidades de titanio, por ejemplo como una impureza, el método de la invención involucra la introducción de un compuesto de titanio sobre un soporte mediante la adición y/o impregnación como se define aquí en adición a cualquier titanio contenido dentro del esqueleto de soporte.

50 Para el propósito de la presente invención y las reivindicaciones adjuntas, la forma esferoidal significa en forma similar a la de una esfera, pero no perfectamente redonda, especialmente una forma elipsoide que se genera revolviendo una o más elipse alrededor de uno de sus ejes.

Así, para el propósito de la presente invención y las reivindicaciones adjuntas, por "óxido refractario esférico y/o esferoidal", se entiende que las partículas de óxido refractario utilizados para la preparación del catalizador usado en

la presente invención exhiben una morfología de forma esférica o esferoidal. Tal morfología esférica o esferoidal de dichas partículas es usualmente identificada mediante la toma de imágenes de microscopía de dichas partículas; esto es cómo actualmente el experto en la técnica puede identificar la presencia de un óxido refractario esférico o esferoidal.

5 Como se indicó anteriormente, la etapa inicial de acuerdo con la presente invención es llevada a cabo preferiblemente bajo una atmósfera inerte, preferiblemente bajo nitrógeno, más preferiblemente bajo nitrógeno seco. Es esencial de acuerdo con la presente invención que la velocidad del gas de fluidización sea controlado como se indica anteriormente durante el(los) paso(s) de tratamiento térmico. Cualesquier pasos de tratamiento térmico adicional también podría ser realizado antes de nuestra etapa inicial y/o de la(s) etapa(s) consecutiva(s) como se definió anteriormente. Sin embargo, se prefiere de acuerdo con la presente invención que el catalizador soportado con base en óxido de cromo no esté sometido a cualquier otro tratamiento de gas de fluidización antes de nuestra etapa inicial y/o etapa(s) consecutiva(s) como se definió anteriormente.

10 También se prefiere de acuerdo con la presente invención que el paso 2 de la realización preferida definida anteriormente es realizada directamente después del paso 1 sin ningún paso de tratamiento térmico intermedio adicional.

15 Después de nuestra etapa de fluidización consecutiva reivindicada y/o nuestro tratamiento del paso 2 reivindicado, el catalizador activado es entonces enfriado preferiblemente con la misma atmósfera del paso 2 o de la etapa consecutiva, preferiblemente aire, a una temperatura entre 400 °C y 300 °C y enfriado adicionalmente desde esta temperatura hasta temperatura ambiente con atmósfera inerte, preferiblemente nitrógeno, más preferiblemente nitrógeno seco.

20 También, de acuerdo con la presente invención, se prefiere que la duración total de cualquier tratamiento térmico (pasos no oxidantes y oxidantes) por encima de 300 °C de nuestro catalizador soportado con base en óxido de cromo sea siempre de menos de 24 horas, preferiblemente menos de 22 horas, más preferiblemente menos 20 horas e incluso más preferiblemente menos de 18 horas.

25 Es obvio para el experto en la técnica que los tratamientos térmicos de acuerdo con la presente invención pueden ser realizados de forma continua o por lotes en cualquier reactor apropiado. Para las operaciones de modo continuo, se prefiere una configuración con al menos dos reactores en serie, un reactor que opera bajo una atmósfera inerte y un reactor que opera bajo una atmósfera oxidante; en esta configuración preferida, nuestra etapa 1 se lleva a cabo preferiblemente en el primer reactor y nuestra etapa consecutiva se lleva a cabo preferiblemente parcialmente en el primer reactor y parcialmente en el segundo reactor.

30 De acuerdo con una realización de la presente invención, los pasos de tratamiento térmico se llevan a cabo en modo por lotes en el mismo reactor de lecho fluidizado.

35 De acuerdo con otra realización de la presente invención, el paso de poner el catalizador bajo una atmósfera inerte a una temperatura comprendida entre 600 y 900 °C es llevado a cabo mediante la introducción de dicho catalizador en un reactor e incrementando gradualmente la temperatura del reactor con una tasa de velocidad térmica comprendida entre 1 y 2.5 °C/ min hasta que se alcanza la temperatura deseada.

40 De acuerdo con la invención, los catalizadores soportados de cromo que hayan sufrido los tratamientos con calor sucesivos en nitrógeno y en aire, bajo condiciones adecuadas de temperatura y duración, son utilizados para la polimerización de etileno o para su copolimerización con C3 a C12 alfa-olefinas. A modo de ejemplos de olefinas que se pueden utilizar como comonómeros, se puede hacer mención de propileno, 1-buteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, estireno, y derivados de los mismos. Por supuesto, varias olefinas pueden ser utilizadas simultáneamente, en particular 1-buteno y / o 1-hexeno y / o 1-octeno.

El proceso de acuerdo con la invención se aplica particularmente bien a la fabricación de (co-) polímeros de etileno, pero más particularmente (co-) polímeros de etileno que tienen, después de la composición:

45 - una densidad de entre 936 y 941 Kg/m³ y un MI5 entre 0.5 y 1.2 dg/min y los tubos producidos con este polímero cumple con los requisitos de la norma ISO 4427 y la ISO 4437 en las pruebas de presión hidrostática a 20 °C y 9.0 MPa con una falla dúctil en más de 100 horas, o

50 - una densidad de entre 942 y 946 Kg/m³ y un MI5 entre 0.4 y 0.6 dg/min y los tubos producidos con este polímero cumple los requisitos de la norma ISO 4427 y la ISO 4437 en las pruebas de presión hidrostática a 20 °C y 9.0 MPa con un fallo dúctil en más de 100 horas, o

- una densidad de entre 943 y 947 Kg/m³ y un MI5 entre 0.1 y 0.4 dg/min y los tubos hechos de este polímero y probados en la prueba de presión hidrostática a 20 °C bajo 12.0 MPa tendrán un tiempo hasta el fallo en más de 100h,

ES 2 540 128 T3

siendo hechas las pruebas de presión hidrostática anteriores siguiendo las normas ISO1167-1 y 2.

El proceso de acuerdo con la invención se aplica también particularmente bien a la fabricación de (co-) polímeros de etileno, pero más particularmente (co-) polímeros de etileno que tienen, después de la composición:

5 - una densidad de entre 952 y 954 Kg/m³ y un HLMI entre 4 y 11 dg/min y adecuados para aplicaciones en película y de moldeo por soplado de HMw, o

- una densidad de entre 945 y 947 Kg/m³ y un HLMI entre 4 y 11 dg/min y adecuado para el moldeo por soplado de HMw o

- una densidad de entre 953 y 960 Kg/m³ y un MI2 entre 0.2 y 0.7 dg/min y adecuado para el moldeo por soplado de propósito general.

10 La (co-) polimerización se lleva a cabo, de una manera conocida, llevando etileno y, opcionalmente, otras olefinas en contacto con el catalizador bajo condiciones de polimerización conocidas per se. De acuerdo con la presente invención, la (co-) polimerización del etileno es llevada a cabo preferiblemente en la fase gaseosa. De hecho, los Solicitantes han encontrado inesperadamente que era posible obtener un producto de resina con propiedades deseables, por ejemplo, Resistencia al Agrietamiento por Tensión Ambiental (ESCR), y comportamiento de alto arrastre, con el índice de fusión correcto (MI), a la vez que se logra una alta actividad catalizadora, mediante el uso de un proceso en fase gaseosa, en particular un proceso en fase gaseosa de lecho fluidizado. De hecho, los (co-) polímeros de etileno producidos de acuerdo con el proceso de la presente invención exhiben un excelente compromiso entre la procesabilidad, la Resistencia al Agrietamiento por Tensión Ambiental (ESCR), y el comportamiento de arrastre. Se pueden utilizar en cualquier proceso convencional para la conversión de los termoplásticos, tales como, por ejemplo, extrusión de tubos, moldeo por soplado y películas por soplado. Son muy adecuados para la extrusión de tubos.

La presente invención también provee (co-) polímeros de etileno, pero más particularmente (co-) polímeros que tienen, después de la composición:

25 - una densidad de entre 936 y 941 Kg/m³ y un MI5 entre 0.5 y 1.2 dg/min y los tubos producidos con este polímero cumplen los requerimientos de la norma ISO 4427 y la ISO 4437 en pruebas de presión hidrostática a 20 °C y 9.0 MPa con un fallo dúctil en más de 100 horas, o

- una densidad de entre 942 y 946 Kg/m³ y un MI5 entre 0.4 y 0.6 dg/min y los tubos producidos con este polímero cumplen los requerimientos de la norma ISO 4427 y la ISO 4437 en pruebas de presión hidrostática a 20 °C y 9.0 MPa con un fallo dúctil en más de 100 horas, o

30 - una densidad de entre 943 y 947 Kg/m³ y un MI5 entre 0.1 y 0.4 dg/min y los tubos hechos de este polímero y probados en la prueba de presión hidrostática a 20 °C bajo 12.0 MPa tendrán un tiempo hasta el fallo en más de 100h, o

- una densidad de entre 952 y 954 Kg/m³ y un HLMI entre 4 y 11 dg/min y adecuados para aplicaciones en película y de moldeo por soplado HMw, o

35 - una densidad de entre 945 y 947 Kg/m³ y un HLMI entre 4 y 11 dg/min y adecuados para el moldeo por soplado de HMw, o

- una densidad de entre 953 y 960 Kg/m³ y un MI2 entre 0.2 y 0.7 dg/min y adecuado para el moldeo por soplado de propósito general,

40 las prueba de presión hidrostática anterior hechas siguiendo las normas ISO1167-1 y 2, caracterizadas porque el polímero es obtenible por un proceso de polimerización, preferiblemente un proceso de polimerización en fase gaseosa, de al menos una alfa-olefina que contiene de 2 a 12 átomos de carbono en presencia de un catalizador soportado con base en óxido de cromo en donde

ii. el catalizador soportado con base en óxido de cromo es preferiblemente un catalizador soportado con base en óxido de cromo modificado con titanio;

45 iii. el catalizador soportado con base en óxido de cromo tiene preferiblemente un contenido de cromo comprendido entre 0.3 y 2% en peso; y

iv. el catalizador soportado con base en óxido de cromo modificado con titanio ha sido sometido a un tratamiento térmico como se describió anteriormente.

El siguiente procedimiento está destinado a ilustrar el proceso de la invención.

Representa un ciclo de activación de acuerdo con la presente invención.

Paso	Gas de fluidización	Rata de fluidización	Temperatura del lecho	Duración	Tiempo acumulado
		cm/s	(°C)	(h)	(h)
Inicio	N2	5	25	0.0	0.0
Calentar	N2	5	150	1.4	1.4
Mantener	N2	5	150	1.0	2.4
Calentar	N2	5	500	3.9	6.3
Cambio de Vf	N2	9	500	0.0	6.3
Calentar	N2	9	800	3.3	9.6
Mantener	N2	9	800	1.0	10.6
Enfriar	N2	9	650	1.7	12.3
Cambio de gas	Air	9	650	0.0	12.3
Mantener	Air	9	650	6.0	18.3
Enfriar	Air	9	350	3.3	21.6
Cambio de Gas	N2	9	350	0.0	21.6
Enfriar	N2	9	25	3.6	25.2

El catalizador PQC35105 el cual es un catalizador soportado en sílica que exhibe una forma esferoidal ha sido sometido al procedimiento de activación anterior en un reactor de lecho fluidizado.

- 5 Ha sido utilizado subsecuentemente con éxito para la producción de muchos diferentes grados de polietileno en un reactor de polimerización en fase gaseosa de lecho fluidizado.

10 Dicho catalizador PQC35105 es preparado impregnando un soporte de sílica comercial PQ, MS-3050, con especies de cromo y titanio utilizando solvente no acuoso. La eliminación del solvente por evaporación da como resultado una composición de catalizador que contiene 0.5% p/p de cromo y 2.5% p/p de titanio sobre una base en peso calcinado (1000C).

15 La preparación y las características del soporte microesférico MS-3050 están detalladas dentro de "Current Achievements on Heterogeneous Olefin Polymerization Catalysts ", Sankeisha Co., Ltd, Nagoya, M. Terano, Ed., p. 57 - 58 (2004). La primera etapa es la producción de partículas esféricas de hidrogel mediante condiciones de pulverización. Estas partículas de hidrogel son envejecidas, lavadas y luego sometidas a intercambio de solvente con un solvente orgánico y evaporación para generar partículas esféricas que tienen un diámetro medio de partícula de aproximadamente 90 μm medido por Malvern, área de superficie de aproximadamente 500 m^2/g y volumen de poro de aproximadamente 3.0 ml/g . Tanto el área superficial como el volumen de poro son determinados mediante porosimetría de nitrógeno. La imagen SEM en la Figura 2a dentro de esta publicación ilustra la morfología microesférica. Dicho catalizador PQC35105 tiene, antes de la activación, un área de superficie de aproximadamente 20 470 m^2/g , un volumen de poro de aproximadamente 2.70 ml/g y un diámetro medio de partícula de aproximadamente 90 μm .

REIVINDICACIONES

- 5 1. Proceso para la activación de un catalizador soportado con base en óxido de cromo en un reactor de activación de lecho fluidizado el cual comprende un lecho de catalizador fluidizado siendo fluidizado por un gas de fluidización, incluyendo dicha activación tratamiento a temperaturas superiores a 500 °C, caracterizado porque la velocidad de fluidización (Vf1) del gas de fluidización es mantenido inicialmente por debajo de 6.5 centímetros por segundo (cm/seg) hasta que la temperatura en el interior del reactor de activación alcance al menos 200 °C, y dicho gas de fluidización es llevado entonces a un valor (Vf2) el cual es al menos 1 cm/seg mayor que Vf1.
- 10 2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1 en donde la velocidad del gas de fluidización durante la etapa inicial del proceso de activación es mantenida por debajo de 5.5 cm/seg y/o en donde la velocidad del gas de fluidización durante la etapa inicial del proceso de activación es mantenida por encima de 1.5 cm/s.
- 15 3. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde el control de la velocidad del gas de fluidización durante la etapa inicial del proceso de activación es mantenido hasta que la temperatura dentro del reactor de activación alcance 250 °C, preferiblemente hasta que la temperatura dentro del reactor de activación alcance 400 °C.
- 15 4. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde el gas de fluidización utilizado durante la etapa inicial del proceso de activación es escogido entre los gases inertes, por ejemplo, nitrógeno, y/o gases oxidante, por ejemplo aire, o secuencialmente un gas inerte seguido por un gas oxidante, y preferiblemente en donde un gas inerte es utilizado como gas de fluidización durante la etapa de activación inicial.
- 20 5. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde la velocidad del gas de fluidización Vf2 del gas de fluidización utilizado durante la etapa consecutiva del proceso de activación es de al menos 1.5 cm/seg /mayor que Vf1.
- 25 6. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde el gas de fluidización utilizado durante la etapa consecutiva del proceso de activación es escogido entre gases inertes, por ejemplo, nitrógeno, y/o gases oxidantes, por ejemplo aire, o secuencialmente y preferiblemente un gas inerte seguido por un gas oxidante.
- 25 7. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde la velocidad del gas de fluidización Vf2 es de al menos 6 cm/s, preferiblemente al menos 7 cm/s, por ejemplo al menos 8 cm/s, y/o en donde la velocidad del gas de fluidización Vf2 es mantenido por debajo de 12 cm/s, preferiblemente por debajo de 11 cm/s, por ejemplo por debajo de 10 cm/s.
- 30 8. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde la duración de la etapa de fluidización inicial dura al menos 10 minutos, preferiblemente al menos 1 hora, más preferiblemente al menos 3 horas, por ejemplo al menos 8 horas y/o en donde la duración de la etapa de fluidización consecutiva dura al menos 10 minutos, preferiblemente al menos 1 hora, más preferiblemente al menos 3 horas, por ejemplo al menos 8 horas.
- 35 9. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde la etapa de fluidización consecutiva comprende al menos dos pasos separados de tratamiento térmico en donde
 - 35 ○ el primer paso consiste en llevar el catalizador desde la etapa inicial bajo una atmósfera inerte a una temperatura comprendida entre 600 y 900 °C y luego mantener el catalizador durante un tiempo de retención de menos de o igual a 8 horas bajo una atmósfera inerte a una temperatura comprendida entre 600 y 900 °C, y
 - 40 ○ el segundo paso consiste en el tratamiento del catalizador procedente del paso 1 bajo una atmósfera oxidante, preferiblemente aire, a una temperatura comprendida entre 400 y 700 °C durante un tiempo de retención comprendido entre 2 y 10 horas, y
 - 40 ○ en donde la temperatura máxima del paso 2 es siempre inferior que la temperatura máxima del paso 1 y en donde la diferencia entre la temperatura máxima del paso 1 y la temperatura máxima del paso 2 está comprendida entre 50 y 250 °C.
- 45 10. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde el catalizador soportado con base en óxido de cromo es un catalizador soportado con base en óxido de cromo modificado con titanio.
- 50 11. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el soporte del catalizador es un soporte de óxido refractario seleccionado entre sílica, alúmina, aluminofosfato, óxidos metálicos tales como óxidos de titanio, zirconio, boro, zinc, y magnesio, o combinaciones de los mismos y/o en donde el soporte del catalizador es un soporte de óxido refractario esférico y/o esferoidal.
- 50 12. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde el catalizador con base en óxido de cromo contiene 0.3 a 2% en peso, particularmente 0.3 a 1.3% en peso de cromo e incluso más

particularmente de 0.3 a 1% en peso de cromo, más preferiblemente entre 0.3 y 0.7 % en peso de cromo, más preferiblemente entre 0.4 y 0.6% en peso de cromo, siendo expresados estos pesos con respecto al peso del catalizador soportado final.

5 13. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde el catalizador con base en óxido de cromo contiene entre 0.5 y 5% en peso de titanio, más preferiblemente entre 1.5 y 4%, más preferiblemente entre 2 y 4%, más preferiblemente entre 2 y 3%, siendo expresados estos pesos con respecto al peso del catalizador soportado final.

14. Catalizador soportado activado con base en óxido de cromo obtenido de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes.

10 15. Uso de un catalizador soportado activado con base en óxido de cromo de acuerdo con la reivindicación 14 para la polimerización, preferiblemente la polimerización en fase gaseosa, de al menos una alfa-olefina que contiene de 2 a 12 átomos de carbono.