

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 543 609**

51 Int. Cl.:

C08F 10/02 (2006.01)

C08F 4/24 (2006.01)

C08F 4/69 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.03.2010 E 10712189 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.07.2015 EP 2408826**

54 Título: **Métodos para preparar un catalizador de polimerización**

30 Prioridad:

17.03.2009 US 406109

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

20.08.2015

73 Titular/es:

**CHEVRON PHILLIPS CHEMICAL COMPANY LP
(100.0%)
10001 Six Pines Drive
The Woodlands, Texas 77380, US**

72 Inventor/es:

**BENHAM, ELIZABETH A.;
MCDANIEL, MAX P.;
COLLINS, KATHY S. y
WHARRY, STEPHEN M.**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 543 609 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

Métodos para preparar un catalizador de polimerización

CAMPO

- 5 La presente descripción se refiere en general a catalizadores de polimerización. Más específicamente, la presente descripción se refiere a métodos de preparar un catalizador de polimerización de cromo soportado.

ANTECEDENTES

- 10 Catalizadores de polimerización son conocidos, sin embargo métodos de producir estos catalizadores pueden adolecer de una diversidad de inconvenientes. Las mejoras en los métodos de preparación de catalizadores de polimerización pueden reducir los costos asociados con la producción del catalizador y mejorar la economía del proceso. Por lo tanto, hay una continua necesidad de desarrollar nuevos métodos de preparación de catalizadores de polimerización.

COMPENDIO

- 15 Se describe en esta memoria un método que comprende oxidar un soporte tratado con cromo para formar un catalizador de polimerización, poner en contacto el catalizador de polimerización con monóxido de carbono para formar un catalizador de polimerización reducido, poner en contacto el catalizador de polimerización reducido con hidrógeno para formar un catalizador de polimerización activado y poner en contacto el catalizador de polimerización activado en ausencia de un co-catalizador con etileno en una zona de reacción bajo condiciones de reacción adecuadas para formar un copolímero al azar en el que un co-monómero se produce in situ.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

- 20 Se debe entender desde el principio que aunque a continuación se proporciona una implementación ilustrativa de una o más realizaciones, los sistemas y/o métodos descritos pueden ser implementados utilizando cualquier número de técnicas, ya sea actualmente conocidas o en existencia. La descripción no debería estar limitada de modo alguno a las implementaciones ilustrativas, dibujos y técnicas ilustradas más adelante, incluyendo los diseños e implementaciones a modo de ejemplo ilustradas y descritas en esta memoria, sino que puede modificarse dentro
25 del alcance de las reivindicaciones adjuntas junto con su alcance completo de equivalentes.

Se describen en esta memoria métodos de preparación de catalizadores de cromo soportados que han sido puestos en contacto secuencialmente con monóxido de carbono (CO), seguido por hidrógeno (H), a los que se alude aquí como catalizadores de CO/H.

- 30 En una realización, el catalizador de CO/H comprende cualquier soporte adecuado. Ejemplos de soportes adecuados incluyen, sin limitación, sílice, titanía, alúmina, aluminofosfato, o combinaciones de los mismos. El soporte puede tener una superficie específica y un volumen de poros eficaces para proporcionar un catalizador de CO/H activo.

- 35 El soporte se puede preparar utilizando cualquier método adecuado. Por ejemplo, un soporte de alúmina puede prepararse por precipitación de aluminato de sodio con o sin un catión y aluminio para proporcionar un óxido de aluminio (también conocido como boehmita) con una fórmula química de AlOOH . Un soporte de sílice se puede preparar, por ejemplo, poniendo en contacto una disolución acuosa de un silicato de metal alcalino con un ácido para formar un hidrogel de sílice. El soporte también puede incluir componentes adicionales que no afectan negativamente al catalizador de CO/H, tales como boria, magnesia, fluoruro, silicatos, sulfato, fosfato, zirconia, titanía, ceria, arcilla, zeolita, o combinaciones de los mismos.

- 40 El soporte también puede contener óxidos metálicos adicionales, tales como titanía, zirconia, boria y fosfato. Estos óxidos metálicos adicionales se pueden añadir por cualquier medio conocido en la técnica con la ayuda de esta descripción, tales como co-gelificación o impregnación de un disolvente anhidro o acuoso. En una realización, el óxido metálico adicional puede estar presente en el soporte en una cantidad de 0% en peso a 20% en peso en peso del soporte, o de 1% en peso a 10% en peso, o de 2% en peso a 8% en peso.

- 45 En una realización, el soporte puede estar presente en el catalizador de CO/H en una cantidad de 50 a 99 por ciento en peso de soporte (% en p.) del catalizador de CO/H, alternativamente de 75% en peso a 99% en peso, alternativamente de 90% en peso a 99% en peso. En esta memoria, el porcentaje en peso de apoyo se refiere al porcentaje en peso final del soporte asociado con el catalizador de CO/H en peso total del catalizador de CO/H después de todas las etapas de procesamiento.

- 50 El cromo puede ser introducido en el catalizador de CO/H a través de la puesta en contacto del soporte con un compuesto que contiene cromo. El compuesto que contiene cromo puede ser uno o más compuestos que

comprenden cromo en el estado de oxidación hexavalente (aquí en lo sucesivo, Cr(VI)) o que comprenden un material adecuado para la conversión en Cr(VI). En una realización, el compuesto que contiene cromo comprende un compuesto de cromo soluble en agua; alternativamente, el compuesto que contiene cromo comprende un compuesto de cromo soluble en hidrocarburos. El compuesto que contiene cromo puede ser un compuesto de cromo (II), un compuesto de cromo (III), o combinaciones de los mismos. Compuestos de cromo (III) adecuados incluyen, pero no se limitan a, carboxilatos de cromo, naftenatos de cromo, haluros de cromo, pirroluros de cromo, benzoatos de cromo, dionatos de cromo, nitratos de cromo, sulfatos de cromo de cromo, o combinaciones de los mismos. Compuestos de cromo (III) específicos incluyen, pero no se limitan a isooctanoato de cromo (III), 2,2,6,6-tetrametilheptanodionato de cromo (III), naftenato de cromo (III), tris (2-etilhexanoato) de cromo (III), fluoruro crómico, oxi-2-etilhexanoato de cromo (III), dicloroetilhexanoato de cromo (III), acetilacetato de cromo (III), acetato de cromo (III), butirato de cromo (III), neopentanoato de cromo (III), laurato de cromo (III), sulfato de cromo (III), oxalato de cromo (III), benzoato de cromo (III), pirroluro(s) de cromo (III), perclorato de cromo (III), clorato de cromo (III), o combinaciones de los mismos. Compuestos de cromo (II) adecuados incluyen, pero no se limitan a, fluoruro cromoso, cloruro cromoso, bromuro cromoso, yoduro cromoso, bis(2-etilhexanoato) de cromo (II), acetato de cromo (II), butirato de cromo (II), neopentanoato de cromo (II), laurato de cromo (II), estearato de cromo (II), oxalato de cromo (II), benzoato de cromo (II), pirroluro(s) de cromo (II), sulfato cromoso, o combinaciones de los mismos. Ejemplos de otros compuestos que contienen cromo adecuados incluyen cromato de butilo terciario en un líquido hidrocarbonado; trióxido de cromo en agua; acetato de cromo en agua; nitrato de cromo en alcohol; compuestos de organocromo de valencia cero tales como complejos de cromo unidos por pi, por ejemplo cromo dicumeno y cromo dibenceno, o sus combinaciones. Complejos de cromo unidos por pi se describen en la patente de EE.UU. N° 3.976.632, que se incorpora aquí como referencia en su totalidad.

La cantidad de cromo presente en el catalizador de CO/H puede variar de 0,01% en peso a 10% en peso de cromo en peso del catalizador de CO/H, alternativamente de 0,2% en peso a 5% en peso, alternativamente de 0,5% en peso a 2% en peso de cromo, alternativamente 1% de cromo. En esta memoria, el porcentaje en peso de cromo se refiere al porcentaje en peso final de cromo asociado con el catalizador, en peso total del catalizador después de todas las etapas de procesamiento.

En una realización, un método de preparar un catalizador de CO/H comprende poner en contacto un soporte con uno o más compuestos que contienen cromo para formar un soporte que contiene cromo. El soporte y el compuesto que contiene cromo pueden ser del tipo anteriormente descrito en esta memoria. La puesta en contacto puede llevarse a cabo utilizando cualquier método adecuado, por ejemplo a través de intercambio de iones, humedad incipiente, relleno de los poros, impregnación acuosa, impregnación con disolvente orgánico, revestimiento en masa fundida, co-gelificación, y similares. En algunas realizaciones, el soporte puede ser precalcinado antes de su uso en la preparación de un catalizador de CO/H (p. ej., antes del contacto con un compuesto que contiene cromo para formar el soporte que contiene cromo). Por ejemplo, el soporte puede ser precalcinado por calentamiento en presencia de aire a una temperatura en el intervalo de 300 °C a 1.000 °C, o de 400 °C a 800 °C, o de 500 °C a 700 °C durante un tiempo de 1 minuto a 10 horas, o de 20 minutos a 5 horas, o de 1 hora a 3 horas. Después de ello, el soporte precalcinado se puede poner en contacto con un compuesto que contiene cromo para formar un soporte que contiene cromo.

El soporte que contiene cromo se puede tratar térmicamente para producir un soporte tratado. En una realización, el tratamiento térmico se lleva a cabo a una temperatura que varía de 400 °C a 1.000 °C, o de 500 °C a 800 °C, o de 500 °C a 750 °C, y durante un período de tiempo de 1 minuto a 24 horas, o de 1 a 10 horas, o de 2 a 8 horas para formar un soporte tratado. El tratamiento térmico del soporte puede llevarse a cabo utilizando cualquier método adecuado, p. ej., la fluidización, en una atmósfera oxidante tal como, por ejemplo, en presencia de oxígeno o aire. Sin desear estar limitado por la teoría, el tratamiento térmico del soporte que contiene cromo puede resultar en un aumento en la cantidad de cromo hexavalente presente en el catalizador.

El soporte tratado puede entonces ponerse en contacto con monóxido de carbono (CO) para producir un soporte contactado con CO. En una realización, el contacto con CO se lleva a cabo utilizando cualquier método adecuado, p. ej., fluidización, a una temperatura de 250 °C a 750 °C, o de 300 °C a 600 °C, o de 350 °C a 500 °C, y durante un período de tiempo de 1 minuto a 10 horas, o de 10 minutos a 5 horas, o de 30 minutos a 2 horas. Sin desear estar limitado por la teoría, la puesta en contacto del soporte tratado con CO en las condiciones descritas pueden resultar en la reducción de Cr(VI) a Cr(II).

El soporte contactado con CO puede entonces ponerse en contacto con hidrógeno para producir un catalizador de CO/H. En una realización, el contacto con hidrógeno se lleva a cabo a una temperatura de 25 °C a 750 °C, o de 100 °C a 500 °C, o de 150 °C a 350 °C, durante un período de tiempo de 1 minuto a 10 horas, o de 10 minutos a 5 horas, o de 30 minutos a 2 horas, y a una presión de 0,1 bar a 50 bar, o de 0,5 bar a 25 bar, o de 1 bar a 3 bar. El material resultante es un catalizador de CO/H que puede funcionar como un catalizador de polimerización cuando se emplea en un sistema de reacción de polimerización.

En una realización, una o más de las etapas descritas anteriormente en esta memoria para la preparación de un catalizador de CO/H puede llevarse a cabo en un reactor o sistema de reactor.

5 El tratamiento del soporte contactado con CO se puede hacer antes de introducir el catalizador en el reactor, por ejemplo dentro de un activador o cualquier recipiente adecuado (p. ej., un recipiente de precontacto), o dentro del reactor. En una realización de este tipo, el soporte contactado con CO puede ser tratado con hidrógeno a temperaturas que varían de 25°C a 500°C, o de 75°C a 350°C, o de 100°C a 250°C. El tratamiento del soporte contactado con CO puede llevarse a cabo bajo presiones de hidrógeno que varían de 0,1 bar a 50 bar, o de 0,5 bar a 25 bar, o de 1 bar a 3 bar. Además, el tratamiento del soporte contactado con CO con hidrógeno puede llevarse a cabo en las condiciones descritas (es decir, temperatura, presión de hidrógeno) durante un período de tiempo de 1 minuto a 24 horas, o de 10 minutos a 5 horas, o de 15 minutos a 2 horas. Después del tratamiento con hidrógeno, el hidrógeno puede ser retirado del material y el material se limpia por completo de hidrógeno por cualquier método adecuado tal como por la exposición a una corriente de un gas inerte durante un período de tiempo suficiente para separar el hidrógeno.

15 El catalizador de CO/H es un componente de un sistema catalítico que carece de un co-catalizador. Realizaciones de este tipo en las que el catalizador de CO/H cataliza reacciones (p. ej., reacciones de polimerización) en ausencia de un co-catalizador pueden dar lugar a mejoras en la economía general del proceso en comparación con las reacciones por lo demás similares llevadas a cabo en presencia de un catalizador y un co-catalizador. Co-catalizadores, aunque a veces útiles, también pueden portar efectos no deseados, tales como un ensanchamiento de la distribución del peso molecular (MWD), mayor ramificación de cadena larga (LCB) o una reducción del índice de fusión (MI). El catalizador de CO/H permite la producción de comonomeros in-situ sin el uso de un co-catalizador.

25 Los catalizadores (es decir, catalizadores de CO/H) y sistemas catalizadores descritos en esta memoria están destinados para cualquier método de polimerización de olefinas que se pueda llevar a cabo utilizando diversos tipos de reactores de polimerización. Tal como se utiliza en esta memoria, "reactor de polimerización" incluye cualquier reactor de polimerización capaz de polimerizar monómeros de olefinas para producir homopolímeros o copolímeros. A este tipo de homopolímeros y copolímeros se les alude como resinas o polímeros.

30 Los diversos tipos de reactores incluyen los reactores que se puede denominar como por tandas, en suspensión, en fase gaseosa, en disolución, de alta presión, tubulares o de autoclave. Reactores de fase gaseosa pueden comprender reactores de lecho fluidizado o reactores por etapas horizontales. Los reactores de suspensión pueden comprender bucles verticales u horizontales. Reactores de alta presión pueden comprender reactores de autoclave o tubulares. Tipos de reactores pueden incluir procesos por tandas o continuos. Los procesos continuos podrían utilizar la descarga de producto intermitente o continua. Los procesos también pueden incluir un reciclaje parcial o total directo de monómero que no ha reaccionado, co-monómero que no ha reaccionado y/o diluyente.

35 Sistemas de reactor de polimerización de la presente descripción pueden comprender un tipo de reactor en un sistema o múltiples reactores del mismo o diferente tipo. La producción de polímeros en múltiples reactores puede incluir varias etapas en al menos dos reactores de polimerización separados interconectados por un dispositivo de transferencia, haciendo posible transferir los polímeros resultantes del primer reactor de polimerización al segundo reactor. Las condiciones de polimerización deseadas en uno de los reactores pueden ser diferentes de las condiciones de funcionamiento de los otros reactores. Alternativamente, la polimerización en múltiples reactores puede incluir la transferencia manual de polímero de un reactor a los reactores subsiguientes para la polimerización continua. Sistemas de reactores múltiples pueden incluir cualquier combinación incluyendo, pero no limitada a múltiples reactores de bucle, múltiples reactores de gas, una combinación de reactores de bucle y de gas, múltiples reactores de alta presión o una combinación de alta presión con reactores de bucle y/o gas. Los reactores múltiples pueden funcionar en serie o en paralelo.

45 De acuerdo con un aspecto de la descripción, el sistema reactor de polimerización puede comprender al menos un reactor de suspensión de bucle que comprende bucles verticales u horizontales. El monómero, diluyente, catalizador y, opcionalmente, cualquier co-monómero se pueden alimentar continuamente a un reactor de bucle en donde se produce la polimerización. Generalmente, los procesos continuos pueden comprender la introducción continua de un monómero, un catalizador, y un diluyente en un reactor de polimerización y la separación continua de este reactor de una suspensión que comprende partículas de polímero y el diluyente. El efluente del reactor puede ser encendido para separar el polímero sólido de los líquidos que comprenden el diluyente, monómero y/o co-monómero. Pueden utilizarse diversas tecnologías para esta etapa de separación incluyendo, pero no limitado a encendido que puede incluir cualquier combinación de adición de calor y reducción de la presión; separación por acción ciclónica, ya sea en un ciclón o hidrociclón; o separación por centrifugación.

55 Un proceso típico de polimerización en suspensión (también conocido como el proceso en forma de partículas) se describe, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. N.ºs. 3.248.179, 4.501.885, 5.565.175, 5.575.979, 6.239.235, 6.262.191 y 6.833.415.

Diluyentes adecuados utilizados en la polimerización en suspensión incluyen, pero no se limitan al monómero que se polimeriza y los hidrocarburos que son líquidos bajo las condiciones de reacción. Ejemplos de diluyentes adecuados incluyen, pero no se limitan a hidrocarburos tales como propano, ciclohexano, isobutano, n-butano, n-pentano, isopentano, neopentano y n-hexano. Algunas reacciones de polimerización en bucle pueden producirse bajo condiciones a granel en las que no se utiliza diluyente alguno. Un ejemplo es la polimerización de monómero de propileno según se describe en la patente de EE.UU. N° 5.455.314.

De acuerdo con aún otro aspecto de esta descripción, el reactor de polimerización puede comprender al menos un reactor de fase gaseosa. Tales sistemas pueden emplear una corriente de reciclaje continua que contiene uno o más monómeros ciclados continuamente a través de un lecho fluidizado en presencia del catalizador bajo condiciones de polimerización. Una corriente de reciclaje puede ser retirada del lecho fluidizado y reciclada de nuevo en el reactor. Simultáneamente, el producto polímero puede ser retirado del reactor y el monómero nuevo o reciente puede ser añadido para reemplazar el monómero polimerizado. Reactores de fase gaseosa de este tipo pueden comprender un proceso para la polimerización en fase gaseosa multietapa de olefinas, en el que las olefinas se polimerizan en la fase gaseosa en al menos dos zonas de polimerización en fase gaseosa independientes, al tiempo que se alimenta un polímero que contiene catalizador formado en una primera zona de polimerización a una segunda zona de polimerización. Un tipo de reactor de fase gaseosa se describe en las patentes de EE.UU. N°s. 5.352.749, 4.588.790 y 5.436.304.

De acuerdo con aún otro aspecto de la descripción, un reactor de polimerización de alta presión puede comprender un reactor tubular o un reactor con autoclave. Los reactores tubulares pueden tener varias zonas en las que se añaden monómeros, iniciadores o catalizadores recientes. El monómero puede ser arrastrado en una corriente gaseosa inerte e introducirse en una zona del reactor. Los iniciadores, catalizadores y/o componentes de catalizador pueden ser arrastrados en una corriente gaseosa e introducirse en otra zona del reactor. Las corrientes de gas se pueden entremezclar para la polimerización. El calor y la presión se pueden emplear apropiadamente para obtener condiciones óptimas de reacción de polimerización.

De acuerdo con aún otro aspecto de la descripción, el reactor de polimerización puede comprender un reactor de polimerización en solución en donde el monómero se pone en contacto con la composición de catalizador mediante agitación adecuada u otros medios. Se puede emplear un soporte que comprende un diluyente orgánico inerte o monómero en exceso. Si se desea, el monómero puede ser llevado en la fase de vapor en contacto con el producto de la reacción catalítica, en presencia o ausencia de material líquido. La zona de polimerización se mantiene a temperaturas y presiones que resultarán en la formación de una disolución del polímero en un medio de reacción. La agitación se puede emplear para obtener un mejor control de temperatura y mantener mezclas de polimerización uniformes en toda la zona de polimerización. Se utilizan medios adecuados para disipar el calor exotérmico de la polimerización.

Reactores de polimerización adecuados para la presente descripción pueden comprender, además, cualquier combinación de al menos un sistema de alimentación de materia prima, al menos un sistema de alimentación para catalizador o componentes de catalizador y/o al menos un sistema de recuperación de polímero. Sistemas de reactores adecuados para la presente descripción pueden comprender, además, sistemas de purificación de material de alimentación, el almacenamiento y la preparación de catalizador, extrusión, refrigeración del reactor, recuperación de polímero, fraccionamiento, reciclaje, almacenamiento, descarga, análisis de laboratorio y control de procesos.

Condiciones que se controlan para la eficiencia de la polimerización y para proporcionar propiedades de la resina incluyen la temperatura, la presión y las concentraciones de diversos reactivos. La temperatura de polimerización puede afectar a la productividad del catalizador, al peso molecular del polímero y a la distribución del peso molecular. Una temperatura de polimerización adecuada puede ser cualquier temperatura inferior a la temperatura de polimerización de acuerdo con la ecuación de la energía libre de Gibbs. Típicamente, esto incluye de 60°C a 280°C, por ejemplo, y de 70°C a 110°C, dependiendo del tipo de reactor de polimerización.

Las presiones adecuadas también variarán de acuerdo con el tipo de reactor y la polimerización. La presión para polimerizaciones en fase líquida en un reactor de bucle es típicamente menor que 1000 psig. La presión para la polimerización en fase gaseosa es habitualmente de 200 a 500 psig. La polimerización a alta presión en reactores tubulares o de autoclave se lleva a cabo generalmente a 20.000 hasta 75.000 psig. Reactores de polimerización también pueden funcionar en una región supercrítica que se produce en general a altas temperaturas y presiones. El funcionamiento por encima del punto crítico de un diagrama de presión/temperatura (fase supercrítica) puede ofrecer ventajas.

Se puede controlar la concentración de diversos reaccionantes para producir resinas con determinadas propiedades físicas y mecánicas. El producto de uso final propuesto, que estará formado por la resina, y el método de formar ese producto determina las propiedades de la resina deseada. Propiedades mecánicas incluyen la tracción, la flexión, el impacto, la fluencia, la relajación de tensiones y pruebas de dureza. Propiedades físicas

incluyen la densidad, el peso molecular, la distribución del peso molecular, la temperatura de fusión, la temperatura de transición vítrea, la temperatura de la masa fundida de la cristalización, la densidad, la estereorregularidad, el desarrollo de grietas, la ramificación de cadena larga y mediciones reológicas.

5 Las concentraciones de monómero, co-monómero, hidrógeno, modificadores y donantes de electrones son importantes en la producción de estas propiedades de la resina. El co-monómero se utiliza para controlar la densidad del producto. El hidrógeno se puede utilizar para controlar el peso molecular del producto. Los modificadores se pueden utilizar para controlar las propiedades del producto y los donantes de electrones afectan a la estereorregularidad. Además, la concentración de venenos se minimiza porque los venenos impactan en las reacciones y en las propiedades del producto. En una realización, se añade hidrógeno al reactor durante la
10 polimerización. Alternativamente hidrógeno no se añade al reactor durante la polimerización.

El polímero o la resina se pueden transformar en diversos artículos, incluyendo, pero no limitados a botellas, tambores, juguetes, recipientes para el hogar, utensilios, productos de película, tambores, depósitos de combustible, tuberías, geomembranas y revestimientos. Se pueden utilizar diversos procesos para formar estos artículos, incluyendo, pero no limitados a, moldeo por soplado, moldeo por extrusión, moldeo rotacional, moldeo por inyección, hilatura de fibras, termoconformación y moldeo por colada. Después de la polimerización, se pueden
15 añadir aditivos y modificadores al polímero para proporcionar un mejor procesamiento durante la fabricación y de las propiedades deseadas en el producto final. Los aditivos incluyen modificadores de superficie tales como agentes de deslizamiento, antibloqueantes, agentes de pegajosidad; antioxidantes tales como antioxidantes primarios y secundarios; pigmentos; auxiliares del procesamiento tales como ceras/aceites y fluoroelastómeros; y aditivos especiales tales como ignífugos, agentes antiestáticos, depuradores, absorbentes, potenciadores del olor y
20 agentes de degradación.

El catalizador de CO/H, cuando se pone en contacto con un material de alimentación de alfa-olefina que consiste esencialmente en etileno puede hacer su co-monómero in situ, en ausencia de co-catalizador, dando como resultado un producto copolímero. En una realización de este tipo, las características del producto copolímero son
25 similares a las de un polímero producido con sistemas de comonómero in situ en los que se utiliza un co-catalizador. Por ejemplo, la distribución del peso molecular, la ramificación de cadena larga y el potencial del índice de fusión del polímero resultante son similares a un polímero producido con los sistemas de comonómero in situ en los que se utiliza un co-catalizador.

En una realización, un catalizador de CO/H del tipo descrito en esta memoria se utiliza para producir un producto copolímero en ausencia de una adición externa de un comonómero. Sin desear estar limitado por la teoría, es el pre tratamiento de Cr(II) con H₂ antes del contacto con el monómero el que produce un catalizador de CO/H según se describe en esta memoria que puede entonces tanto oligomerizar como polimerizar una olefina para dar como resultado un producto copolímero.
30

En aún otra realización, el catalizador de CO/H también se puede utilizar para producir un copolímero al azar (RCP) de etileno y comonómero, añadiendo externamente al reactor comonómero adicional tal como 1-hexeno. El RCP puede tener una densidad de 0,92 g/cm³ a aproximadamente 0,96 g/cm³, de forma alternativa de 0,93 g/cm³ a 0,96 g/cm³, de forma alternativa de 0,94 g/cm³ a 0,955 g/cm³.
35

En una realización de este tipo, el co-monómero (p. ej., 1-hexeno) puede estar presente en el RCP en una cantidad de 0,1 por ciento en peso (% en p.) a 15% en p., basado en el peso total del RCP, alternativamente de 0,5% en p. a 10% en p., alternativamente de 1% en p. a 5% en p.
40

En una realización, un catalizador de CO/H del tipo descrito en esta memoria, cuando se utiliza como un catalizador de polimerización muestra un rendimiento de producto equiparable al de un sistema catalizador que comprende un catalizador de otra manera similar y un co-catalizador. En una realización, el catalizador de CO/H tiene un rendimiento de producto de 500 gramos de polímero/gramo de catalizador (g/g) a 10.000 g/g, de forma alternativa de 1000 g/g a 5000 g/g, de forma alternativa de 2000 g/g a 4000 g/g y una actividad de polimerización de 1000 gramos de polímero por gramo de catalizador por hora (g/g-h) a 5000 g/g-h, alternativamente de 1500 g/g-h a 5000 g/g-h, alternativamente de 2000 g/g-h a 5000 g/g-h.
45

Un catalizador de CO/H del tipo descrito en esta memoria, cuando se emplea como un catalizador de polimerización, puede producir su propio co-monómero. Un RCP se prepara a partir de etileno utilizando un catalizador de CO/H del tipo descrito en esta memoria en ausencia de un co-catalizador. Además, el comonómero RCP puede comprender 1-hexeno, alternativamente el comonómero consiste esencialmente en 1-hexeno. En una realización de este tipo, el RCP resultante puede tener una distribución más estrecha del peso molecular (MWD) en comparación con un polímero producido utilizando un sistema catalizador que comprende un catalizador de otra manera similar y un co-catalizador. El RCP resultante puede mostrar una ramificación de la cadena larga (LCB) disminuida en comparación con uno producido utilizando un catalizador de polimerización de otra manera similar y un co-catalizador. El RCP producido utilizando un catalizador de CO/H del tipo descrito en esta memoria puede
50
55

mejorar y/o eliminar los inconvenientes asociados con la cera y/o el humo que están presentes típicamente durante la producción de un RCP producido con el comparable a un sistema catalizador que comprende un catalizador y un co-catalizador, por lo demás similar.

EJEMPLOS

- 5 Habiéndose descrito de un modo general las realizaciones, los siguientes ejemplos se dan como realizaciones particulares de la divulgación y para demostrar la práctica y ventajas de la misma. Se entiende que los ejemplos se dan a modo de ilustración y no pretenden limitar la memoria descriptiva ni las reivindicaciones de modo alguno.

EJEMPLO 1

- 10 Se investigó el comportamiento de un catalizador soportado con Cr en la polimerización de etileno. Siete muestras, designadas muestras 1-7, se prepararon utilizando 969MPI, que es un catalizador soportado con Cr sobre sílice comercialmente disponible de W.R. Grace que tiene una superficie específica de 300 m²/g, un volumen de poros de 1,6 mL/g, y una tamaño medio de partícula de aproximadamente 100 micras. Las muestras 1-6 fueron tratadas térmicamente mediante fluidificación en aire seco durante 3 horas a 800°C y luego se redujeron mediante fluidificación de CO seco a 350°C durante media hora. Las muestras 1, 3 y 5 fueron sometidas luego a ensayo en cuanto al comportamiento en polimerización en un reactor de banco a 100°C, respectivamente, con 550 psi de etileno durante 1 hora. Las muestras 2 y 4 fueron tratadas con hidrógeno (es decir, tratadas con hidrógeno después de haber sido tratadas previamente con monóxido de carbono) y después se sometieron a ensayo en un reactor de banco a 100°C, respectivamente con 550 psi de etileno en cuanto al comportamiento en polimerización. La muestra 6 también se trató con hidrógeno (es decir, subsiguiente al tratamiento con CO) y después se sometió a ensayo en un reactor de banco a 105°C, respectivamente con 550 psi de etileno o 1 hora en cuanto al comportamiento en polimerización. La muestra 7 se trató térmicamente a 800°C, se redujo en H₂ a 350°C durante media hora (es decir, sin haber sido previamente tratada con CO), y se sometió a ensayo en cuanto al comportamiento en polimerización en un reactor de banco similar en condiciones similares a las descritas anteriormente. Las operaciones de polimerización duraron hasta que el reactor se llenó de polímero, p. ej., de aproximadamente 24 a aproximadamente 70 minutos. Para la muestra 6, se añadió también hidrógeno al reactor. Se registraron los rendimientos de polietileno, los tiempos de reacción, las actividades de polimerización, los HLMI y las densidades que resultaron de cada una de las muestras y los resultados se tabulan en la Tabla 1.

Tabla 1

Muestra	Procesamiento	Pres. y Temp. de Tratamiento con H ₂	Condición de la reacción	Nº de catalizador cargado	Rendimiento de PE (g)	Tiempo de reacción (min)	Actividad (g/g-h)	HLMI (g/10 min)	Densidad (g/cm ³)
1	800°C, 350°C CO	Ninguno	100°C	0,2107	134	30	1272	6,1	0,9630
2	800°C, 350°C CO	315 psi, 105°C 1h	100°C	0,3369	219	32	1219	5,9	0,9596
3	800°C, 350°C CO	8 psi, 250°C 0,5h	100°C	0,1268	80	70	541	113	0,9540
4	800°C, 350°C CO	8 psi, 250°C 0,5h	100°C	0,4033	271	40	1008	14,5	0,9497
5	800°C, 350°C CO	8 psi, 250°C	100°C	0,2282	250	43	1529	8,0	0,9597

ES 2 543 609 T3

		0,5h							
6	800°C, 350°C CO	315 psi, 105°C 1h	105°C 18 psi H ₂	0,5740	232	24	1010	74,5	0,9588
7	800°C, 350°C H ₂	15 psi, 350°C	100°C	0,7523	43	87	39	5,3	0,9601

* Procesamiento refiere a todas las etapas utilizadas para producir el catalizador final incluyendo el tratamiento térmico, tratamiento con CO y el tratamiento con H₂

- 5 Los resultados demostraron que las densidades para las Muestras 2-6 que se precalentaron en hidrógeno disminuyeron en comparación con la Muestra 1. Las condiciones de reacción a 250°C parecían estar cerca de la temperatura óptima para el tratamiento con hidrógeno tal como se muestra por las Muestras 3 y 4. La adición de hidrógeno al reactor mostró poco o ningún efecto adicional tal como se muestra por la Muestra 5. Además, simplemente reduciendo el catalizador en hidrógeno y omitiendo la etapa de reducción con CO resultó en un catalizador deficiente con bajo rendimiento de PE, baja actividad, alta densidad y bajo HLMI, tal como se muestra por la Muestra 7.
- 10 A continuación, los polímeros resultantes de las Muestras 2 y 6 se analizaron por ¹³C-RMN para determinar la cantidad de co-monomero hexeno en el polímero. El porcentaje en peso de 1-octeno, 1-hexeno, 1-buteno y dispersidad monómero relativa (RMD) se registraron y los resultados se tabulan en la Tabla 2.

Tabla 2

Muestra	% en peso de co-monomero			
	1-octeno	1-hexeno	1-buteno	RMD
2	0,11%	0,13%	0,16%	100,20%
6	0,33%	0,61%	0,44%	100,70%

- 15 Los resultados demostraron que 1-hexeno era el producto primario producido in situ en el reactor e incorporado en el polímero. Además, ambos polímeros tenían RMDs de más de 100%, lo que indica una distribución homogénea de ramificación.

20 Aunque se han mostrado y descrito realizaciones de la descripción, pueden realizarse modificaciones de las mismas sin apartarse del espíritu y las enseñanzas de la descripción. Las realizaciones descritas en esta memoria son solamente a modo de ejemplo, y no pretenden ser limitantes. Son posibles muchas variaciones y modificaciones de la descripción descritos en esta memoria y están dentro del alcance de la descripción.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método que comprende oxidar un soporte tratado con cromo para formar un catalizador de polimerización; poner en contacto el catalizador de polimerización con monóxido de carbono para formar un catalizador de polimerización reducido; poner en contacto el catalizador de polimerización reducido con hidrógeno para formar un catalizador de polimerización activado; y poner en contacto el catalizador de polimerización activado en ausencia de un co-catalizador con etileno en una zona de reacción bajo condiciones de reacción adecuadas para formar un copolímero al azar en el que un co-monómero se produce in situ.
2. El método de la reivindicación 1, en el que el copolímero al azar es un copolímero de etileno y 1-hexeno.
- 10 3. El método de la reivindicación 1, en el que el soporte comprende sílice, titanía, alúmina, aluminofosfato, o combinaciones de los mismos, y/o el soporte está presente en el catalizador en una cantidad de 50% en peso a 99% en peso, en peso final del catalizador.
4. El método de la reivindicación 1, en el que cromo se introduce a través del contacto del soporte con un compuesto que contiene cromo que comprende un compuesto de cromo soluble en agua; un compuesto de cromo soluble en hidrocarburos, un compuesto de cromo (II), un compuesto de cromo (III) o combinaciones de los mismos.
- 15 5. El método de la reivindicación 1, en el que el cromo está presente en el catalizador en una cantidad de 0,01% en peso a 10% en peso, en peso final del catalizador.
6. El método de la reivindicación 1, en el que la puesta en contacto con monóxido de carbono se produce a una temperatura de 250°C a 750°C durante un periodo de tiempo de 1 minuto a 10 horas.
- 20 7. El método de la reivindicación 1, en el que la puesta en contacto con hidrógeno se produce a una temperatura de 25°C a 750°C durante un periodo de tiempo de 1 minuto a 10 horas y a una presión de 0,1 bar a 50 bar.
8. El método de la reivindicación 1, en el que el catalizador tiene una actividad de polimerización de 1000 g/g-h a 5000 g/g-h.
9. El método de la reivindicación 1, en el que el co-monómero consiste en 1-hexeno.
- 25 10. El método de la reivindicación 1, en el que una o más de las etapas para la preparación del catalizador se llevan a cabo en un reactor o sistema reactor.