

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 639 751**

51 Int. Cl.:

B01J 21/08 (2006.01)
B01J 31/02 (2006.01)
B01J 31/12 (2006.01)
B01J 31/14 (2006.01)
B01J 31/34 (2006.01)
B01J 35/10 (2006.01)
C08F 110/02 (2006.01)
C08F 210/16 (2006.01)
C08F 10/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.12.2003 E 10190675 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.06.2017 EP 2311562**

54 Título: **Producción de polietileno de peso molecular amplio**

30 Prioridad:

27.12.2002 US 436790 P
18.11.2003 US 716291

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
30.10.2017

73 Titular/es:

UNIVATION TECHNOLOGIES, LLC (100.0%)
5555 San Felipe Suite 1950
Houston, TX 77056, US

72 Inventor/es:

CANN, KEVIN JOSEPH;
ZHANG, MINGHUI;
CEVALLOS-CANAU, JOSE FERNANDO;
MOORHOUSE, JOHN H.;
GOODE, MARK G.;
ZILKER, DANIEL P. y
APECETCHE, MARIA

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 639 751 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

Producción de polietileno de peso molecular amplio

Antecedentes de la invención

5 Los polímeros de etileno se han usado de forma general y amplia como materiales de resina para diversos artículos moldeados y requieren diferentes propiedades dependiendo del método de moldeo y el propósito. Por ejemplo, los polímeros que tienen pesos moleculares relativamente bajos y distribuciones estrechas del peso molecular son adecuados para artículos moldeados por un método de moldeo por inyección. Por otro lado, los polímeros que tienen pesos moleculares relativamente altos y distribuciones anchas del peso molecular son adecuados para artículos moldeados por moldeo por soplado o moldeo por inflado. En muchas aplicaciones, son deseables polietilenos de peso molecular medio a alto. Tales polietilenos tienen una resistencia suficiente para aplicaciones que requieren tal resistencia (por ejemplo, aplicaciones para tubería) y, simultáneamente, poseen buenas características de procesabilidad.

15 Los polímeros de etileno que tienen distribuciones anchas del peso molecular pueden obtenerse mediante el uso de un catalizador de cromo obtenido calcinando un compuesto de cromo situado sobre un portador de óxido inorgánico en una atmósfera no reductora para activarlo, de manera que al menos una parte de los átomos de cromo portados se conviertan en átomos de cromo hexavalente (Cr+6) comúnmente denominado en la técnica como catalizador de Phillips. El material respectivo se impregna sobre sílice, se fluidiza y se calienta en presencia de oxígeno a aproximadamente 400°C - 860°C, convirtiendo el cromo del estado de oxidación +3 al estado de oxidación +6. Un segundo catalizador de cromo usado para aplicaciones de polietileno de alta densidad consiste en silil cromato (bis-trifenilsilil cromato) absorbido sobre sílice deshidratada y posteriormente reducido con etóxido de dietil aluminio (DEALE). Los polietilenos resultantes producidos por cada uno de estos catalizadores son diferentes en algunas propiedades importantes. Los catalizadores de óxido de cromo sobre sílice tienen buena productividad (g PE/ g catalizador), medida también por la actividad (g PE/g catalizador-h) pero producen polietilenos con distribuciones del peso molecular menores que las deseadas. Los catalizadores basados en silil cromato producen polietilenos con características deseables de peso molecular (distribución más ancha del peso molecular con un pico de alto peso molecular sobre una curva de distribución del peso molecular, indicativa de dos poblaciones de distinto peso molecular).

30 Monoi, en la Patente Japonesa 200202412 describe el uso de componentes sólidos que contienen Cr+6 soportado en óxido inorgánico (A) preparados por sinterización en condiciones no reductoras, alcóxidos que contiene un grupo funcional dialquil aluminio (B), y trialquil aluminio (C). Se dice que los polímeros de etileno resultantes poseen buena resistencia al agrietamiento por tensión ambiental y buena resistencia a la deformación plástica por moldeo por soplado. La solicitud U.S. 2002042428 describe un método de polimerización de etileno en presencia simultánea de hidrógeno usando un catalizador de cromo soportado por un compuesto de trialquil aluminio (A), en donde el catalizador de cromo se obtiene activando por calcinación un compuesto de Cr situado sobre un portador de óxido inorgánico en una atmósfera no reductora para convertir los átomos de Cr en el estado hexavalente y tratando después A con un compuesto de trialquil aluminio en un disolvente de hidrocarburo inerte y retirando el disolvente en un corto tiempo.

40 Hasebe et al. en la Patente Japonesa 2001294612 describen catalizadores que contienen compuestos de Cr soportados sobre óxido inorgánico calcinado a 300°C-1100°C en una atmósfera no reductora, R_3-nAlL_n (R = alquilo C1-12; L = alcoxi C1-8, fenoxi, $0 < n < 1$), y compuestos orgánicos de tipo base de Lewis. Se dice que los catalizadores producen poliolefinas con alto peso molecular y distribución estrecha del peso molecular.

45 Hasebe et al., en la Patente Japonesa 2001198811 describen la polimerización de olefinas usando catalizadores que contienen óxidos de Cr (soportados sobre compuestos resistentes al fuego y activados por calentamiento en condiciones no reductoras) y R_3-nAlL_n (R = alquilo C1-6; L = alcoxi C1-8, fenoxi; $n > 0,5$ pero < 1). El etileno se polimeriza en presencia de CrO_3 soportado sobre SiO_2 y un producto de reacción de una mezcla MeOH-Et₃Al 0,9:1 para dar un polímero con índice de fusión de 0,18 g/10 min a 190° bajo una carga de 2,16 kg y un contenido de 1-hexeno de 1,6 mg/g de polímero.

50 Da, et al, en la Patente China 1214344 da a conocer un catalizador basado en cromo soportado para polimerización de etileno en fase gas preparado impregnando un soporte de óxido inorgánico que tiene un grupo hidroxilo sobre la superficie con una disolución acuosa de un compuesto de cromo inorgánico; secando con aire; activando las partículas en oxígeno; y reduciendo el intermedio de catalizador activado con un compuesto de aluminio orgánico. Se mezclaron 10 g de gel de sílice comercial con una disolución acuosa de 0,05 mol/l de CrO_3 , se secaron a 80-120°C durante 12 h, se calcinaron a 200°C durante 2 h y 600°C durante 4 h, se redujeron con una disolución en hexano al 25% de dietiletoaluminio para dar catalizador en polvo con un contenido de Cr de 0,25% y una razón Al/Cr de 3.

55 Durand, et al, Patente de Estados Unidos 5.075.395, dan a conocer un proceso para la eliminación del periodo de inducción en la polimerización de etileno, poniendo en contacto el etileno en condiciones de polimerización de lecho fluidizado y/o agitado mecánicamente, con una carga en polvo en presencia de un catalizador que comprende un

5 óxido de compuesto de cromo asociado con un soporte granular y activado por tratamiento térmico, usándose este catalizador en forma de un prepolímero. El proceso Durand se caracteriza por que la carga en polvo empleada se somete previamente a un tratamiento poniendo en contacto dicha carga en polvo con un compuesto de organoaluminio, de tal manera que la polimerización comienza inmediatamente después de poner en contacto el etileno con la carga en polvo en presencia del prepolímero.

El documento GB 2099005 se refiere a un proceso para la polimerización de etileno en condiciones de suspensión.

10 De forma excepcional para los catalizadores basados en cromo, generalmente, los pesos moleculares aumentan al aumentar el tiempo de residencia de la reacción. Por lo tanto, aumentar el tiempo de residencia permite conseguir polímeros de mayor peso molecular a partir de catalizadores basados en óxido de cromo. Sin embargo, un aumento en el tiempo de residencia en el reactor representa una disminución en la capacidad de producción del reactor y un aumento en los costes de producción. Disminuir los tiempos de residencia puede conducir a mejores resultados económicos, pero para cualquier catalizador basado en cromo particular, conduce también a menores pesos moleculares del polímero. Para ayudar a mantener mayores pesos moleculares, puede disminuirse la temperatura del reactor, pero esto da como resultado una transferencia de calor reducida y menores tasas de producción. Se desea un mejor control de las características del polietileno resultante, mientras que simultáneamente se mantiene o mejora la productividad en sistemas de catalizador basado en cromo. Es deseable mantener pesos moleculares y actividades de catalizador deseables con menores tiempos de residencia. Aunque la técnica anterior contiene estos y otros ejemplos del uso de catalizadores de tipo Phillips y un compuesto de organoaluminio en combinación, no se ha descrito aún un método para obtener un polietileno que tiene un peso molecular de moderado a alto, usando un sistema de catalizador que tiene buena productividad y en el que el peso molecular y la distribución del peso molecular puedan cambiarse y pueda controlarse la ramificación de cadenas secundarias. Además, la técnica anterior está desprovista de cualquier enseñanza del uso de la adición *in situ* de alquilos de aluminio (directamente al reactor) para abordar de forma exhaustiva los problemas encontrados con reactores de mayor capacidad de producción y tiempo de residencia más corto (peso molecular del polímero, distribución del peso molecular y productividad del catalizador). La presente invención aborda un número de defectos de la polimerización de etileno basada en cromo no abordados previamente en la técnica anterior.

Breve compendio de la invención

En el primer aspecto de la presente invención se proporciona el sistema de catalizador de la reivindicación 1. En el segundo aspecto de la presente invención se proporciona el proceso de la reivindicación 4.

30 La presente invención se refiere a un sistema y un método para la polimerización de etileno que puede usarse para una operación de alto rendimiento espacio-tiempo (tiempos de residencia más cortos) empleando catalizadores basados en cromo que tienen buenas productividades y control variable del peso molecular del polímero, distribución del peso molecular, y formación de ramificación de cadena secundaria.

Como se usa en la presente memoria, "un" o "una" se define en la presente memoria como uno o más.

35 Como se usa en la presente memoria, "*in situ*", en referencia al modo de adición de un componente al catalizador, se define en la presente memoria como la adición al catalizador en el reactor. Por lo tanto, cuando se añade un componente de catalizador *in situ*, se añade a los componentes de catalizador restantes en el reactor y no se combina con los otros componentes de catalizador antes de su transporte al reactor. "En el reactor" es sinónimo de y se usa de forma intercambiable en la presente memoria con "*in situ*."

40 Como se usa en la presente memoria, "en el catalizador" o "sobre el catalizador", en referencia al modo de adición de un componente al catalizador, se define en la presente memoria como la adición directamente al catalizador antes de la introducción del catalizador al reactor. Por lo tanto, cuando se añade un componente al catalizador "en el catalizador" o "sobre el catalizador", este se añade a los otros componentes de catalizador antes del transporte del agregado al reactor.

45 Como se usa en la presente memoria, el término alquil aluminio se define como un compuesto que tiene la fórmula general R₃Al en donde R puede ser cualquier grupo alquilo de uno a doce carbonos. Los grupos R pueden ser iguales o diferentes.

50 Como se usa en la presente memoria, el término alcóxido de alquil aluminio se define como un compuesto que tiene la fórmula general R₂-Al-OR en donde R puede ser cualquier grupo alquilo de uno a doce carbonos y OR es un grupo alcoxi o fenoxi de uno a doce carbonos. Los grupos R pueden ser iguales o diferentes.

Como se usa en la presente memoria, "DEALE" significa etóxido de dietil aluminio.

Como se usa en la presente memoria, "TEAL" significa trietil aluminio.

Como se usa en la presente memoria, "TEB" significa trietil boro.

Como se usa en la presente memoria, "TIBA" significa tri-isobutil aluminio.

Como se usa en la presente memoria, "TNHAL" significa tri-n-hexil aluminio.

Como se usa en la presente memoria, " M_w " es el peso molecular promedio ponderal.

Como se usa en la presente memoria, " M_n " es el peso molecular promedio en número.

Como se usa en la presente memoria, " M_z " es el peso molecular promedio z.

5 Como se usa en la presente memoria, "distribución del peso molecular" es igual a M_w/M_n .

Se proporciona un sistema de catalizador de cromo soportado que comprende óxido de cromo, un soporte que contiene sílice que comprende sílice seleccionada del grupo que consiste en sílice que tiene un volumen de poros de aproximadamente 2,4 - 3,7 cm^3/g y un área superficial de aproximadamente 410 - 620 m^2/g ; y un compuesto de organoaluminio en donde el catalizador de cromo soportado se activa a 400 - 860°C. En otra realización, el compuesto de organoaluminio se añade *in situ*. La sílice tiene un volumen de poros de aproximadamente 2,4 - 3,7 cm^3/g y un área superficial de aproximadamente 41,0 - 620 m^2/g y el compuesto de organoaluminio es un compuesto de alcóxido de alquil aluminio.

En una realización preferida, el compuesto de alcóxido de alquil aluminio es etóxido de dietil aluminio. En otra realización, el catalizador se forma mediante la adición *in situ* de un compuesto de alcóxido de alquil aluminio. En una realización preferida, el alcóxido de alquil aluminio añadido *in situ* es etóxido de dietil aluminio. En una realización, el catalizador soportado se activa a 600 - 860°C. En otra realización el catalizador comprende también tetraisopropóxido de titanio.

Se proporciona un proceso para producir un polímero de etileno que comprende las etapas de poner en contacto etileno en condiciones de polimerización con un sistema de catalizador, comprendiendo el sistema de catalizador óxido de cromo, un alquil aluminio, y un soporte que contiene sílice que comprende sílice seleccionada del grupo que consiste en sílice que tiene un volumen de poros de aproximadamente 2,4 - 3,7 cm^3/g y un área superficial de aproximadamente 410 - 620 m^2/g ; y, controlar uno o más de la actividad del catalizador, ramificación de cadenas secundarias del polímero, M_z/M_w del polímero, M_w/M_n del polímero, densidad del polímero y peso molecular del polímero, del polímero de etileno resultante, mediante la adición de alcóxido de alquil aluminio en una cantidad para efectuar una razón final de equivalentes de aluminio a equivalentes de cromo de 0,1:1 a 10:1. El alquil aluminio es trietil aluminio, tri-isobutil aluminio, o tri-n-hexil aluminio. En una realización preferida, el alcóxido de alquil aluminio es etóxido de dietil aluminio. En otra realización, el sistema de catalizador comprende además tetraisopropóxido de titanio. En una realización preferida, la polimerización es polimerización en fase gas. En una realización preferida, la adición de etóxido de dietil aluminio comprende adición *in situ*. En otra realización, la adición de etóxido de dietil aluminio comprende adición directamente al catalizador durante la preparación del catalizador. En otra realización, la M_w/M_n del polímero es mayor que o igual a 16 y dicha M_z/M_w del polímero es mayor que o igual a 6.

Se proporciona un proceso para producir un polímero de etileno que comprende las etapas de poner en contacto etileno en condiciones de polimerización con un sistema de catalizador que comprende óxido de cromo y un soporte que contiene sílice que comprende sílice seleccionada del grupo que consiste en sílice que tiene un volumen de poros de aproximadamente 2,4 - 3,7 cm^3/g y un área superficial de aproximadamente 410 - 620 m^2/g ; controlar la actividad del catalizador, la M_w/M_n del polímero y el peso molecular de polímero del polímero de etileno resultante, mediante la adición de un co-catalizador en una cantidad para lograr una razón final de equivalentes de aluminio a equivalentes de cromo de 0,1:1 a 10:1. En una realización específica, la razón de equivalentes de aluminio a equivalentes de cromo es de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 3:1. En otra realización, la polimerización es polimerización en fase gas.

Se proporciona un proceso para producir un polímero de etileno en un reactor que comprende poner en contacto etileno en condiciones de polimerización con un sistema de catalizador de cromo; realizar la polimerización a un valor de rendimiento espacio-tiempo mayor que 8; y operar la polimerización a una productividad del catalizador mayor que 3000 kg polímero/kg catalizador y a una temperatura de la reacción al menos 2,5°C mayor que la temperatura de reacción cuando se polimeriza con el mismo sistema de catalizador de cromo en ausencia de trietil aluminio, y producir el polímero de etileno al mismo peso molecular y densidad del polímero usando el mismo valor de rendimiento espacio-tiempo, presión parcial de etileno, razón molar en fase gas H_2/C_2 y razón molar en fase gas de comonómero a C_2 .

En lo anterior se ha esbozado bastante ampliamente los rasgos y ventajas técnicas de la presente invención para que pueda entenderse mejor la descripción detallada de la invención que sigue. Se describirán posteriormente en la presente memoria rasgos y ventajas adicionales de la invención que forman la materia objeto de las reivindicaciones de la invención. Los expertos en la materia apreciarán que la concepción y realización específica descrita puede utilizarse fácilmente como una base para modificar o designar otras estructuras para llevar a cabo los mismos propósitos de la presente invención. Los nuevos rasgos que se cree que son característicos de la invención, tanto respecto a su organización como a su método de operación, junto con otros objetos y ventajas, se entenderán mejor a partir de la siguiente descripción cuando se consideran en conexión con las figuras adjuntas. Debe entenderse expresamente, sin embargo, que cada una de las figuras se proporciona con el propósito de ilustración y descripción únicamente y no se pretende que sea una definición de los límites de la presente invención.

Breve descripción de los dibujos

Para una comprensión más completa de la presente invención, se hace referencia ahora a las siguientes descripciones tomadas junto con los dibujos adjuntos, en los que:

- FIG. 1. Posible estructura de un catalizador de óxido de cromo-sobre-sílice ("Phillips").
- 5 FIG. 2. Posible estructura de un catalizador de silil cromato-sobre-sílice.
- FIG. 3. Representaciones del peso molecular del polietileno producido con un catalizador de óxido de cromo MS35100; (a) sin DEALE; (b) DEALE *in situ*; (c) DEALE añadido al catalizador.
- FIG. 4. Flujo de Etileno frente al Tiempo para el catalizador de óxido de cromo MS35100.
- 10 FIG. 5. Representaciones del peso molecular del polietileno producido con un catalizador de óxido de cromo 957HS; (a) sin DEALE; (b) DEALE *in situ*; (c) DEALE añadido al catalizador.
- FIG. 6. Flujo de Etileno frente al Tiempo para un catalizador de óxido de cromo 957HS.
- FIG. 7. Representaciones del peso molecular del polietileno producido con un catalizador de óxido de cromo EP352; (a) DEALE *in situ*; (b) DEALE añadido al catalizador.
- FIG. 8. Flujo de Etileno frente al Tiempo para un catalizador de óxido de cromo EP352.
- 15 FIG. 9. Representaciones del peso molecular del polietileno producido con silil cromato sobre MS3050 con DEALE añadido *in situ*.
- FIG. 10. Flujo de Etileno frente al Tiempo para silil cromato sobre sílice MS3050.
- FIG. 11. Representaciones del peso molecular del polietileno producido con silil cromato sobre sílice 955; (a) sin DEALE; (b) 5 eq DEALE/eq Cr; en el catalizador; (c) 10 eq DEALE/eq Cr; en el catalizador.
- 20 FIG. 12. Flujo de Etileno frente al Tiempo para silil cromato sobre sílice 955.
- FIG. 13. Actividad frente a Equivalentes de Co-Catalizador (Al/Cr) para diversos co-catalizadores para un catalizador de silil cromato que tiene 5 eq DEALE/eq Cr.
- FIG. 14. Índice de Flujo frente a Equivalentes de Co-Catalizador (Al/Cr) para diversos co-catalizadores para un catalizador de silil cromato que tiene 5 eq DEALE/eq Cr.
- 25 FIG. 15. Actividad frente al Tiempo para un catalizador de silil cromato que tiene 5 eq DEALE/eq Cr, sin co-catalizador; y en presencia de TEAL.
- FIG. 16. Actividad frente al Tiempo para un catalizador de silil cromato que tiene 5 eq DEALE/eq Cr, sin co-catalizador; y en presencia de TIBA.
- 30 FIG. 17. Actividad frente al Tiempo para un catalizador de silil cromato que tiene 5 eq DEALE/eq Cr, sin co-catalizador; y en presencia de TNHAL.
- FIG. 18. Representación del peso molecular para el polietileno producido con un catalizador de silil cromato que tiene 5 eq DEALE/eq Cr, sin co-catalizador.
- FIG. 19. Representación del peso molecular para el polietileno producido con un catalizador de silil cromato que tiene 5 eq DEALE/eq Cr, en presencia de TIBA.
- 35 FIG. 20. Representación del peso molecular para el polietileno producido con un catalizador de silil cromato que tiene 5 eq DEALE/eq Cr, en presencia de TEAL.
- FIG. 21. Representación del peso molecular para el polietileno producido con un catalizador de silil cromato que tiene 5 eq DEALE/eq Cr, en presencia de TNHAL.
- 40 FIG. 22. Actividad frente al Tiempo para un catalizador de silil cromato que tiene 1,5 eq DEALE/eq Cr, sin co-catalizador; y en presencia de TEAL.
- FIG. 23. Actividad frente al Tiempo para un catalizador de silil cromato que tiene 1,5 eq DEALE/eq Cr, sin co-catalizador; y en presencia de TNHAL.
- FIG. 24. Actividad frente al Tiempo para un catalizador de silil cromato que tiene 1,5 eq DEALE/eq Cr, sin co-catalizador; y en presencia de TIBA.
- 45 FIG. 25. Representación del peso molecular para el polietileno producido con un catalizador de silil cromato que

tiene 1,5 eq DEALE/eq Cr, sin co-catalizador.

FIG. 26. Representación del peso molecular para el polietileno producido con un catalizador de silil cromato que tiene 1,5 eq DEALE/eq Cr, en presencia de TIBA.

5 FIG. 27. Representación del peso molecular para el polietileno producido con un catalizador de silil cromato que tiene 1,5 eq DEALE/eq Cr, en presencia de TEAL.

FIG. 28. Representación del peso molecular para el polietileno producido con un catalizador de silil cromato que tiene 1,5 eq DEALE/eq Cr, en presencia de TNHAL.

FIG. 29. Actividad frente a Equivalentes de Co-Catalizador (Al/Cr) para diversos co-catalizadores para un catalizador de óxido de cromo 957HS-TTIP que tiene 5 eq DEALE/eq Cr.

10 FIG. 30. Índice de Flujo frente a Equivalentes de Co-Catalizador (Al/Cr) para diversos co-catalizadores para un catalizador de óxido de cromo 957HS-TTIP que tiene 1,5 eq DEALE/eq Cr.

FIG. 31. Representación del peso molecular para el polietileno producido con un catalizador de óxido de cromo 957HS-TTIP, sin co-catalizador.

15 FIG. 32. Representación del peso molecular para el polietileno producido con un catalizador de óxido de cromo 957HS-TTIP, en presencia de TIBA.

FIG. 33. Representación del peso molecular para el polietileno producido con un catalizador de óxido de cromo 957HS-TTIP, en presencia de TEAL.

FIG. 34. Representación del peso molecular para el polietileno producido con un catalizador de óxido de cromo 957HS-TTIP, en presencia de TNHAL.

20 FIG. 35. Representación del peso molecular para el polietileno producido con un catalizador de óxido de cromo 957HS-TTIP, sin co-catalizador.

FIG. 36. Representación del peso molecular para el polietileno producido con un catalizador de óxido de cromo 957HS-TTIP, en presencia de TBB.

Descripción detallada de la invención

25 La invención es aplicable a la polimerización de olefinas por cualquier proceso en suspensión, disolución, pasta suspendida, o fase gas, usando un equipo y condiciones de reacción conocidas, y no está limitado a cualquier tipo específico de sistema de polimerización. Generalmente, las temperaturas de polimerización de olefinas varían de aproximadamente 0°C a aproximadamente 300°C a presiones atmosféricas, subatmosféricas o superatmosféricas. Los sistemas de polimerización en suspensión o disolución pueden utilizar presiones subatmosféricas o superatmosféricas y temperaturas en el intervalo de aproximadamente 40°C a aproximadamente 300°C. En la Patente de Estados Unidos 3.324.095 se describe un sistema de polimerización en fase líquida útil. Los sistemas de polimerización en fase líquida generalmente comprenden un reactor al que se añaden monómero de olefina y composición de catalizador, y contienen un medio de reacción líquido para disolver o suspender la poliolefina. El medio de reacción líquido puede consistir en el monómero líquido a granel o un hidrocarburo líquido inerte que no es reactivo en las condiciones de polimerización empleadas. Aunque no es necesario que tal hidrocarburo líquido inerte funcione como un disolvente para la composición de catalizador o el polímero obtenido por el proceso, normalmente sirve como disolvente para los monómeros empleados en la polimerización. Entre los hidrocarburos líquidos inertes adecuados para este propósito están isopentano, hexano, ciclohexano, heptano, benceno, tolueno, y similares. El contacto reactivo entre el monómero de olefina y la composición de catalizador debería mantenerse con removido o agitación constante. El medio de reacción que contiene el producto de polímero de olefina y monómero de olefina sin reaccionar se extrae del reactor continuamente. El producto de polímero de olefina se separa, y el monómero de olefina sin reaccionar y el medio de reacción líquido se reciclan al reactor.

45 Sin embargo, la invención es especialmente útil con los sistemas de polimerización en fase gas, con presiones superatmosféricas en el intervalo de 6,90 kPa a 6,90 MPa (1 a 1000 psi), preferiblemente de 0,35 a 2,76 MPa (50 a 400 psi), lo más preferiblemente de 0,69 a 2,07 MPa (100 a 300 psi), y temperaturas en el intervalo de 30 a 130°C, preferiblemente de 65 a 110°C. Los sistemas de polimerización en fase gas agitados o de lecho fluidizado son particularmente útiles. Generalmente, se realiza un proceso convencional en lecho fluidizado, en fase gas, haciendo pasar continuamente una corriente que contiene uno o más monómeros de olefina a través de un reactor de lecho fluidizado, en condiciones de reacción, y en presencia de una composición de catalizador a una velocidad suficiente para mantener un lecho de partículas sólidas en una condición suspendida. Se extrae continuamente una corriente que contiene monómero sin reaccionar del reactor, se comprime, se enfría, opcionalmente se condensa parcial o completamente, y se recicla al reactor. El producto se extrae del reactor y se añade monómero de constitución a la corriente de reciclado. Como se desea para el control de temperatura del sistema de polimerización, puede estar presente en la corriente de gas cualquier gas inerte para la composición de catalizador y reactivos. Además, puede

usarse un adyuvante para la fluidización tal como negro de carbono, sílice, arcilla, o talco, como se describe en la Patente de Estados Unidos N° 4.994.534.

5 El sistema de polimerización puede comprender un único reactor o dos o más reactores en serie, y funciona sustancialmente en ausencia de venenos del catalizador. Pueden emplearse compuestos organometálicos como agentes de eliminación para los venenos, para aumentar la actividad del catalizador. Son ejemplos de agentes de eliminación los alquilos metálicos, preferiblemente alquilos de aluminio.

10 Pueden usarse adyuvantes convencionales en el proceso, con tal de que no interfieran con la operación de la composición de catalizador en la formación de la poliolefina deseada. Puede usarse hidrógeno como un agente de transferencia de cadena en el proceso, en cantidades hasta aproximadamente 10 moles de hidrógeno por mol de alimentación de monómero total.

15 Las poliolefinas que pueden producirse de acuerdo con la invención incluyen, pero sin que ello pretenda ser limitante, aquellas preparadas a partir de monómeros de olefina tales como etileno y monómeros de alfa-olefina superior, lineales o ramificados, que contienen de 3 a aproximadamente 20 átomos de carbono. Pueden prepararse homopolímeros o interpolímeros de etileno y tales monómeros de alfa-olefina superior, con densidades que varían de aproximadamente 0,86 a aproximadamente 0,95. Los monómeros de alfa-olefina superior adecuados incluyen, por ejemplo, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno, y 3,5,5-trimetil-1-hexeno. Los polímeros de olefina de acuerdo con la invención pueden estar basados también en o contener dienos conjugados o no conjugados, tales como dienos de hidrocarburo lineales, ramificados, o cíclicos que tienen de aproximadamente 4 a aproximadamente 20, preferiblemente de 4 a 12 átomos de carbono. Los dienos preferidos incluyen 1,4-pentadieno, 1,5-hexadieno, 5-vinil-2-norborneno, 1,7-octadieno, vinil ciclohexeno, dicitopentadieno, butadieno, isobutileno, isopreno, etiliden norborneno y similares. Pueden polimerizarse también compuestos aromáticos que tienen insaturación vinílica tal como estireno y estirenos sustituidos, y monómeros de vinilo polares tales como acrilonitrilo, ésteres de ácido maleico, vinil acetato, ésteres de acrilato, ésteres de metacrilato, viniltrialquil silanos y similares de acuerdo con la invención. Las poliolefinas específicas que pueden prepararse de acuerdo con la invención incluyen, por ejemplo, polietileno de alta densidad, polietileno de densidad media (incluyendo copolímeros de etileno-buteno y copolímeros de etileno-hexeno) homo-polietileno, polipropileno, cauchos de etileno/propileno (EPR), terpolímeros de etileno/propileno/dieno (EPDM), polibutadieno, poliisopreno y similares.

20 Los catalizadores de óxido de cromo-sobre-sílice reducidos representan una ruta hacia sistemas de catalizador mejorados para polietilenos que tienen las características de aquellos típicamente formados usando catalizadores de silil cromato-sobre-sílice. Se desea que cualquiera de estos sistemas catalíticos funcione bien durante una operación de alto rendimiento espacio-tiempo (es decir, operación en la que se maximiza el polímero producido por tiempo en el reactor y espacio del reactor unitarios), produciendo la mayor cantidad de polietileno posible con alta actividad del catalizador en un tiempo de residencia más corto. Los catalizadores de óxido de cromo poseen una productividad y actividad adecuadas, aunque los polietilenos producidos mediante su uso no son tan buenos para algunas aplicaciones donde se desea un alto peso molecular, una distribución ancha del peso molecular, y la presencia de un cierto grado de bimodalidad de distribución del peso molecular.

30 El denominado catalizador de Phillips, introducido a principios de los años 60, fue el primer catalizador de óxido de cromo-sobre-sílice. El catalizador se forma impregnando una especie Cr^{+3} en sílice, seguido de fluidización de la matriz de sílice a aprox. 400°C - 860°C . En estas condiciones, el Cr^{+3} se convierte en Cr^{+6} . El catalizador de Phillips se denomina también, comúnmente en la técnica anterior, como " Cr^{+6} soportado sobre óxido inorgánico". Aunque los catalizadores de óxido de cromo-sobre-sílice presentan una buena productividad, producen polietilenos que tienen una distribución relativamente estrecha del peso molecular. El denominado catalizador de Phillips y catalizadores relacionados, se denominan, en la presente memoria, como catalizadores de " CrOx ". La Figura 1 muestra una representación esquemática de la estructura de los catalizadores de CrOx . Los catalizadores de silil cromato-sobre-sílice son un tipo de catalizador de Cr^{+6} soportado en óxido inorgánico que producen polietilenos que no tienen las deficiencias mencionadas anteriormente. Los catalizadores de silil cromato-sobre-sílice se denominan, en la presente memoria, como catalizadores de "SC". La Figura 2 muestra una representación esquemática de la estructura de los catalizadores de tipo SC. Los catalizadores de tipo SC típicamente se reducen con alquilos de aluminio, tales como DEALE, durante una etapa de preparación del catalizador antes de la adición al reactor. Es y ha sido un objetivo mantener o mejorar la productividad de los catalizadores de CrOx , mientras que produzcan un polietileno con peso molecular y distribuciones del peso molecular que se aproximen más de cerca a aquellas producidas con los catalizadores de SC.

45 Se conocen variaciones sobre los catalizadores que emplean especies Cr^{6+} soportadas sobre sílice. Una variación particular usa tetraisopropóxido de titanio (TOP) impregnado sobre sílice junto con las especies Cr^{+3} antes de la activación. Esta variación se denomina, en lo sucesivo en la presente memoria, como " Ti-CrOx " (óxido de cromo titanado). Tales modificaciones dan como resultado polietilenos con distribuciones del peso molecular ligeramente mayores, comparadas con aquellos preparados sin titanación. Aunque este sistema produce polietilenos que tienden hacia aquellos producidos usando catalizadores de tipo silil cromato-sobre-sílice, se desean mejoras adicionales en el peso molecular y la distribución del peso molecular que se aproximen más de cerca a aquellos obtenidos con silil cromato-sobre-sílice.

Ejemplos

Los Ejemplos 1 a 53 se realizaron como reacciones de polimerización en suspensión. Los Ejemplos 54 a 74 se realizaron en un reactor de lecho fluido en fase gas.

Los Ejemplos 11, 12 y 59 son de acuerdo con la presente invención.

5 Preparaciones generales de catalizador

A menos que se indique otra cosa, los catalizadores usados en los siguientes ejemplos se prepararon todos por los siguientes procedimientos.

10 Preparación General A. Activación del catalizador de óxido de cromo: se recibieron los catalizadores de los proveedores con el cromo ya impregnado sobre los soportes. En la Tabla 2 se describen las propiedades físicas del catalizador. La activación se realiza haciendo pasar gas a través del catalizador durante cuatro horas a la temperatura especificada en aire seco. Esta normalmente se realiza en un horno de tubo. El catalizador se almacena después en atmósfera de nitrógeno hasta que se usa.

15 Preparación General B. Reducción del catalizador de óxido de cromo: En una preparación típica se ponen 3 gramos de catalizador previamente activado en un matraz sin aire de 50 ml, con una barra agitadora, en atmósfera inerte. Se añaden treinta y cinco ml de hexano desgasificado seco y la mezcla se calienta a 50°C. El agente reductor se añade después mediante una jeringa (todos los reactivos están al 20-25% en peso en hexano). Los equivalentes indicados son siempre la razón de reactivo a cromo. Después de 30 minutos, comienza el secado. Esto puede hacerse a alto vacío o con una purga de nitrógeno. El catalizador se almacena en atmósfera de nitrógeno hasta que se usa.

20 Preparación General C. Preparaciones de Catalizador de tipo SC. Todas las sílices se deshidratan antes de su uso. La deshidratación de la sílice se realiza haciendo pasar gas a través del catalizador durante cuatro horas a la temperatura especificada en aire seco o nitrógeno. En una preparación típica se ponen 3 gramos de sílice previamente deshidratada en un matraz sin aire de 50 ml, con una barra agitadora, en atmósfera inerte. Se añaden treinta y cinco ml de hexano desgasificado seco y la mezcla se calienta a 50°C. La fuente de organocromo (trifenil silil cromato (TPSC)) puede añadirse antes de, al mismo tiempo que o después de la adición del diluyente. La
25 mezcla típicamente se agita durante 2 horas (donde se indica, el removido puede continuar durante 10 horas). Se añade después el agente reductor mediante una jeringa (todos los reactivos son al 20-25% en peso en hexano). Los equivalentes indicados son siempre la razón de reactivo a cromo. Después de 30 minutos, comienza el secado. Esto puede hacerse a alto vacío o con una purga de nitrógeno. El catalizador se almacena en atmósfera de nitrógeno hasta que se usa. En los casos donde no se añade agente reductor, el secado comienza después de que la fuente
30 de cromo y la sílice se hayan mezclado como en el caso anterior.

Descripciones de catalizador

35 Cuando se usa, la razón de agente reductor a cromo añadido puede encontrarse en el ejemplo; "en el reactor" significa que el reactivo se añadió por separado del catalizador. "En el catalizador" significa que el reactivo se añade en una etapa de preparación del catalizador. Los valores citados de % en peso para cromo son aproximados; los valores reales pueden variar \pm 50%. Esto se aplica tanto para catalizadores de óxido de cromo como de silil cromato.

Ejemplo 1*: El catalizador se usó tal cual fue suministrado por Davison Chemical y consiste en 0,5% en peso de cromo sobre sílice Davison 955 y se activó a 825C (Preparación General A). Véanse las especificaciones para la sílice en la Tabla 2.

40 Ejemplos 2-6*: El catalizador es el mismo que el usado en el Ejemplo 1 excepto que se añaden agentes reductores en una etapa de preparación del catalizador como en la Preparación General B. Cuando se usa una mezcla de agentes reductores las razones molares de cada uno es 1:1.

45 Ejemplo 7*: El catalizador consiste en 0,5% en peso de Cr sobre sílice Davison 955 (deshidratación a 200°C) tratado con tetraisopropóxido de titanio antes de la activación. Se añade suficiente TTIP por lo que después de la activación queda 3,8% en peso de Ti (véase la Patente de Estados Unidos 4.011.382 para procedimientos específicos para la adición de TTIP).

Ejemplos 8-9*: El catalizador es el mismo que el usado en el Ejemplo 7 excepto que se añade un agente reductor en una etapa de preparación del catalizador como en la Preparación General B.

*Este ejemplo está fuera del alcance de la invención.

50 Ejemplos 10-12: MS35100 es un catalizador de óxido de cromo obtenido de PQ con las especificaciones enumeradas en la Tabla 2. El catalizador contiene 0,5% en peso de Cr. El catalizador se activa a 700°C (Preparación General A). Cuando se usa, el agente reductor se añade en una etapa de preparación del catalizador como en la Preparación General B.

Ejemplos 13-15*: El catalizador es el mismo que el usado en el Ejemplo 1 con la adición de DEALE como un agente

reductor usando la Preparación General B.

Ejemplos 16-18*: EP352 es un catalizador de óxido de cromo obtenido de Ineos con las especificaciones enumeradas en la Tabla 2. El catalizador contiene 0,5% en peso de Cr. El catalizador se activa a 700°C (Preparación General A). Cuando se usa, se añade agente reductor en una etapa de preparación del catalizador como en la Preparación General B.

5

Ejemplos 19-21*: Se añade trifenisilil cromato a un soporte de MS3050 (que se ha deshidratado previamente a 700°C) como en la Preparación General C. Se añade suficiente trifenil silil cromato de manera que la composición secada final contenga 0,5% en peso de Cr. Cuando se usa, se añade agente reductor en una etapa de preparación del catalizador como en la Preparación General C.

10 Ejemplos 22-25* y 27*: Se añade trifenisilil cromato a un soporte de Davison 955 (que se ha deshidratado previamente a 600°C) como en la Preparación General C. Se añade suficiente trifenil silil cromato de manera que la composición secada final contenga 0,24-0,25% en peso de Cr. Cuando se usa, se añade el agente reductor DEALE en una etapa de preparación del catalizador como en la Preparación General C.

15 Ejemplo 26*: Se añade trifenisilil cromato a un soporte de Davison 955 (que se ha deshidratado previamente a 600°C) como en la Preparación General C. Se añade suficiente trifenil silil cromato de manera que la composición secada final contenga 0,25% en peso de Cr. se añade agente reductor de tri-isobutil aluminio en una etapa de preparación del catalizador como en la Preparación General C.

20 Ejemplos 28-34*: Este catalizador se produjo a una escala comercial. Se añade trifenisilil cromato a un soporte de Davison 955 (que se ha deshidratado previamente a 600°C) como en la Preparación General C. Se añade suficiente trifenil silil cromato de manera que la composición secada final contenga 0,24% en peso de Cr. Se permite que el TPSC se mezcle con la sílice durante 10 horas antes de la adición de DEALE. Se usó una razón 5:1 de DEALE/Cr.

*Este ejemplo está fuera del alcance de la invención.

Ejemplos 35-38*: Se usó aquí el mismo catalizador que el usado en el Ejemplo 28 excepto que la razón de DEALE/Cr era de 1,5.

25 Ejemplos 39-45*, 50-53*: Se usó aquí el mismo catalizador que el usado en el ejemplo 7. Se añadieron los co-catalizadores enumerados, con adición por separado, al reactor.

Ejemplos 46-49* y 74*: Se usó aquí el mismo catalizador que el usado en el ejemplo 1. Se añadió el co-catalizador con adición por separado al reactor.

30 Ejemplos 54*, 55*, 60-68* y 72*: Este catalizador se produjo a una escala comercial (con la excepción de 55, que se preparó a escala de planta piloto de laboratorio). Se añade trifenisilil cromato a un soporte de Davison 955 (que se ha deshidratado previamente a 600°C) como en la Preparación General C. Se añade suficiente trifenil silil cromato de manera que la composición secada final contenga 0,24% en peso de Cr. Se permite que el TPSC se mezcle con la sílice durante 10 horas antes de la adición de DEALE. Se usó una razón 5:1 de DEALE/Cr. Se añadieron los co-catalizadores enumerados al reactor por separado al reactor.

35 Ejemplos 69*, 70*, 71 *,74*: Este catalizador se produjo a una escala comercial. Se añade bis-trifenisilil cromato a un soporte de Davison 955 (que se ha deshidratado previamente a 600°C) como en la Preparación General C. Se añade suficiente trifenil silil cromato de manera que la composición secada final contenga 0,25% en peso de Cr. Se permite que el TPSC se mezcle con la sílice durante 10 horas antes de la adición de DEALE. Se usó una razón 1,5:1 de DEALE/Cr. Se añadieron los co-catalizadores enumerados como añadidos al reactor, por separado al reactor.

40 Ejemplo 56*: Este catalizador es el mismo que el usado en el Ejemplo 19 pero se preparó a una escala de planta piloto. Se usó una razón 5:1 de DEALE/Cr.

Ejemplos 57* y 58*: El catalizador es el mismo que el usado en el Ejemplo 13 empleando DEALE como agente reductor a una razón DEALE/Cr 5:1 y se preparó a una escala de planta piloto.

45 Ejemplo 59: El catalizador es el mismo que el usado en el Ejemplo 10 empleando DEALE como agente reductor a una razón DEALE/Cr 5:1 y se preparó a una escala de planta piloto.

*Este ejemplo está fuera del alcance de la invención.

Aunque los ejemplos específicos describen cargas específicas de silil cromato sobre soportes de sílice, debe entenderse que son útiles cargas de aproximadamente 0,2 -1,0 peso% de cromo.

Procedimiento de suspensión en laboratorio

50 Se usó un reactor agitado de un litro para las reacciones de polimerización. El reactor se secó minuciosamente bajo una purga de nitrógeno a temperaturas elevadas antes de cada ensayo. Se alimentaron 500 ml de hexano

desgasificado seco al reactor a 60°C. Si se usa, se añade hexeno en este punto. A menos que se indique otra cosa se usan 10 ml de 1-hexeno en cada experimento. Se añadió después al reactor una pequeña cantidad (0,1- 0,25 g) de sílice deshidratada Davison 955 a 600°C y se trató con 0,6 mmol/g de TEAL para pasivar cualquier impureza. No se añadió sílice tratada con TEAL en cualquier experimento donde se añadió un reactivo al reactor por separado del catalizador. Después de agitar durante 15 minutos se carga el catalizador, seguido de reactivos adicionales. Se añaden co-catalizadores directamente al reactor como disoluciones diluidas como se menciona en otros puntos. El reactor se cierra herméticamente y se carga hidrógeno en este punto. Solo se usa hidrógeno donde se indica en las tablas. El reactor se carga a 1,38 MPa (200 psi) con etileno. Se deja que el etileno fluya para mantener la presión del reactor a 1,38 MPa (200 psi). Se mide la captación de etileno con un caudalímetro electrónico. Todas las copolimerizaciones se efectuaron a 85°C; las homopolimerizaciones se efectuaron a 90°C. Las polimerizaciones se efectuaron hasta que se fabricó un máximo de 160 gramos de PE o terminaron antes. El reactor se abrió después de la despresurización y se bajó la temperatura. Después se determinó el peso del polímero permitiendo que el diluyente se evaporara. Después se caracterizó el polímero empleando un número de ensayos.

Ensayos

15 Densidad: ASTM D-1505.

Índice de Fusión: (I_2) ASTM D-2338 Condición E, medido at 190°C, presentado como gramos por 10 minutos.

Índice de Flujo: (I_{21}) ASTM D-1238 Condición F, medido como 10 veces el peso como se usa en el Índice de Fusión anterior.

MFR: la Razón del Flujo de Fusión es Índice de Flujo/Índice de Fusión.

20 SEC: Instrumento de Polymer Laboratories; Modelo: HT-GPC-220, Columnas: Shodex, Temp Ensayo: 140°C, Patrón de Calibrado: trazable a NIST, Disolvente: 1,2,4-Triclorobenceno.

BBE: Frecuencia de ramificación de butilo según se mide por ^{13}C RMN. El valor es el número de ramificaciones de butilo por cada 1000 átomos de carbono.

25 Los inventores han encontrado que los sistemas que emplean catalizadores de óxido de cromo reducido sobre sílice presentan la productividad deseada al tiempo que producen polietilenos que tienen un peso molecular y una distribución del peso molecular similar a los de aquellos obtenidos con silil cromato-sobre-sílice. La adición de compuestos de alquil aluminio tales como trietil aluminio (TEAL), ya sea 1) directamente al catalizador antes de la introducción en la reacción o 2) añadido directamente al reactor (*in situ*) aumenta el peso molecular y la distribución del peso molecular de los polietilenos resultantes. En general, los grupos alquilo del trialquil aluminio pueden ser iguales o diferentes, y deberían tener de aproximadamente 1 a aproximadamente 12 átomos de carbono y preferiblemente de 2 a 4 átomos de carbono. Los ejemplos incluyen, pero sin que ello pretenda ser limitante, trietil aluminio, tri-isopropil aluminio, tri-isobutil aluminio, tri-n-hexil aluminio, metil dietil aluminio, y trimetil aluminio. Aunque los ejemplos usan casi exclusivamente TEAL, debe entenderse que la invención no está limitada a esto. Sin embargo, TEAL da como resultado una cierta ramificación secundaria descontrolada en el polímero. Sería beneficioso eliminar esta ramificación secundaria en aplicaciones donde no se desea, aunque mantenerla para aplicaciones donde sí se desea. Esto puede conseguirse mediante la adición de compuestos de alcóxido de alquil aluminio tales como etóxido de dietil aluminio. El uso de un alcóxido de alquil aluminio, tal como etóxido de dietil aluminio (DEALE), elimina la ramificación secundaria. En general, el alcóxido de alquil aluminio, que tiene la fórmula general $\text{R}_2\text{-Al-OR}$, donde los grupos alquilo pueden ser iguales o diferentes, debería tener de aproximadamente 1 a aproximadamente 12 átomos de carbono y preferiblemente de 2 a 4 átomos de carbono. Los ejemplos incluyen, pero sin que ello pretenda ser limitante, etóxido de dietil aluminio, metóxido de dietil aluminio, etóxido de dimetil aluminio, etóxido de di-isopropil aluminio, propóxido de dietil aluminio, etóxido de di-isobutil aluminio y etóxido de metil etil aluminio. Aunque los ejemplos usan casi exclusivamente DEALE, debe entenderse que la invención no está limitada a esto. Los datos de la Tabla 1 ilustran las condiciones de reacción y las características del polímero resultante cuando se usan TEAL y DEALE con catalizadores de CrOx (óxido de cromo-sobre-sílice). Los prefijos numéricos enumerados antes del alquil aluminio representan, en cada caso, la razón molar de aluminio a cromo. En la Tabla 1, el catalizador de CrOx se produce impregnando óxido de cromo sobre sílice Grace 955, seguido de fluidización con aire y calentamiento a aproximadamente 825°C. El catalizador de Ti-CrOx se produce de una manera similar con la excepción de que el tetraisopropóxido de titanio solo se añade a la sílice antes de la fluidización y la activación. Los agentes reductores se añaden como una etapa adicional de preparación del catalizador.

Tabla 1. Efecto de TEAL y DEALE sobre el comportamiento del catalizador de cromo.

Ejemplo N°	Tratamiento del catalizador	1-Hexeno	Tiempo (min)	RTO (g)	Índice de Flujo	Act. g PE/g cat-1 h	Densidad Aparente (g/cc)	BBF	Den, g/cc
<u>CrOx sobre sílice 955</u>									
1*	ninguno	10	51	157	5,5	1,816	0,37	3,8	0,9415
2*	6 eq. TEAL	10	46	116	1,9	1,328	0,29	2,6	0,9434
3*	5 eq. TEAL	0	65	115	6,8	911	0,22	2,4/1,0	0,9438
4*	5 eq. DEALE	10	46	147	22,3	1,631	0,32	0,8	0,9573
5*	5 eq. TEAL/DEALE	10	54	146	7,5	1,680	0,30	1,2	0,9531
6*	5 eq. TEAL/DEALE	0	34	124	4,1	2,366	0,26	no det	0,9586
<u>Ti-CrOx sobre sílice 955</u>									
7*	ninguno	10	65	163	6,9	1,866	0,32	3,0	0,9433
8*	5 eq. TEAL	10	77	151	2,1	1,096	0,29	2,7	0,9455
9*	5 eq. TEAL	0	70	136	3,0	941	0,28	0,5/0,6	0,9531

*Este ejemplo está fuera del alcance de la invención.

Catalizador de CrOx

Haciendo referencia a los ejemplos en la Tabla 1, el Ejemplo 1 pone de manifiesto que en las condiciones de polimerización descritas, se observan 3,8 ramificaciones de butilo por cada 1000 átomos de carbono mediante análisis de RMN. Esto muestra la extensión de la incorporación de comonomero en el polímero. El Ejemplo 2 muestra que cuando el catalizador se trata con TEAL la cantidad de hexeno incorporada cae ligeramente en las mismas condiciones; mientras se reduce el índice de flujo del polímero. El Ejemplo 3 demuestra que se encuentra una ramificación significativa cuando el catalizador se trata con TEAL incluso aunque no esté presente comonomero. En este caso se detectan ramificaciones tanto butilo (2,4) como etilo (1,0). Cuando el catalizador se trata con DEALE se detectan menos cadenas secundarias de polímero, lo que indica que ha ocurrido una menor incorporación de comonomero (Ejemplo 4). Puede verse que, cuando el agente reductor de catalizador es una combinación de TEAL y DEALE la tasa de incorporación de comonomero es entre aquella encontrada con cualquier agente reductor en solitario (Ejemplo 5). Cuando se usa esta combinación de agentes reductores de catalizador para formar un catalizador y el catalizador se utiliza en una reacción de homopolimerización, puede verse en el Ejemplo 6 que no se detectan cadenas secundarias. Esto muestra que DEALE está suprimiendo la formación de ramificaciones de cadena secundaria en ausencia de comonomero. Tanto en presencia como en ausencia de hexeno, la adición de DEALE disminuye significativamente y, en ocasiones, elimina la ramificación de cadenas secundarias en el polímero de etileno resultante.

Haciendo comparaciones usando la productividad (g polietileno/g catalizador) o la actividad (g polietileno/g catalizador-hora), la presencia de hexeno resulta ser beneficiosa, mejorando la productividad y la actividad. Las tendencias en el peso molecular de los polímeros producidos pueden obtenerse a partir de una revisión de los resultados del Índice de Fusión (IF). Comparar los valores de IF para polímeros producidos con un catalizador de CrOx en ausencia de TEAL con aquellos producidos en presencia de TEAL pone de manifiesto un aumento en el peso molecular, como se indica por la disminución en el índice de flujo. Por lo tanto, una aplicación juiciosa de TEAL y DEALE durante la preparación del catalizador proporciona la habilidad de modificar el peso molecular y la distribución del peso molecular y, simultáneamente, controlar la ramificación de cadenas secundarias en estos catalizadores basados en óxido de cromo. Esta tecnología será útil en la preparación de polímeros de mayor densidad.

En resumen, la adición de DEALE disminuye la ramificación y aumenta el peso molecular para polímeros producidos con CrOx. La adición de TEAL aumenta el peso molecular del polímero producido y aumenta la generación de ramificaciones de cadenas secundarias cuando no está presente un comonomero.

Catalizador de Ti-CrOx

El catalizador de Ti-CrOx es el mismo que CrOx con la excepción de que se co-impregna tetraisopropóxido de titanio con el óxido de cromo sobre la sílice antes de la activación (Ejemplos 7-9 en la Tabla 1). Para el catalizador de Ti-CrOx se observa la misma tendencia en el peso molecular que la vista para el catalizador de CrOx en presencia de TEAL, comparado con cuando no hay agente reductor.

Efecto de la adición de DEALE

Se ha encontrado también que puede aumentarse la productividad de los catalizadores basados en cromo añadiendo un activador tal como DEALE directamente al reactor o como parte de la etapa de preparación del catalizador. Consistente con el análisis anterior, el control del peso molecular del polímero y la distribución del peso molecular es otro rasgo distintivo de la invención.

Los catalizadores basados en óxido de cromo tienen una alta actividad con tiempos de inducción moderados. Estos catalizadores producen polímeros con una distribución intermedia del peso molecular. La adición de reactivos tales como DEALE al reactor de polimerización con estos catalizadores elimina el periodo de inducción y aumenta la actividad (estimulación de la productividad). La presencia de DEALE modifica también la distribución del peso molecular. La productividad es particularmente pobre en el caso de catalizadores de tipo sílice cromato-sobre-sílice (SC) en ausencia de agentes reductores debido a los largos tiempos de inducción. Se ha encontrado que la adición *in situ* de DEALE suprime efectivamente los tiempos de inducción en sistemas de catalizador de tipo sílice cromato-sobre-sílice.

La Tabla 2 enumera varios soportes de sílice comerciales ejemplares con sus propiedades físicas. Se estudió el efecto de la presencia de DEALE y del método de reducción empleado (adición directa al catalizador antes de la polimerización frente a adición directa (*in situ*) al reactor). Estos soportes de sílice son ejemplos ilustrativos y no exhaustivos de los tipos de sílice que pueden usarse en la presente invención. Otros soportes de sílice usados comúnmente en el campo y conocidos por los expertos en la materia son útiles también en la presente memoria. La Tabla 2 proporciona el volumen de poros aproximado, el área superficial, el diámetro promedio de poro, el tamaño promedio de poro y el porcentaje de titanio para los soportes de sílice usados en este estudio. La etiqueta es la usada por el proveedor para describir el soporte. El número sin paréntesis es el nombre del soporte suministrado como sílice únicamente. El número entre paréntesis es el nombre del soporte cuando se suministra con una sal de cromo ya impregnada en el soporte. Aunque estas sílices se obtuvieron de los proveedores, sería de esperar que

cualquier sílice que se ajuste a las especificaciones indicadas más abajo, funcione de una manera similar. La presente invención se usa con cualquier sílice que tenga un volumen de poros de 2,4 a 3,7 cm³/g y un área superficial de 410-620 m²/g.

Tabla 2. Soportes de Sílice Comerciales y Propiedades Físicas

Soporte de Sílice	Volumen de Poros (cm ³ /g)	Área Superficial (m ² /g)	Diámetro Promedio de Poro (Å)	Tamaño Promedio de Poro (µm)	Ti (%)
Grace 955 (957)	1,45	310	210	55	--
PQ MS3050 (35100)	3,02	513	198	90	--
Ineos EP52 (352)	1,15	490	90	70	2,60

5

Se estudió el catalizador de CrOx MS 35100 (óxido de cromo-sobre-sílice) para su comportamiento 1) en ausencia de DEALE, 2) cuando se añadió DEALE directamente al catalizador y 3) cuando este se añadió al reactor *in situ*. Se realizaron reacciones en 500 ml de suspensión de hexano con 10 ml de 1-hexeno añadido; la reacción se efectuó a 85°C y 1,38 MPa (200 psi) de presión total. La Figura 3 ilustra la distribución del peso molecular del polímero resultante en ausencia y presencia de DEALE. En ausencia de DEALE (Figura 3(a)), el polímero resultante tiene una distribución del peso molecular de 16,9. Cuando se añade DEALE *in situ* (Figura 3(b)), se observa un ensanchamiento del peso molecular, resultando evidente un pico a una distribución del peso molecular de 23,8. Ocurren resultados similares pero menos pronunciados cuando se añade DEALE al catalizador antes de la polimerización (Figura 3(c)), siendo el pico de alto peso molecular ligeramente menos prominente. Cuando se añade DEALE directamente al catalizador, se recupera una distribución del peso molecular del polímero de 32,4. Se observa una tendencia similar en el valor de M_z/M_w cuando se añade DEALE. M_z/M_w es indicativa del pico de alto peso molecular; a medida que aumenta M_z/M_w , el pico de alto peso molecular deseable se hace más pronunciado. Se obtienen los datos de M_z/M_w a partir de un análisis SEC del polímero. En ausencia de DEALE (Figura 3(a)), se recupera un valor de M_z/M_w de 5,7. Cuando se añade DEALE *in situ* y al catalizador (Figuras 3(b) y 3(c)), se recuperan valores de M_z/M_w de aproximadamente 7,7 y 9,6, respectivamente.

20

Se producen aumentos en la densidad del polímero y la actividad de catalizador tanto en la adición directa a los catalizadores (en el catalizador) como en la adición *in situ* (en el reactor) como se pone de manifiesto en la Tabla 3. La incorporación de comonomero, como se pone de manifiesto por el parámetro de ramificación (BBF) indica una disminución en la tasa de incorporación de comonomero tanto para DEALE añadido *in situ* como para DEALE añadido al catalizador, en comparación con la ausencia de DEALE. Hay una moderada disminución del peso molecular, como se pone de manifiesto por un aumento en el índice de flujo tras el uso de DEALE. Como se demuestra en la Figura 4, los tiempos de inducción prácticamente se suprimen cuando se añade DEALE, ya sea *in situ* o directamente al catalizador antes de la polimerización. La supresión de los tiempos de inducción para la adición de DEALE *in situ* o al catalizador contrasta con los largos tiempos de inducción observados para el mismo sistema de catalizador en ausencia de DEALE. En conclusión, la adición de DEALE *in situ* transcurre de forma comparable al DEALE añadido al catalizador antes de la polimerización para este catalizador de CrOx.

25

30

Tabla 3 Efecto de DEALE sobre el catalizador de CrOx MS35100

Ejemplo N°	DEALE	Tiempo (min)	RTO (g)	Índice de Flujo	Act. g PE/g cat-1 h	Densidad Aparente (g/cc)	Mn (x10 ³)	Mw (x10 ³)	Mz (x10 ⁶)	Mw/Mn	Mz/Mw	BBF	Den. g/cc
10*	ninguno	62	123	2,8	974	0,31	17,9	304	1,74	16,9	5,7	6,1	0,9372,
11	5 eq. en el reactor	93	160	6,9	1.272	0,30	11,2	267	2,06	23,8	7,7	1,6	0,9533
12	5 eq en el catalizador	60	163	18,5	1.457	0,36	6,4	208	1,99	32,4	9,6	1,7	0,9562

*Este ejemplo está fuera del alcance de la invención

Se realizaron los mismos experimentos con catalizadores de óxido de cromo 957HS. Se realizaron las reacciones en 500 ml de suspensión de hexano con 10 ml de 1-hexeno añadido; la reacción se efectuó a 85°C y 1,38 MPa (200 psi) de presión total. La Figura 5 ilustra la distribución del peso molecular del polímero resultante en ausencia y presencia de DEALE. En ausencia de DEALE (Figura 5(a)), el polímero resultante presenta una distribución del peso molecular de 9,7 y un peso molecular bastante por debajo de 500.000. Cuando se añade DEALE *in situ* (Figura 5(b)), se observa un aumento de la distribución del peso molecular del polímero a un valor de aproximadamente 12,0. Los valores de M_z/M_w demuestran que aparece un pico de alto peso molecular tras la adición de DEALE, siendo M_z/M_w de aproximadamente 4,5 en ausencia de DEALE y de aproximadamente 8,6 y aproximadamente 8,3, respectivamente para DEALE añadido *in situ* y DEALE añadido al catalizador. Se logran aumentos en la densidad y disminución de la ramificación de cadena secundaria tanto para la adición directa a los catalizadores como para la adición *in situ* (en el reactor) como se pone de manifiesto en la Tabla 4. Se demuestra una disminución moderada en el peso molecular por el aumento en el índice de flujo. De forma similar al efecto observado para el catalizador de CrOx MS35100, la adición de DEALE al catalizador de CrOx 957HS, ya sea por adición *in situ* o adición directa al catalizador da como resultado una supresión virtual del tiempo de inducción, mejorando así la actividad del catalizador (Figura 6). En conclusión, la adición de DEALE *in situ* a este sistema de catalizador de CrOx da como resultado una mayor actividad, un menor peso molecular, una distribución comparable del peso molecular, y con una incorporación comparable de comonomero, como en el caso donde se añade DEALE directamente al catalizador antes de la polimerización. Tanto la adición *in situ* como la adición directa al polímero producen un tiempo de inducción esencialmente cero respecto a los tiempos de inducción finitos observados en ausencia de DEALE.

Tabla 4. Efecto de DEALE sobre el Catalizador de CrOx 957HS

EJ. N°	DEALE	Tiempo (min)	RTO (g)	Índice de Flujo	Act. g PE/g cat-1 h	Densidad Aparente (g/cc)	Mn (x10 ³)	Mw (x10 ³)	Mz (x10 ⁶)	Mw/Mn	Mz/Mw	BBF	Den. g/cc
13*	ninguno	58	153	2,6	1.429	0,34	25,1	243	1,09	9,68	4,47	3,7	0,9392
14*	5 eq. en el reactor	33	172	15,1	2.978	0,31	15,7	189	1,62	12,03	8,60	1,1	0,9553
15	5 eq. sobre el catalizador	85	159	7,5	1.387	0,34	10,3	239	1,99	23,13	8,32	0,6	0,9574

*Este ejemplo está fuera del alcance de la invención

Se estudió también el catalizador de CrOx EP352 para su comportamiento 1) en ausencia de DEALE, 2) cuando se añadió DEALE directamente al catalizador y 3) cuando este se añadió al reactor *in situ*. Se realizaron las reacciones en 500 ml de suspensión de hexano con 10 ml de 1-hexeno añadido; la reacción se efectuó a 85°C y 1,38 MPa (200 psi) de presión total. La Figura 7 ilustra la distribución del peso molecular del polímero resultante en presencia de DEALE. Cuando se añade DEALE *in situ* (Figura 7(a)), se observa una distribución más ancha del peso molecular en comparación con DEALE añadido directamente al catalizador (Figura 7(b)) con presencia de un pico de alto peso molecular en ambos casos, similar al observado para el catalizador de CrOx EP352 sin DEALE. Se logran aumentos en la densidad del polímero y menor ramificación de cadena secundaria tanto en la adición directa a los catalizadores (en el catalizador) como en la adición *in situ* (en el reactor), como se pone de manifiesto en la Tabla 5. Sin embargo, la adición de DEALE *in situ* al catalizador de CrOx EP352 da como resultado un pequeño cambio en la actividad respecto al observado en ausencia de DEALE. Esto está en fuerte contraste con la adición de DEALE directamente al catalizador antes de la polimerización, donde se observa una mejora sustancial en la actividad del catalizador. La Figura 8 demuestra la mejora en el tiempo de inducción en presencia de DEALE; lográndose la mejora tanto cuando se añade DEALE *in situ* como cuando este se añade al catalizador. En conclusión, la adición de DEALE *in situ* a este sistema de catalizador de CrOx da como resultado una mayor actividad, una distribución más ancha del peso molecular y una incorporación de comonomero comparable a la observada cuando se añade DEALE directamente al catalizador antes de la polimerización. El tiempo de inducción mejora con cualquier método de adición de DEALE en comparación con la ausencia de DEALE.

Tabla 5. Efecto de DEALE sobre el Catalizador de CrOx EP352

EJ. N°	DEALE	Tiempo (min)	RTO (g)	Índice de Flujo	Act. g PE/g cat-1 h	Densidad Aparente (g/cc)	Mn ($\times 10^3$)	Mw ($\times 10^3$)	Mz ($\times 10^6$)	Mw/Mn	Mz/Mw	BBF	Den. g/cc
16*	ninguno	67	160	4,7	2.014	0,33	13,3	263	1,48	19,84	5,63	2,7	0,9426
17*	5 eq. en el reactor	60	155	4,1	1.824	0,26	12,9	273	1,83	21,22	6,70	1,4	0,9529
18*	5 eq. en el catalizador	32	160	3,2	2.320	0,27	11,7	209	1,42	17,88	6,76	1,0	0,9548

*Este ejemplo está fuera del alcance de la invención

5 En las Figuras 9 y 10 y la Tabla 6 se ilustran datos similares para un catalizador de SC sobre MS3050. Como puede verse a partir de la Figura 10, la adición de DEALE efectúa una notable mejora en el tiempo de inducción; prácticamente suprimiendo el tiempo de inducción para el catalizador de SC. Esto se ve también en la mejora significativa en la actividad, como se muestra en la Tabla 6. Los largos tiempos de inducción son la principal desventaja de los catalizadores de sílice cromato-sobre-sílice. La adición *in situ* de DEALE, u otros compuestos de alquil aluminio, aumenta significativamente la actividad mediante la supresión del tiempo de inducción. El peso molecular del polímero producido disminuye, como se pone de manifiesto por un aumento significativo en el índice de flujo. Aunque disminuye el peso molecular del polímero resultante, este tiene una aplicabilidad potenciada en un sistema de dos catalizadores, con el uso de un catalizador adicional para producir un polímero de alto peso molecular.

Tabla 6. Efecto de DEALE sobre un Catalizador de SC sobre MS3050.

Ejemplo N°	DEALE	Tiempo (min)	RTO (g)	Índice de Flujo	Act g PE/g cat-1 h	Densidad Aparente (g/cc)	BBF	Den. g/cc
19*	ninguno	227	152	3,8	111	0,44	1,7	0,9545
20*	5 eq. en el reactor	67	158	49,1	1.157	0,31	1,5	0,9603
21*	5 eq. en el catalizador	60	154	112,5	724	0,42	14	0,9592

*Este ejemplo está fuera del alcance de la invención

15 Se estudió también el catalizador de SC sobre sílice Grace 955. De nuevo, se observa una marcada mejora en el tiempo de inducción cuando se añade DEALE. Esto es importante, puesto que un largo tiempo de inducción es una gran desventaja cuando se usan catalizadores de tipo sílice cromato-sobre-sílice. Como se muestra en la Figura 11, el comportamiento del peso molecular y la distribución del peso molecular no se alteran significativamente por la adición de DEALE en el catalizador a este catalizador de SC. A partir de los datos en la Tabla 7, puede verse que este no es el caso cuando se añade DEALE *in situ*. En todos los casos, la adición de DEALE prácticamente suprime el tiempo de inducción (Figura 12). La adición *in situ* aumenta significativamente la actividad y reduce el peso molecular del polímero. El uso de TIBA con catalizadores de tipo SC proporciona un sistema de catalizador que tiene una alta productividad y forma un polímero con mayor peso molecular que el encontrado cuando se usa DEALE como agente reductor. Esto es especialmente importante para mantener el peso molecular del polímero a tiempos de residencia más cortos. Sería de esperar que otros compuestos de alquil aluminio, tales como trietil aluminio y tri-n-hexil aluminio, trabajaran de una manera similar.

Tabla 7. Efecto de DEALE sobre un Catalizador de SC sobre Sílice 955.

Ejemplo N°	DEALE	Tiempo (min)	RTO (g)	Índice de Flujo	Act. g PE/g cat-1 h	Densidad Aparente (g/cc)	Mn (x10 ³)	Mw (x10 ³)	Mz (x10 ⁶)	Mw/Mn	Mz/Mw	Den. g/cc
22*	ninguno	162	127	11,4	129	0,33	7,8	209	1,68	26,7	8,0	0,9605
23*	5 eq. en el reactor	100	101	73,6	267	0,36	7,8	134	1,27	17,2	9,5	0,9636
24*	5 eq. en el catalizador	118	156	5,2	319	0,48	11,0	233	1,49	21,1	6,4	0,9516
25*	10 eq. en el catalizador	100	160	44,6	809	0,35	6,3	167	1,88	26,3	11,3	0,9612
26*	5 eq. TIBA en el catalizador	56	155	9,57*	572	0,36	8,0	257	1,96	32,3	7,6	0,9531
27*	5 eq. DEALE en el catalizador	48	158	35,48*	526	0,45						0,9566

* ensayo con 500 cc de H₂ presentes

*Este ejemplo está fuera del alcance de la invención

5 En resumen, el uso de DEALE o TIBA con catalizadores de silil cromato da como resultado características de peso molecular del polímero (peso molecular, distribución del peso molecular, picos de alto peso molecular, etc.) similares a aquellas obtenidas sin el uso de DEAL o TIBA, pero con mejores productividades que en ausencia de estos compuestos de aluminio. Por lo tanto, se conservan los atributos positivos del peso molecular de los polímeros de silil cromato producidos con el uso de DEALE o TIBA con un aumento concomitante en la actividad. El uso de TEAL y DEALE con catalizadores de CrOx da como resultado polímeros más similares a aquellos producidos con catalizadores de SC, al tiempo que mantienen las actividades deseables inherentes en polímeros de CrOx. Variar 10 continuamente TEAL y DEALE en ambos sistemas de catalizador CrOx y SC permite un mecanismo para adaptar las características del polietileno así producido, mientras se mantienen unas buenas actividades. De esta manera, el rendimiento espacio-tiempo (peso de polímero por unidad de volumen del reactor por unidad de tiempo) puede optimizarse para un número de calidades diferentes de polietileno.

Efecto de un Co-Catalizador sobre el Comportamiento

15 Se estudió el efecto de un co-catalizador sobre el comportamiento de un catalizador de SC (tratado con 5 equivalentes de DEALE/Cr) usando los siguientes co-catalizadores: TEAL, TIBA (tri-isobutil aluminio), y TNHAL (tri-n hexil aluminio). Aunque los ejemplos se limitan a co-catalizadores específicos, debe entenderse que son igualmente aplicables otros compuestos de alquil aluminio. La Tabla 8 y las Figuras 13-21 proporcionan el índice de flujo, la actividad, la densidad, el tiempo de inducción, y diversos datos relacionados con el peso molecular para polímeros 20 producidos cuando se varía el co-catalizador. El sistema de catalizador base estudiado en los datos de la Tabla 8 y las Figuras 13-21 es un catalizador de SC con 5 equivalentes de DEALE por equivalente de Cr (denominado en la presente memoria como SC-500). La tendencia en el índice de flujo en la Tabla 8 indica un aumento en el peso molecular tras la adición de co-catalizador. La Tabla 8 demuestra también que la actividad del catalizador aumenta por la adición de co-catalizador. Debe observarse que puede usarse también TEB (trietil boro) como un co-catalizador para catalizadores de SC. Debe entenderse que, el co-catalizador siempre se añade "en el reactor", por 25 definición.

Tabla 8. Efecto de un Co-Catalizador sobre el Comportamiento del Catalizador SC-500.

Ejemplo N°	Adición	Equivalentes	Tiempo (min)	RTO (g)	Índice de Flujo	Act. g PE/g cat-1 h	Densidad Aparente (g/cc)	Mn (x10 ³)	Mw Mz (x10 ⁶)	Mw/Mn	Mz/Mw	Den. g/cc
28*	Ninguno	0,00	54	168	49,0	487	0,43					0,9570
29*	TEAL	2,0 eq	65	157	31,9	649	0,44	9,6	217 1,68	22,6	7,8	0,9581
30*	TEAL	5,0 eq	115	156	33,3	368	0,37	7,7	186 1,56	25,3	8,0	0,8619
31*	TIBA	2,0 eq	50	161	16,5	673	0,44	8,7	240 1,89	27,4	7,9	0,8548
32*	TIBA	5,0 eq	66	162	24,5	686	0,37	8,5	210 1,69	24,8	8,0	0,9542
33*	TNHAL	2,0 eq	57	155	17,3	811	0,43	8,6	241 1,97	26,0	8,2	0,9545
34*	TNHAL	5,0 eq	60	151	30,5	619	0,33	7,6	174 1,58	23,0	8,9	0,9518

[500 cc de H₂ presentes en todos los experimentos]

*Este ejemplo está fuera del alcance de la invención

Las Figuras 13 y 14 demuestran un aumento general en la actividad del catalizador y el peso molecular, con un efecto máximo a aproximadamente 1-2 equivalentes de Al por equivalente de Cr. Aunque sin desear quedar ligado a teoría alguna, se sospecha que niveles más altos de co-catalizador empiezan a envenenar el catalizador a altos niveles. Las Figuras 15-17 ilustran el efecto del co-catalizador sobre el tiempo de inducción. En todos los casos, puede verse picos de actividad más altos y que permanecen más tiempo cuando está presente el co-catalizador. Los tiempos de inducción se suprimen esencialmente por la presencia de un co-catalizador para el sistema SC-500.

Las Figuras 18-21 demuestran el efecto de la presencia de co-catalizador sobre la distribución del peso molecular del polímero producido. Aunque se había observado anteriormente que el peso molecular aumentaba por el co-catalizador, la distribución del peso molecular apenas cambia. Además, la intensidad del pico de alto peso molecular, como se indica por el valor de M_z/M_w tampoco cambia con respecto al polietileno producido por SC-500 en ausencia de co-catalizador. En resumen, el co-catalizador aumenta la actividad del catalizador y el peso molecular del polímero para el catalizador SC-500, pero la distribución del peso molecular del polímero apenas cambia. Estos rasgos distintivos son deseables para una operación con corto tiempo de residencia.

Se ve el mismo efecto con un catalizador de SC que tiene 1,5 equivalentes de DEALE/equivalente de Cr (denominado en la presente memoria como SC-150). La Tabla 9 y las Figuras 22-28 proporcionan el tiempo de inducción, la actividad, y diversos datos relacionados con el peso molecular para polímeros producido cuando se varía el co-catalizador. Las tendencias observadas anteriormente para SC-500 son evidentes para SC-150. Los tiempos de inducción (véanse las Figuras 22-24) prácticamente se suprimen mediante la adición de co-catalizadores en estos sistemas de catalizador. Las Figuras 25-28 demuestran que la distribución del peso molecular está poco afectada por el co-catalizador. La intensidad del pico de alto peso molecular, como se indica por el valor de M_z/M_w tampoco cambia con respecto al polietileno producido por SC-150 en ausencia de co-catalizador. Resumiendo, el co-catalizador aumenta la actividad del catalizador para el catalizador SC-150, pero la distribución del peso molecular del polímero apenas cambia. Por lo tanto, una selección juiciosa del co-catalizador permite modificar el peso molecular y mejorar la actividad del catalizador.

Tabla 9. Efecto de un Co-Catalizador sobre el Comportamiento del Catalizador SC-150.

Ejemplo N°	Adición	Equivalentes	Tiempo (min)	RTO (g)	Índice de Flujo	Act. g PE/g cat-1 h	Densidad Aparente (g/cc)	Mn ($\times 10^3$)	Mw ($\times 10^3$)	Mz ($\times 10^6$)	Mw/Mn	Mz/Mw	Den. g/cc
35*	ninguno	0,00	74	157	11,2	489	0,43	9,1	274	2,17	30,20	7,9	0,9502
36*	TEAL	2,0 eq	57	156	15,3	608	0,38	9,0	265	1,99	29,26	7,5	0,9513
37*	TIBA	2,0 eq	54	159	10,8	675	0,37	8,7	265	2,03	30,53	7,7	0,9524
80 *	TNHAL	2,0 eq	63	165	6,8	564	0,38	9,6	328	2,13	34,07	6,5	0,9522

[500 cc de H₂ añadidos a todos los experimentos]

*Este ejemplo está fuera del alcance de la invención

- 5 La adición de co-catalizador también tiene efectos beneficiosos sobre los catalizadores de CrOx. La Tabla 10 y las Figuras 29-34 proporcionan datos que demuestran el efecto del co-catalizador sobre el comportamiento de Ti-CrOx (sobre sílice Grace 955). La Tabla 10 demuestra que el índice de flujo disminuye tras la adición de TEAL y, por lo tanto, el peso molecular del polímero aumenta con el uso de 5 eq. de co-catalizador para el catalizador de Ti-CrOx. La actividad de Ti-CrOx responde similarmente al co-catalizador como lo hacen los catalizadores SC-500 y SC-150 analizados anteriormente.

Tabla 10. Efecto de un Co-Catalizador sobre el Comportamiento de un Catalizador de Ti-CrOx.

Ejemplo N°	Adición	Equivalentes	Tiempo (min)	RTO (g)	Índice de Flujo	Act. g PE/g cat-1 h	Densidad Aparente (g/cc)	Mn (x10 ³)	Mw (x10 ³)	Mz (x10 ⁶)	Mw/Mn	Mz/Mw	Den. g/cc
39*	Ninguno	0,00	62	156	3,8	1.497	0,32	12,6	212	0,88	16,6	4,2	0,9466
40*	TIBA	2,0 eq	40	152	4,4	2.135	0,26	9,3	268	1,62	28,9	6,8	0,9475
41*	TIBA	6,0 eq	88	139	2,0	915	0,30	7,8	319	2,01	41,0	6,3	0,9457
42*	TNHAL	2,0 eq	43	169	3,9	2.474	0,25	9,0	247	1,41	27,6	5,7	0,9464
43*	TNHAL	6,0 eq	120	135	1,4	561	0,35	8,8	439	2,37	50,1	5,4	0,9493
44*	TEAL	2,0 eq	36	155	6,7	2.276	0,29	9,0	217	1,19	24,2	5,5	0,9471
45*	TEAL	6,0 eq	80	148	2,6	937	0,29	8,4	297	1,84	35,2	6,2	0,9472

[500 cc de H₂ presentes en todos los experimentos]

*Este ejemplo está fuera del alcance de la invención

Se ve una mejora en la actividad, particularmente a 1-2 eq. de Al por eq. de Cr. Como se ve en las Figuras 31-34, la distribución del peso molecular se ensancha cuando está presente co-catalizador, y no se desarrolla un pico pronunciado de alto peso molecular. El ensanchamiento de la distribución del peso molecular del polímero mejorará las propiedades físicas sin aumentar el hinchamiento del polímero.

- 5 Además, los inventores han descubierto que diversos co-catalizadores que no están basados en aluminio son útiles también en la presente invención. Por ejemplo, se estudió TEB (trietil boro) para su efecto sobre el comportamiento del catalizador. La Tabla 11 demuestra el efecto sobre el comportamiento de co-catalizador TEB sobre CrOx (óxido de cromo sobre sílice Grace 955) y sistemas de catalizador Ti-CrOx.

Tabla 11. Efecto de un Co-Catalizador sobre el Comportamiento de un Catalizador de CrOx y Ti-CrOx.

Ejemplo	Nº Adición	eq.	H2 (s)	Tiempo (min)	RTO (g)	Índice de Flujo	Act. g PE/g cat-1 h	Densidad Aparente (g/cc)	Mn (x10 ³)	Mw (x10 ³)	Mz (x10 ⁶)	Mw/Min	Mz/Mw	Den. g/cc
CrOx sobre sílice 955														
46*	ninguno		79	174	2,4	1.250	0,32	26,4	268	1,33	10,1	5,0	0,9425	
47*	TEB	2,0 eq	56	158	1,8	1.632	0,32						0,9460	
48*	ninguno		82	161	6,8	1.347	0,33	21,6	217	1,08	10,0	4,9	0,9407	
49*	TEB	2,0 eq	58	156	8,9	1.574	0,28	15,3	275	1,60	18,0	5,8	0,9463	
Ti-CrOx sobre sílice 955														
50*	ninguno		32	161	11,9	2.563	0,20	10,5	172	0,88	16,4	5,1	0,9456	
51*	TEB	2,0 eq	56	149	5,1	1.449	0,32	6,2	197	1,28	31,7	6,5	0,9522	
52*	ninguno		64	175	9,7	1.380	0,32	9,8	182	0,81	18,5	4,5	0,9471	
53*	TEB	2,0 eq	48	162	21,3	1.589	0,33	6,4	177	1,41	27,4	8,0	0,9534	

*Este ejemplo está fuera del alcance de la invención

Las Figuras 35-36 ilustran datos relacionados con el peso molecular para polietileno producido a partir de un catalizador de Ti-CrOx únicamente (Figura 35), y Ti-CrOx con co-catalizador TEB (Figura 36). El peso molecular del polímero aumenta, como se ve en la disminución en el índice de flujo tras el uso de TEB en comparación con cuando no hay co-catalizador para ambos sistemas de CrOx y Ti-CrOx, en ausencia de hidrógeno. La actividad del catalizador se vio apenas afectada en ambos sistemas de catalizador mediante el uso de TEB, sin embargo, TEB ensancha la distribución del peso molecular. Además, el ensanchamiento de la distribución del peso molecular efectuado mediante el uso de TEB va acompañado del crecimiento de sólo un modesto pico de peso molecular (Figura 36) como en el caso cuando se usa DEALE como co-catalizador.

La presente descripción permite la manipulación del peso molecular, la distribución del peso molecular, la actividad del catalizador, así como otras propiedades del polietileno resultante mediante el uso juicioso de un co-catalizador en general, y de co-catalizadores de alquil aluminio específicamente. Los compuestos de alquil aluminio analizados expresamente en la presente memoria se analizan a modo de ejemplo no limitante únicamente; son aplicables también otros alquilos de aluminio. Análogamente, son aplicables también los alcóxidos de alquil aluminio distintos de DEALE en la presente invención. Estos incluyen, pero sin que ello pretenda ser limitante, etóxido de dietil aluminio, etóxido de dimetil aluminio, etóxido de dipropil aluminio, propóxido de dietil aluminio y etóxido de metil etil aluminio. Mediante el uso juicioso del co-catalizador, se pueden modificar estas propiedades y adaptar el polímero resultante a aplicaciones específicas. Es importante mencionar que la invención posibilita la producción de polietilenos de alto peso molecular con catalizadores basados en cromo de altas actividades, dando como resultado la capacidad de trabajar a tiempos de residencia más cortos en el reactor. Esto permite mejoras en el rendimiento espacio-tiempo para la producción de polietileno usando catalizadores basados en cromo mientras se mantienen las altas temperaturas de reacción.

Ejemplos de Lecho Fluido en Fase Gas

A continuación se proporcionan ejemplos de lecho fluido en fase gas de la presente invención. Se usó un reactor de polimerización de lecho fluidizado en fase gas del diseño del proceso UNIPOL™ que tiene un diámetro nominal de 35,6 cm (14 pulgadas) para la producción continua de copolímero de etileno-hexeno de alta densidad. En estos casos, la soplante de gas del ciclo estaba situada corriente arriba del intercambiador de calor de gas del ciclo, en el bucle de recirculación de gas, pero podían haberse invertido ambos para reducir la temperatura del gas donde este entraba en el intercambiador de calor. La tubería del ciclo era de aproximadamente 5,1 cm (2 pulgadas) de diámetro y su caudal se manejaba mediante una válvula de bola en la línea del ciclo para controlar la velocidad superficial del gas en el lecho fluido a la velocidad deseada. Se añadieron monómeros y componentes gaseosos corriente arriba del enfriador, antes de la soplante, en el impulsor de la soplante o después de la soplante. Se añadió continuamente catalizador seco en pequeñas alícuotas discretas a través de un tubo de 0,32 cm (1/8 pulgada) directamente al lecho fluidizado a una altura de aproximadamente 0,1 a 2 m por encima de la placa distribuidora y, más preferiblemente, aproximadamente en un intervalo de 0,2 a 1,2 m usando un flujo de gas portador de nitrógeno en una localización de aproximadamente 15 a 50% del diámetro del reactor. El producto polimérico se extrajo periódicamente del reactor a través de un tanque de aislamiento de descarga en alícuotas de aproximadamente 0,2 a 5 kg para mantener un nivel o peso promedio del lecho fluidizado aproximado deseado. Estaba disponible una corriente de oxígeno diluida en nitrógeno (200 ppmv) y se usó en algunos experimentos para manipular el peso molecular del polímero y la distribución del peso molecular. Esta se añadió al gas del ciclo antes del intercambiador de calor cuando no estaba presente alquil aluminio libre en el sistema de reacción, pero su punto de adición se cambió al lecho fluidizado cuando estaban presentes TEAL y DEALE libres, para evitar la posibilidad de que parte del oxígeno reaccione con el alquil aluminio en la línea del ciclo o en el intercambiador de calor antes de entrar en el lecho fluido. Esto era una precaución y no impedía su adición a la línea del ciclo o antes del intercambiador de calor.

Se realizaron varios conjuntos de experimentos en tiempos discretos, y cada conjunto incluía un caso comparativo. Las impurezas de fondo de la corriente de alimentación y en los reactores variaban con el tiempo y provocaban desplazamientos mínimos en la temperatura de la reacción y la productividad del catalizador entre conjuntos experimentales. Los casos comparativos incluyen un catalizador preparado en una instalación de fabricación comercial así como catalizadores preparados en el laboratorio. Los catalizadores preparados en el laboratorio requieren una menor temperatura de la reacción y proporcionan un caso comparativo para catalizadores experimentales también preparados en el laboratorio.

Los Ejemplos 54 a 59 en la Tabla 12 muestran los resultados de emplear diversos soportes y fuentes de cromo. El reactor funcionaba bien sin formación de láminas o fragmentos, para todos los ejemplos. Los Ejemplos 54 y 55 muestran los resultados para el catalizador comparativo (silil cromato preparado sobre sílice 955 deshidratada a 600°C y reducida con 5 equivalentes de DEALE). Los catalizadores experimentales se comparan con el Ejemplo 55*. El catalizador de SC preparado sobre el soporte MS3050 (Ejemplo 56) tenía una productividad del catalizador significativamente mayor y dio lugar a una distribución ancha del peso molecular del polímero con un pico de alto peso molecular. El catalizador empleado en los Ejemplos 57* y 58* estaba basado en CrOx sobre sílice 955 activada a 825°C y después reducida con 5 equivalentes de DEALE. En ambos casos se obtuvieron mayores productividades del catalizador y se requería una mayor temperatura de las reacciones para preparar el polímero. Esto muestra que los catalizadores inherentemente formaban un polímero de mayor peso molecular y serán útiles para una operación de corto tiempo de residencia. En el Ejemplo 58*, se usó también una nueva adición de oxígeno al reactor que, a una temperatura dada, baja el peso molecular del polímero y aumenta los valores de la razón de flujo de fusión

(MFR) del polímero (indicativa de una distribución más ancha del peso molecular del polímero). El Ejemplo 59 muestra los resultados para un catalizador de CrOx PQ (CrOx sobre MS3050) activado a 700°C seguido de reducción con 5 equivalentes de DEALE. En este caso se obtienen de nuevo altas productividades del catalizador y son necesarias altas temperaturas de reacción para preparar el polímero.

- 5 En resumen, estos resultados en fase gas respaldan las observaciones encontradas en los ejemplos anteriores. Pueden conseguirse mayores productividades del catalizador y polímeros de mayor peso molecular empleando soportes alternos para la producción de un catalizador de silil cromato. El empleo de catalizadores de CrOx reducidos puede proporcionar las mismas mejoras. En todos los casos se obtienen de polímeros de peso molecular ancho con el pico deseable de alto peso molecular.

Tabla 12. Condiciones en Fase Gas y Resultados con DEALE En el Catalizador; Variación del Soporte de Sílice

Ejemplo	54	55	56*	57*	58*	59
	Comparativo	Comparativo				
Fuente de Cr	Silil Cromato	Silil Cromato	Silil Cromato	Óxido de Cromo	Óxido de Cromo	Óxido de Cromo
Carga de Cr, % en peso	0,24	0,24	0,50	0,50	0,50	0,50
Razón Molar DEALE/Cr	5	5	5	5	5	5
Soporte de Sílice	955	955	MS 3050	955	955	MS 35100
Fuente (Com. = Comercial)	Com.	Planta Piloto	Planta Piloto			
Temperatura, °C	96,5	88,0	92,1	103,9	99,9	104,9
Presión Total, kPa	2501	2492	2501	2494	2493	2490
Presión de Etileno, kPa	1524	1510	1517	1510	1510	1517
Razón Molar H ₂ /C ₂	0,0097	0,0103	0,0106	0,0103	0,0204	0,0106
Razón Molar Hexeno/C ₂	0,0049	0,0100	0,0079	0,0050	0,0065	0,0031
Adición de Oxígeno, ppmv	Ninguna	Ninguna	Ninguna	Ninguna	0,10	0,251
Velocidad Superficial Gas, m/s	0,530	0,530	0,530	0,589	0,607	0,527
Peso del Lecho, kg	83,9	83,9	71,7	79,4	79,4	69,9
Altura del Lecho, m	2,18	2,02	2,60	2,08	2,09	3,48
Tasa de Producción, kg/h	16,3	16,3	11,3	14,1	12,7	15,0
Tiempo Promedio de Residencia, h	5,2	5,1	6,3	5,7	6,0	4,6
Rendimiento Espacio-Tiempo, kg/h/m ³	83	91	50	75	70	50
Productividad del Catalizador, kg/kg	4965	4035	7217	6554	5748	6375
Densidad Aparente Fluidizado, kg/m ³	325	351	232	322	320	170
Densidad Aparente Sedimentado, kg/m ³	487	527	352	492	508	311
Resina APS. mm	0,716	0,734	1,11	0,777	0,777	0,919
Índice de Fusión (I ₂), dg/min	0,10	0,08	0,10	0,12	0,09	0,05
Índice de Flujo (I ₅), dg/min	0,49	0,47	0,60	0,60	0,49	0,44

Índice de Flujo (I_{21}), dg/min	10,5	12,8	13,6	12,3	12,1	4,16
MFR (I_{21}/I_5)	21,2	27,2	22,5	20,6	24,7	9,4
MFR (I_{21}/I_2)	107	155	131	99	138	90,9
Densidad, g/cm ³	0,9472	0,9481	0,9482	0,9479	0,9483	0,9485
Mn	10214	-	8374	10283	11140	14958
Mw	256077	-	291804	187522	206907	304972
Mz	1734620	-	2100445	1213861	1302183	1779473
Mz+1	3284606	-	3626163	2681581	2673316	3271683
Mv	175935	-	190696	134078	146591	216325
PDI (Mw/Mn)	25,07	-	34,85	18,24	18,57	20,39
PDI (Mz/Mw)	6,77	-	7,20	6,47	6,29	5,83
CHMS (%>500K)	11,76	-	13,29	8,62	9,93	14,28
CLMS (%<1K)	1,76	-	2,24	1,95	1,44	0,98

*Este ejemplo está fuera del alcance de la invención

Los Ejemplos 60 a 64* en la Tabla 13 se efectuaron en un reactor similar a aquellos de la Tabla 12. El Ejemplo 60 es el ejemplo comparativo. Los Ejemplos 61 a 64* muestran el efecto de la adición de TEAL a un catalizador convencional de silil cromato (silil cromato preparado sobre sílice 955 deshidratada a 600°C y reducido con 5 equivalentes de DEALE). En la Tabla 13 los resultados muestran un óptimo en la cantidad de TEAL añadido a la polimerización de lecho fluido en fase gas de catalizador de silil cromato basado en la productividad, características de la partícula de resina, aumento de la temperatura de la reacción y MFR. Para el catalizador y las condiciones de reacción especificadas, este óptimo estaba aproximadamente en el intervalo de 0,5 a 3 TEAL/Cr y, más preferiblemente, en el intervalo de 1 a 2 TEAL/Cr. El catalizador era el mismo en este conjunto de experimentos. Los valores de productividad estaban basados en un balance de materia de la tasa de adición de catalizador y la tasa de producción de resina. El cromo restante en la resina es similar a las tendencias de productividad. La razón molar de TEAL/Cr añadido estaba basada en la tasa de alimentación de TEAL y una medida del Cr en la resina por un método de rayos X. El TEAL se añadió al lecho usando un tubo de 0,32 cm (1/8-pulgada) dispuesto como el tubo de inyección de catalizador pero sin barrido de nitrógeno. El TEAL se proporcionó como una disolución diluida en isopentano purificado, y el recipiente en el que se preparó se había expuesto previamente a TEAL antes de llenarlo para reducir la posibilidad de impurezas reactivas tales como agua en el recipiente que consumirían la pequeña cantidad de TEAL presente. El reactor funcionó bien durante el tiempo en que se añadió TEAL sin formación de láminas, astillas o fragmentos. La tensión estática en el lecho medida por una sonda electrónica de alta resistencia-alta capacitancia mostró niveles reducidos cuando estaba presente TEAL - la electricidad estática permaneció neutra pero en una banda más estrecha. Los termopares de la superficie de la pared localizados a diversas distancias por encima de la placa en el lecho fluido y a la altura de carga máxima por encima del lecho, eran excelentes para el caso sin TEAL y parecían incluso mejores en presencia de TEAL con menos fluctuación y un desplazamiento de aproximadamente 1 a 2°C más cerca (desde abajo) hacia la temperatura promedio central del lecho.

En resumen la adición de co-catalizador (TEAL) da como resultado una mayor actividad del catalizador y permite funcionar al reactor a temperaturas más altas para conseguir el mismo peso molecular del polímero. La distribución del peso molecular del polímero permanece sin cambios en todos estos ejemplos.

ES 2 639 751 T3

Tabla 13. Condiciones en Fase Gas y Resultados con DEALE En el Catalizador; Variación de la Razón TEAL/Cr

Experimento	60	61*	62*	63*	64*
	Comparativo				
Fuente de Cr	Silil Cromato				
Carga de Cr, % en peso	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24
Razón Molar DEALE/Cr	5	5	5	5	5
Soporte de Sílice	955	955	955	955	955
Fuente (Com. = Comercial)	Com.	Com.	Com.	Com.	Com.
TEAL Añadido al Reactor, Razón Molar TEAL/Cr	Ninguna	0,91	2,22	3,22	4,85
Temperatura, °C	98,0	102,5	102,5	102,5	100,5
Presión Total, kPa	2491	2492	2490	2492	2491
Presión de Etileno, kPa	1510	1510	1510	1510	1510
Razón Molar H ₂ /C ₂	0,010	0,010	0,010	0,010	0,099
Razón Molar Hexeno/C ₂	0,00433	0,00353	0,00330	0,00331	0,00360
Adición de Oxígeno, ppmv	Ninguna	Ninguna	Ninguna	Ninguna	Ninguna
Velocidad Superficial Gas, m/s	0,555	0,561	0,555	0,564	0,564
Peso del Lecho, kg	88,9	87,5	87,5	87,5	87,1
Altura del Lecho, m	3,04	2,94	3,05	3,12	3,21
Tasa de Producción, kg/h	19,1	18,0	17,4	16,6	17,2
Tiempo Promedio de Residencia, h	4,7	4,9	5,0	5,3	5,1
Rendimiento Espacio-Tiempo, kg/h/m ³	70	69	64	59	61
Productividad del Catalizador, kg/kg	5041	6666	6452	6150	5308
Densidad Aparente Fluidizado, kg/m ³	328	333	320	315	304
Densidad Aparente Sedimentado, kg/m ³	483	485	466	464	447
Resina APS, mm	0,752	0,790	0,780	0,765	0,681
Finos de Resina < Malla 120, % en peso	1,31	1,28	0,39	0,65	0,82
Índice de Fusión (I ₂), dg/min	0,096	0,098	0,098	0,090	0,087
Índice de Flujo (I ₅), dg/min	0,470	0,474	0,472	0,459	0,450
Índice de Flujo (I ₂₁), dg/min	9,79	9,75	9,91	9,81	10,2
MFR (I ₂₁ /I ₅)	20,7	20,5	21,1	21,3	22,7

MFR (I ₂₁ /I ₂)	102	100	101	108	116
Densidad, g/cm ³	0,9480	0,9481	0,9474	0,9474	0,9472
Cr en el Polímero, ppmw	0,44	0,35	0,38	0,41	0,53
Mn	12460	13519	11758	9685	11647
Mw	279637	265684	276778	263471	253762
Mz	1875317	1598806	1826871	1722578	1731498
Mz+1	3543254	3109360	3432220	322451 ^T	3436515
Mv	193220	188165	190700	182352	174394
PDI (Mw/Mn)	22,4	19,65	23,54	27,2	21,79
PDI (Mz/Mw)	6,71	6,02	6,60	6,54	6,82
CHMS (%>500K)	12,63	12,82	13,01	12,24	11,98
CLMS (%<1K)	1,31	1,12	1,34 -	2,48	1,27

*Este ejemplo está fuera del alcance de la invención

Los experimentos de los Ejemplos 65-73* (resumidos en la Tabla 14) y Ejemplo 74 (analizado en el texto a continuación) se realizaron en reactores de polimerización en fase gas similares a aquellos de los experimentos previos. Los Ejemplos 65 a 71* examinaban los efectos de la adición del co-catalizador TEAL en el intervalo preferido a rendimiento espacio-tiempo alto y bajo y con los catalizadores preparados a dos niveles de DEALE/catalizador de Cr (5 equivalentes de DEALE/Cr y 1,5 equivalentes de DEALE/Cr). TEAL aumentaba la productividad del catalizador aproximadamente un 35% en cada STY estudiado, y también aumentaba la temperatura de reacción de aproximadamente 3 a 5°C a cada rendimiento espacio-tiempo. TEAL permitió el funcionamiento al mayor rendimiento espacio-tiempo con una productividad del catalizador comparable o mayor que la del rendimiento espacio-tiempo más bajo sin TEAL. El tamaño de partícula de la resina aumentó y los finos se redujeron cuando se trabajaba al rendimiento espacio-tiempo más alto en presencia de TEAL comparado con cuando se trabajaba sin él. La MFR aumentó con el aumento del rendimiento espacio-tiempo. El comportamiento de catalizadores de bajo y alto DEALE era similar en presencia de TEAL pero diferente sin él. Como puede verse, la productividad del catalizador y la temperatura requerida del reactor son inadecuadas para una operación de alto rendimiento espacio-tiempo (bajos tiempos de residencia) sin la presencia de co-catalizador (Ej. 67* y 70*). Estos resultados en fase gas respaldan los ejemplos anteriores, que muestran el uso de co-catalizador junto con catalizadores de silil cromato.

El Ejemplo 72* muestra el uso de oxígeno vuelto a añadir con la adición de co-catalizador. El índice de flujo del polímero aumentaba con la adición de oxígeno al reactor. El oxígeno puede añadirse para controlar el peso molecular del polímero y la distribución del peso molecular.

Se añadió DEALE al reactor en el Ejemplo 73* en lugar de TEAL usando un catalizador de óxido de cromo más cargado (0,5% en peso de Cr sobre sílice 955 activada a 825°C), dando como resultado un aumento de la productividad del catalizador y un aumento de la temperatura de la reacción en comparación con la operación convencional de silil cromato con o sin TEAL.

Ejemplo 74*: la adición de TEAL a una reacción de polimerización en curso usando un catalizador de silil cromato con una baja razón DEALE/Cr (DEALE/Cr 1,5:1) en el lecho fluidizado dos veces dio como resultado la formación de hojas de polímero y aglomerados que bloqueaban el puerto de descarga de resina, forzando a la parada del reactor.

El reactor funcionó bien para los Experimentos 65 a 72*. Se introdujo TEAL satisfactoriamente a un sistema exento de TEAL usando el catalizador de silil cromato DEALE/Cr 5:1. Los ejemplos de TEAL con el catalizador DEALE/Cr 1,5:1 se realizaron satisfactoriamente pasando de un catalizador con TEAL 5:1 a 1,5:1 ya presente en el reactor de lecho fluidizado. Se prefiere iniciar la adición de catalizador, particularmente para los catalizadores de menor DEALE/Cr, a un lecho que ya contiene una cantidad suficiente de TEAL.

La adición de TEAL y DEALE a los reactores se realizó a la tasa pre-calculada y después se calculó la razón Al/Cr cuando hubo finalizado el experimento. Sería posible controlar a una razón Al/Cr predeterminada basada en la tasa de adición de catalizador, o especificar una tasa de alimentación constante del TEAL o el DEALE. Su tasa de alimentación también podía hacerse proporcional a la tasa de producción de resina para controlar su concentración a un cierto nivel especificado, preferiblemente uno que consiga los resultados deseados con el uso mínimo de agente reactivo.

ES 2 639 751 T3

Tabla 14. Condiciones en Fase Gas y Resultados con DEALE En el Catalizador; Variación de la Razón DEALE/Cr

Ejemplo	65	66*	67	68*
	Comparativo		Comparativo	
Fuente de Cr	Silil Cromato	Silil Cromato	Silil Cromato	Silil Cromato
Carga de Cr, % en peso	0,24	0,24	0,24	0,24
Razón Molar DEALE/Cr	5	5	5	5
Soporte de Sílice	955	955	955	955
Fuente (Com. = Comercial)	Com.	Com.	Com.	Com.
TEAL Añadido al Reactor, Razón Molar TEAL/Cr	Ninguno	0,91	Ninguno	1,07
Temperatura, °C	98,0	102,5	92,7	99,0
Presión Total, kPa	2491	2492	2489	2488
Presión de Etileno, kPa	1510	1510	1441	1510
Razón Molar H ₂ /C ₂	0,010	0,010	0,0544	0,0101
Razón Molar Hexeno/C ₂	0,00433	0,00353	0,0065	0,0036
Adición de Oxígeno, ppmv	Ninguna	Ninguna	Ninguna	Ninguna
Velocidad Superficial Gas, m/s	0,555	0,561	0,552	0,567
Peso del Lecho, kg	88,9	87,5	90,3	89,4
Altura del Lecho, m	3,04	2,94	2,97	2,92
Tasa de Producción, kg/h	19,1	18,0	34,0	33,7
Tiempo Promedio de Residencia, h	4,7	4,9	2,7	2,7
Rendimiento Espacio-Tiempo, kg/h/m ³	70	69	128	130
Productividad del Catalizador, kg/kg	5041	6666	2786	3618
Densidad Aparente Fluidizado, kg/m ³	328	333	343	346
Densidad Aparente Sedimentado, kg/m ³	483	485	523	511
Resina APS, mm	0,752	0,790	0,655	0,752
Finura de la Resina < Malla 120, % en peso	1,31	1,28	1,33	0,90
Índice de Fusión (I ₂), dg/min	0,096	0,098	0,083	0,081
Índice de Flujo (I ₅), dg/min	0,470	0,474	0,438	0,441
Índice de Flujo (I ₂₁), dg/min	9,79	9,75	10,4	10,1
MFR (I ₂₁ /I ₅)	20,7	20,5	23,5	23,0

ES 2 639 751 T3

MFR (I ₂₁ /I ₂)	102	100	125	126	
Densidad, g/cm ³	0,9480	0,9481	0,9471	0,948	
Cr en el Polímero, ppmw	0,44	0,35	0,80	0,59	
Mn	12460	13519	8229	10657	
Mw	279637	265684	271033	230657	
Mz	1875317	1598806	1888749	1607038	
Mz+1	3543254	3109360	3520335	3596324	
Mv	193220	188165	183560	160356	
PDI (Mw/Mn)	22,4	19,65	32,94	21,64	
PDI (Mz/Mw)	6,71	6,02	6,97	6,97	
CHMS (%>500K)	12,63	12,82	12,45	10,95	
CLMS (%< K)	1,31	1,12	2,68	1,57	
Ejemplo	69*	70	71*	72*	73*
		Comparativo			
Fuente de Cr	Silil Cromato	Silil Cromato	Silil Cromato	Silil Cromato	Óxido de Cromo
Carga de Cr, % en peso	0,24	0,24	0,24	0,24	0,50
Razón Molar Catalizador DEALE/Cr	1,5	1,5	1,5	5	0
Soporte de Sílice	955	955	955	955	955
Fuente (Com. = Comercial)	Com.	Com.	Com.	Com.	Com.
TEAL Añadido al Reactor, Razón Molar TEAL/Cr	2,47	no	0,83	1,60	DEALE a 4,7 Al/Cr
Temperatura, °C	102,0	96,7	100,0	102,0	104,5
Presión Total, kPa	2491	2488	2488	2489	2491
Presión de Etileno, kPa	1510	1503	1510	1510	1517
Razón Molar H ₂ /C ₂	0,010	0,010	0,0101	0,010	0,0098
Razón Molar Hexeno/C ₂	0,0037	0,0042	0,0036	0,0037	0,0034
Adición de Oxígeno, ppmv	Ninguna	Ninguna	Ninguna	0,120	Ninguna
Velocidad Superficial Gas, m/s	0,570	0,564	0,573	0,570	0,564
Peso del Lecho, kg	88,5	90,3	88,9	87,5	84,8
Altura del Lecho, m	3,22	3,00	2,92	3,42	2,84
Tasa de Producción, kg/h	19,3	32,8	34,7	18,9	14,9
Tiempo Promedio de Residencia, h	4,6	2,7	2,6	4,6	5,7
Rendimiento Espacio-Tiempo, kg/h/m ³	67	123	133	62	59

ES 2 639 751 T3

Productividad del catalizador, kg/kg	6640	2564	3871	4926	17500
Densidad Aparente Fluidizado, kg/m ³	309	338	343	288	335
Densidad Aparente Sedimentado, kg/m ³	476	508	498	461	418
Resina APS, mm	0,770	0,617	0,757	0,665	1,22
Finura de la Resina < Malla 120, % en peso	0,73	1,62	0,64	1,14	0,56
Índice de Fusión (I ₂), dg/min	0,082	0,085	0,088	0,101	0,067
Índice de Flujo (I ₅), dg/min	0,429	0,43	0,46	0,503	0,39
Índice de Flujo (I ₂₁), dg/min	8,83	9,60	10,3	10,5	9,60
MFR (I ₂₁ /I ₅)	20,6	22,0	22,4	21,0	24,8
MFR (I ₂₁ /I ₂)	104	110	115	103	143,1
Densidad, g/cm ³	0,9469	0,9478	0,9473	0,9481	0,9463
Cr en el Polímero, ppmw	-	-	-	-	-
Mn	11571	11696	14938	9281	24787
Mw	254022	256144	232504	218079	235551
Mz	1560945	1450341	1326253	1364031	1350517
Mz+1	2925600	2717358	2562773	2544778	3047628
Mv	178701	182668	167657	152554	176124
PDI (Mw/Mn)	21,95	21,9	15,56	23,5	9,5
PDI (Mz/Mw)	6,14	5,66	5,70	6,25	5,73
CHMS (%>500K)	12,14	12,74	11,25	10,47	10,9
CLMS (%<1K)	1,63	1,43	0,75	2,25	0,08

*Este ejemplo está fuera del alcance de la invención

REIVINDICACIONES

1. Un sistema de catalizador que comprende
 - (i) un catalizador de cromo soportado que comprende:
 - óxido de cromo, y
 - 5 un soporte que contiene sílice que comprende sílice que tiene un volumen de poros de 2,4 a 3,7 cm³/g y un área superficial de 410 a 620 m²/g;
 - en donde dicho catalizador de cromo soportado se activa a 400 a 860°C;
 - y,
 - (ii) un compuesto de organoaluminio;
- 10 en donde dicho compuesto de organoaluminio es un compuesto de alcóxido de alquil aluminio, que es un compuesto que tiene la fórmula general R₂-Al-OR, en donde R puede ser cualquier grupo alquilo de uno a doce carbonos, y OR es un grupo alcoxi o fenoxi de uno a doce carbonos, en donde los grupos R pueden ser iguales o diferentes.
2. El sistema de catalizador de la reivindicación 1, en donde dicho compuesto de alcóxido de alquil aluminio es etóxido de dietil aluminio.
- 15 3. El sistema de catalizador de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde dicho catalizador de cromo soportado se activa a 600 a 860°C.
4. Un proceso para producir un polímero de etileno que comprende la etapa de: poner en contacto etileno en condiciones de polimerización con el sistema de catalizador de una cualquiera de las reivindicaciones 1-3.
5. El proceso de la reivindicación 4, en donde dicha polimerización es polimerización en fase gas.

20

Óxido de Cr⁺⁶ sobre sílice

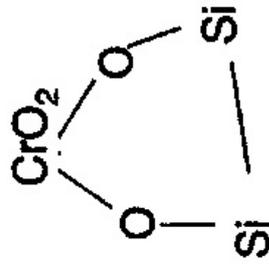


FIG. 1

Silil cromato sobre sílice

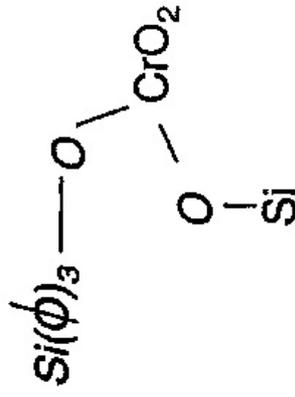


FIG. 2

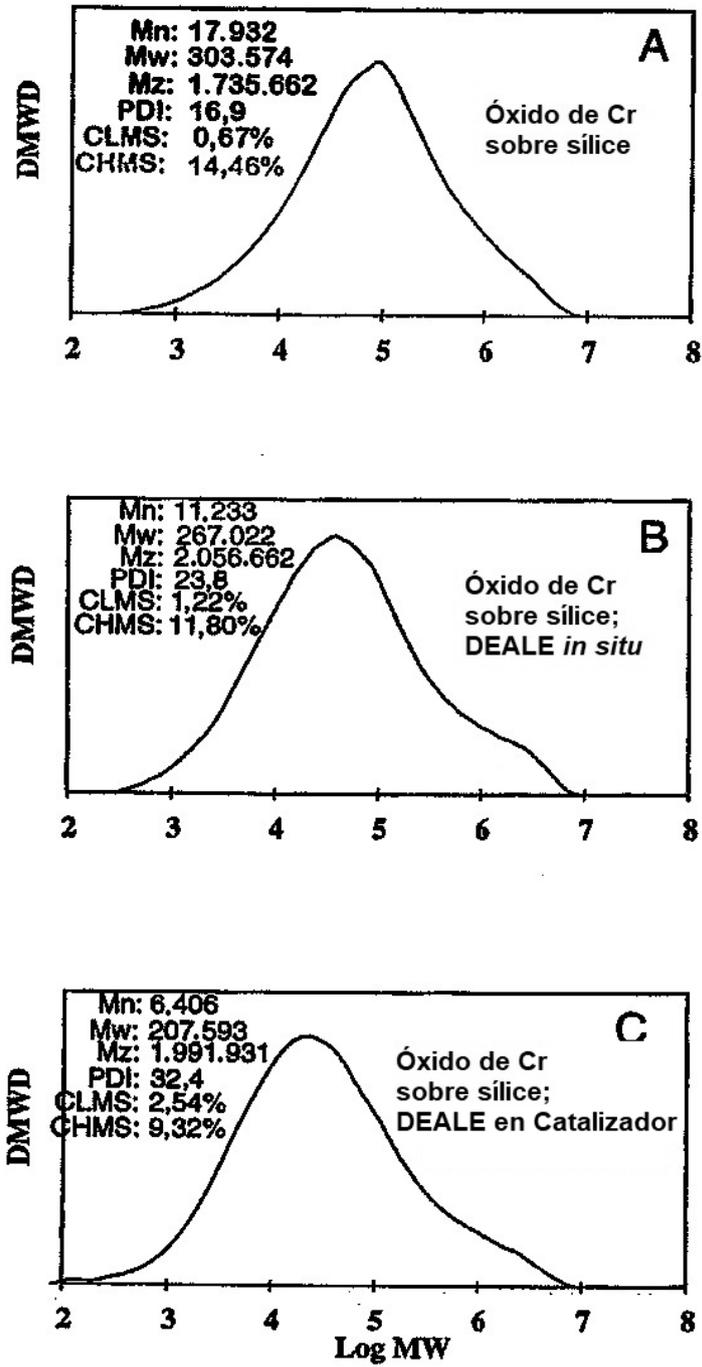


FIG 3

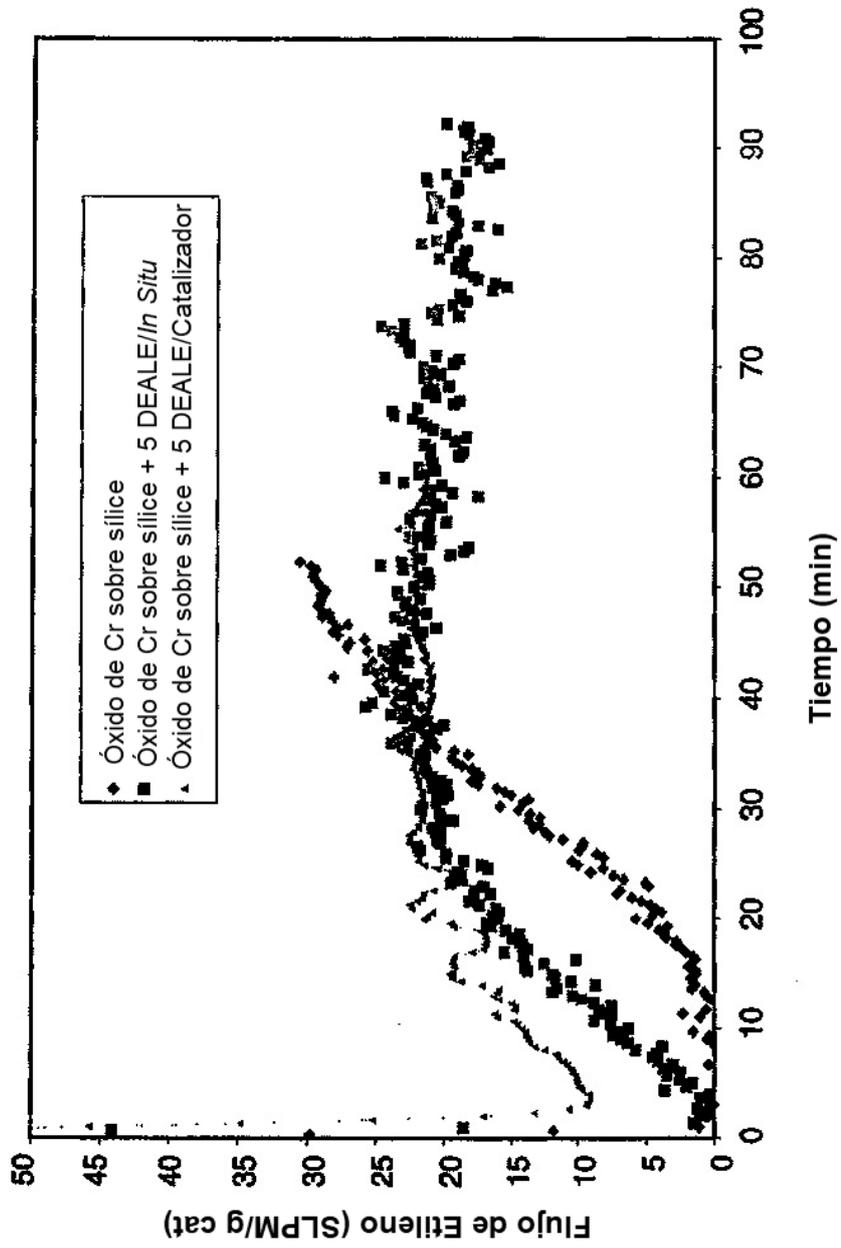


FIG. 4

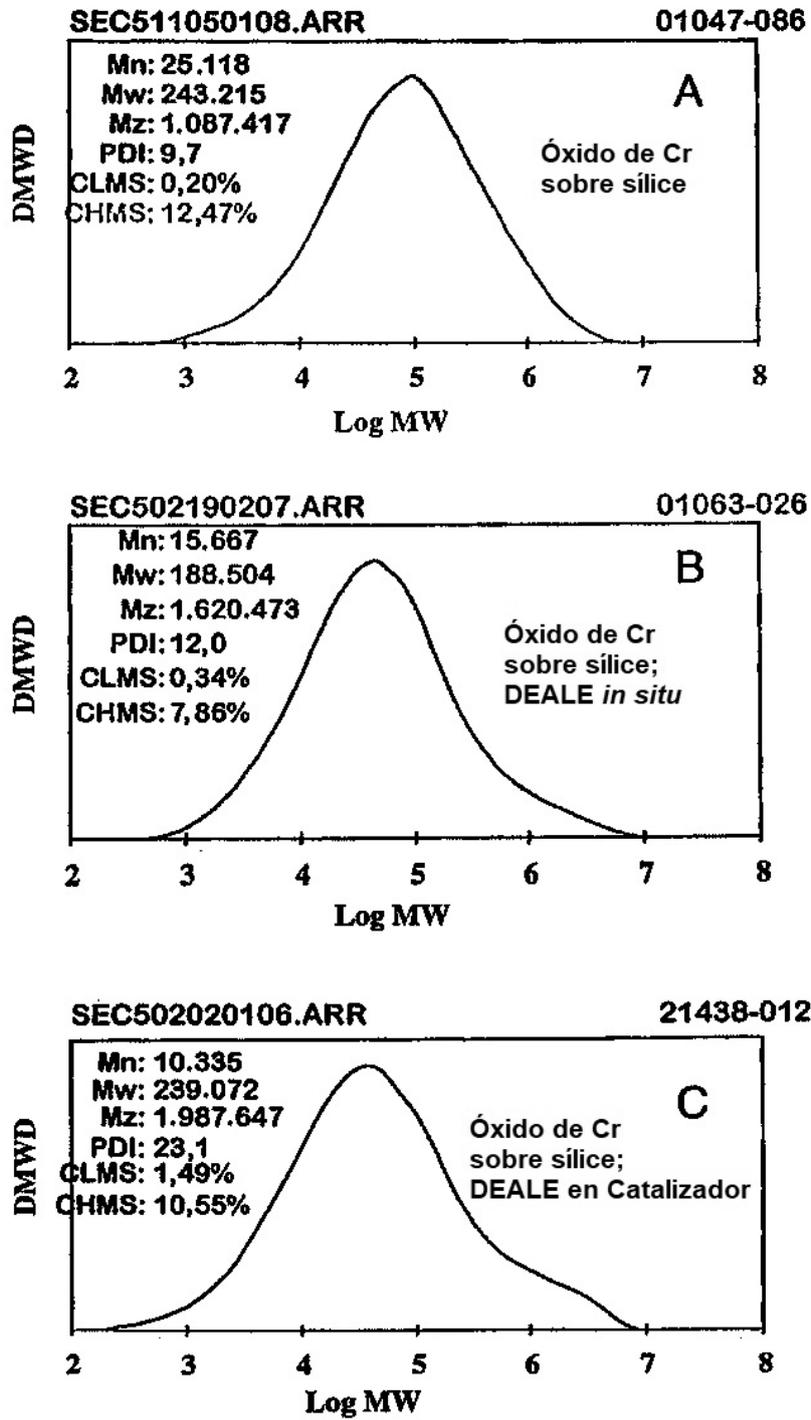


FIG 5

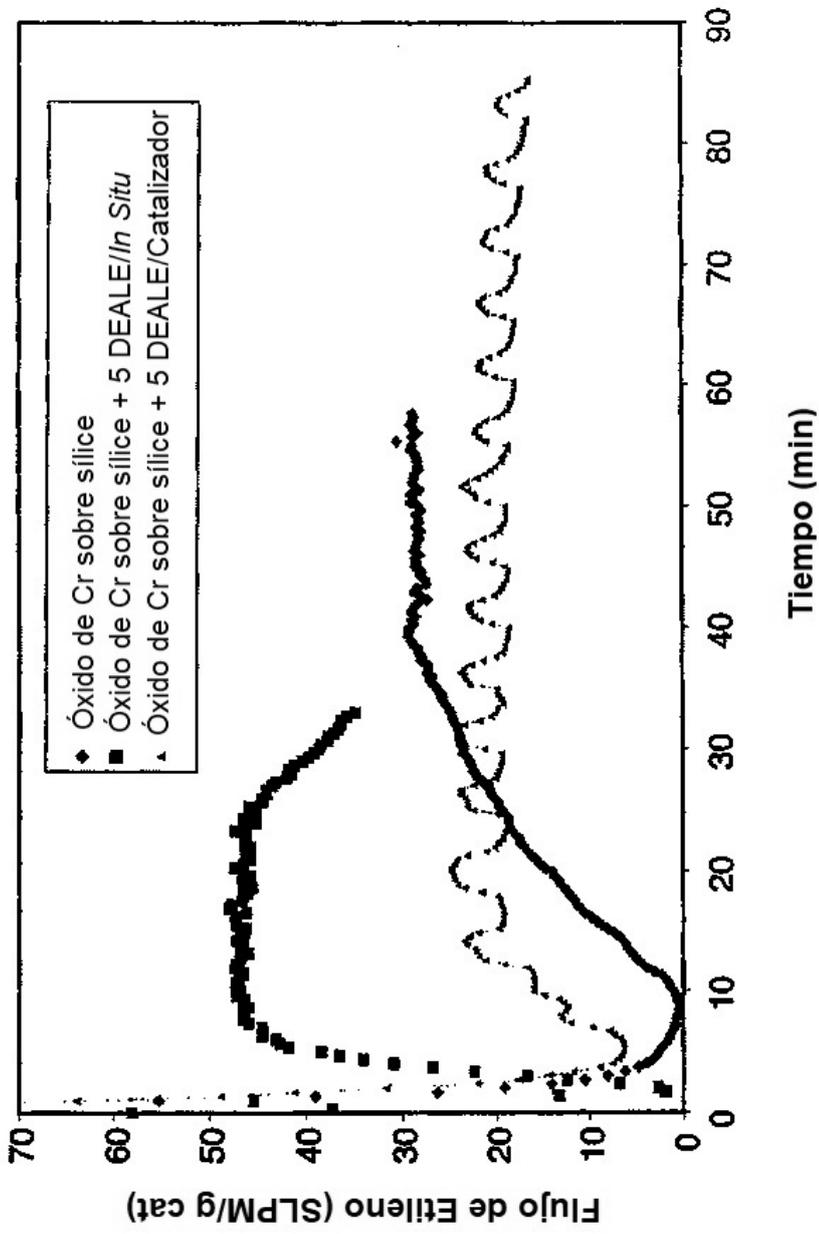


FIG. 6

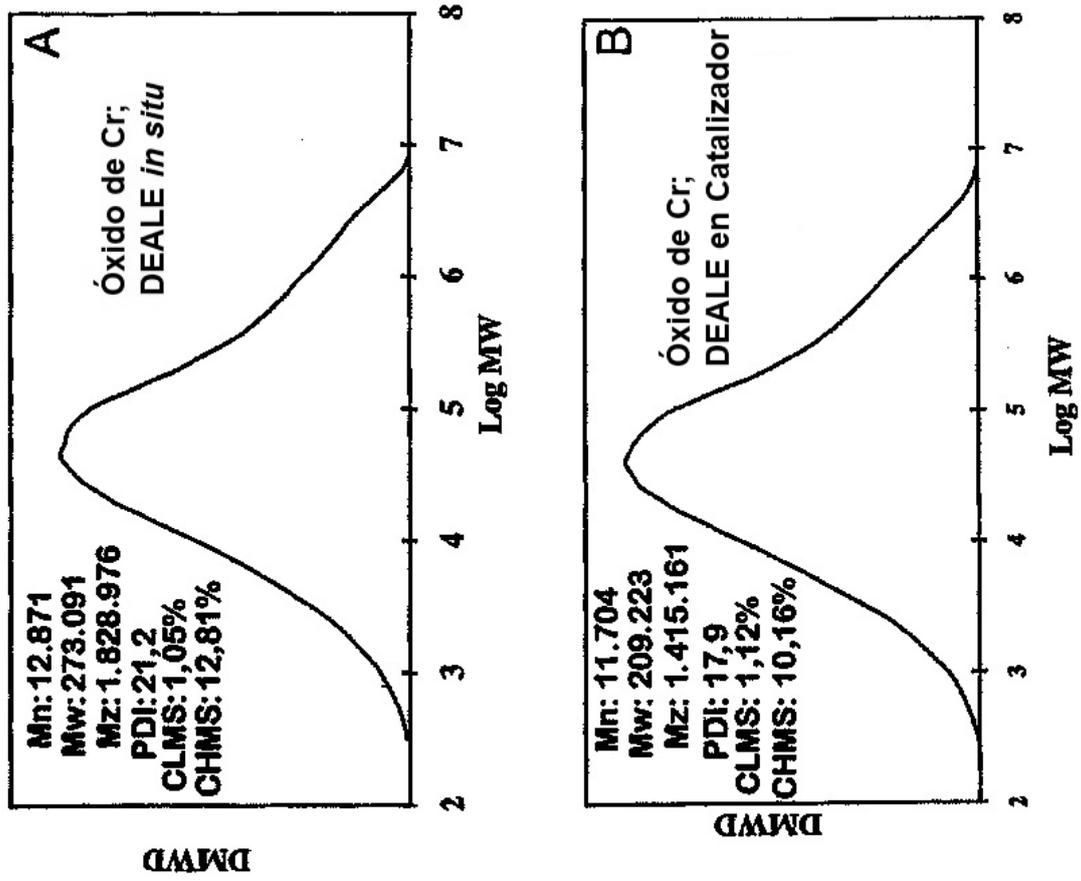


FIG. 7

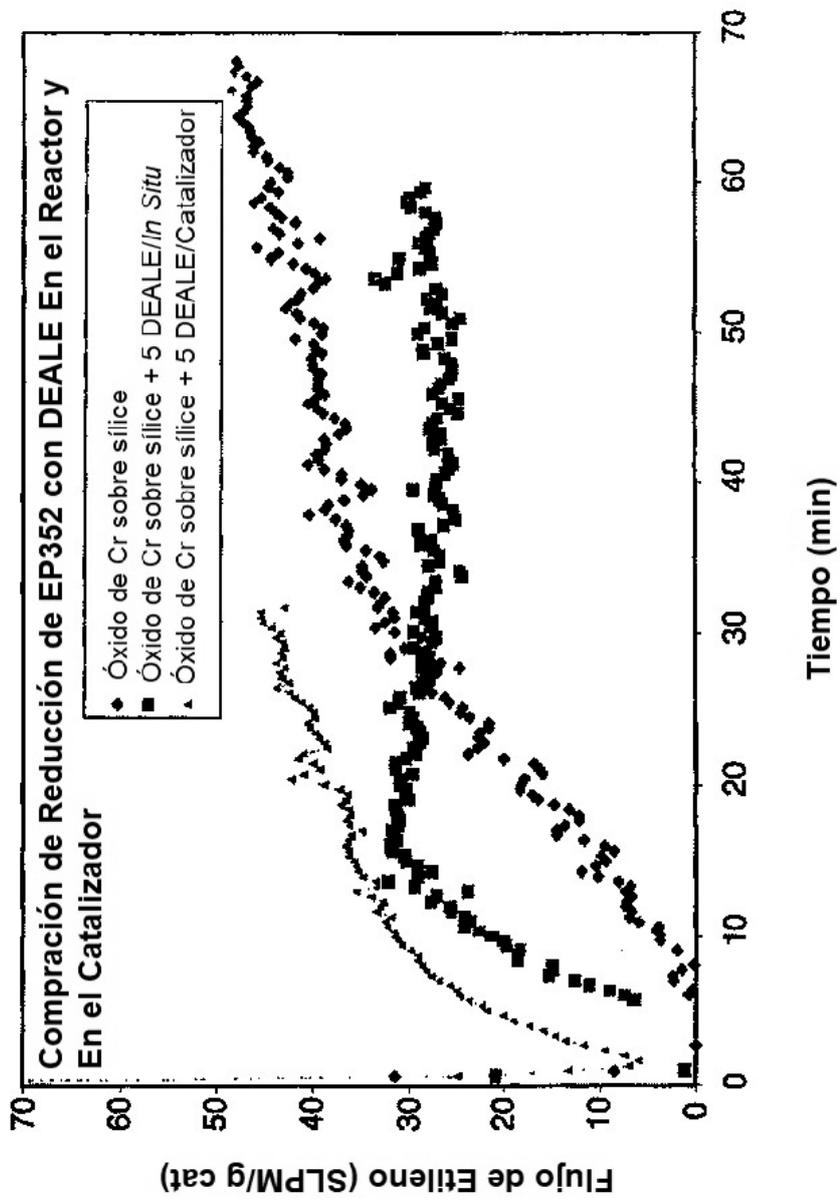


FIG. 8

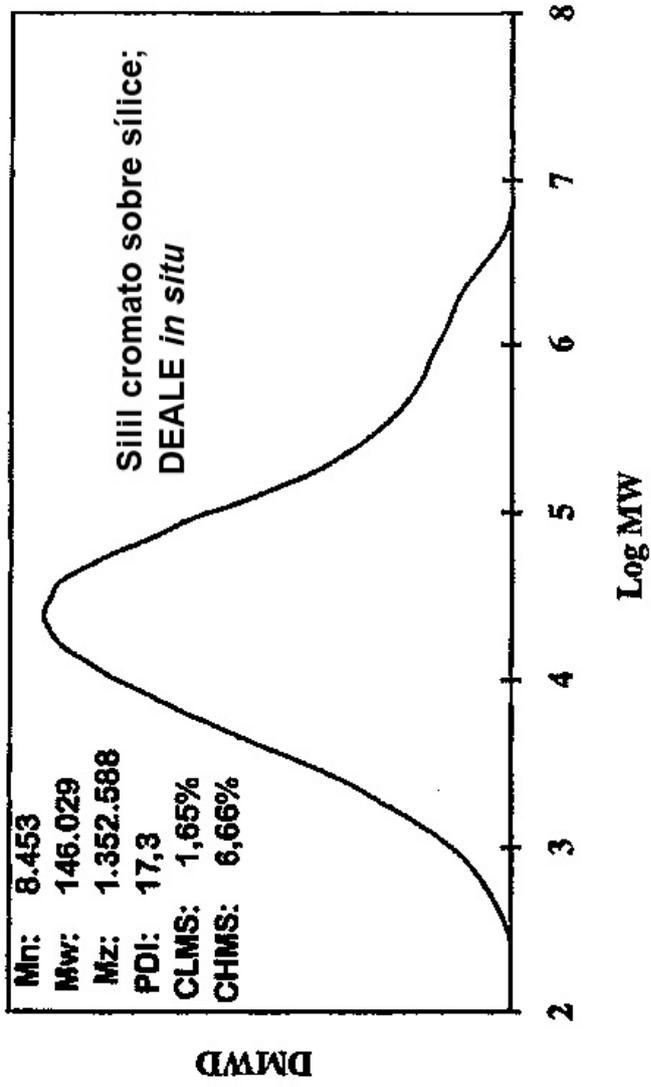


FIG. 9

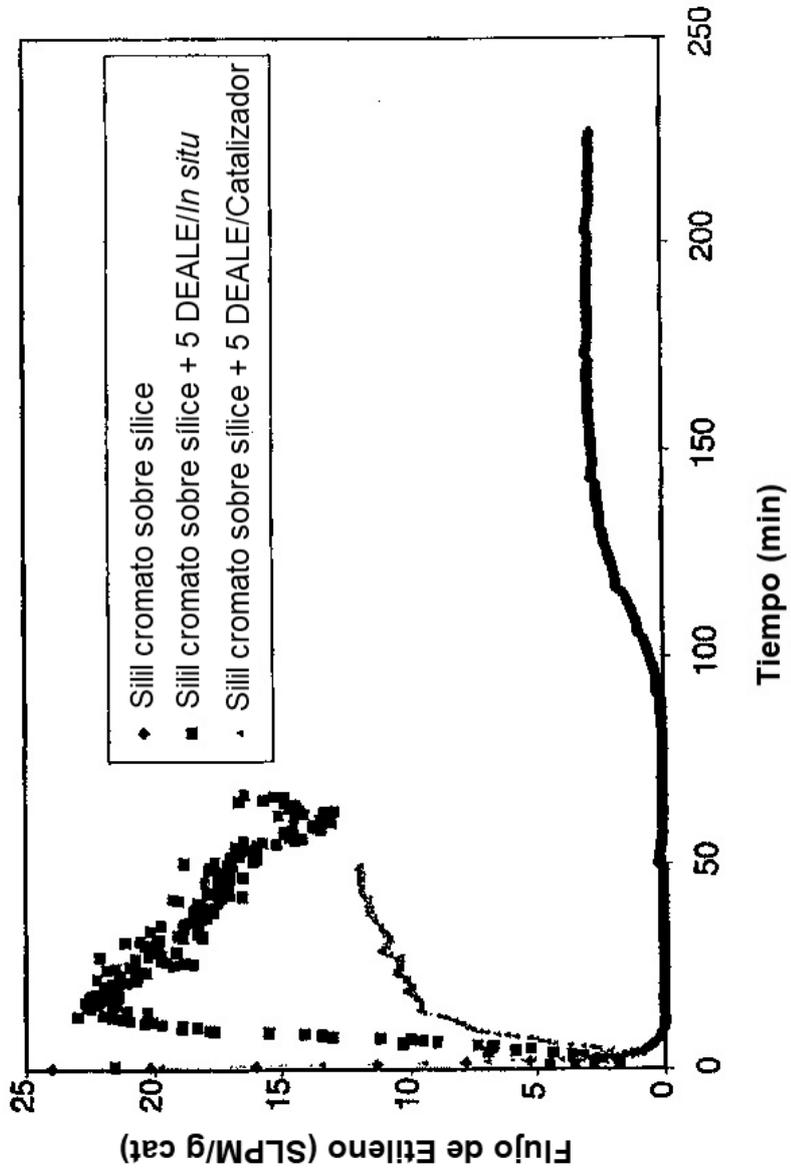


FIG. 10

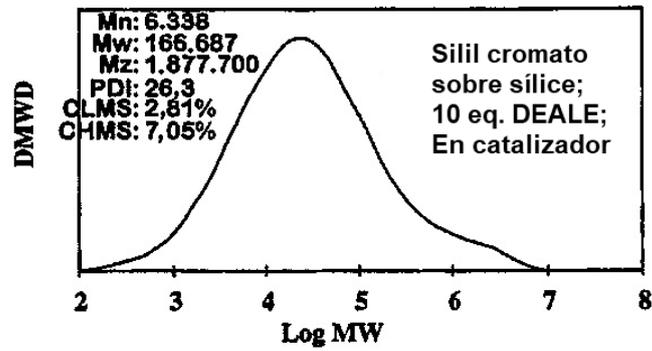
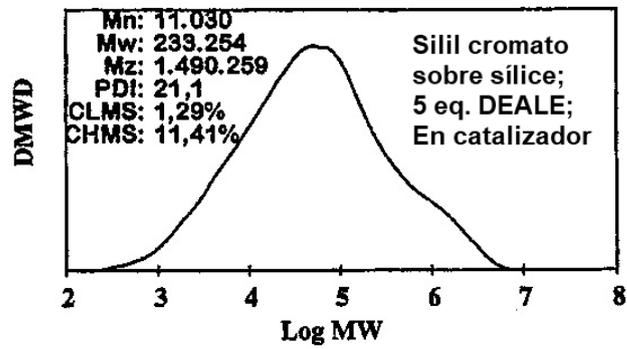
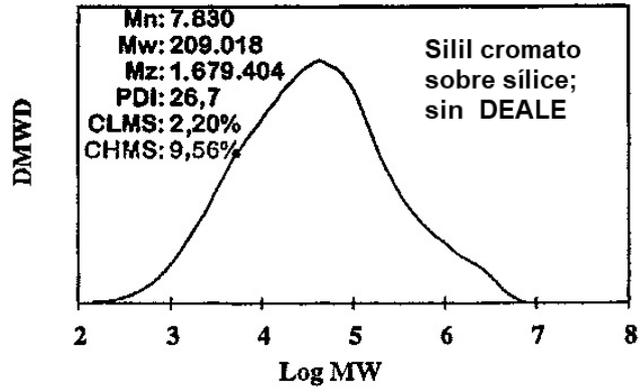


FIG. 11

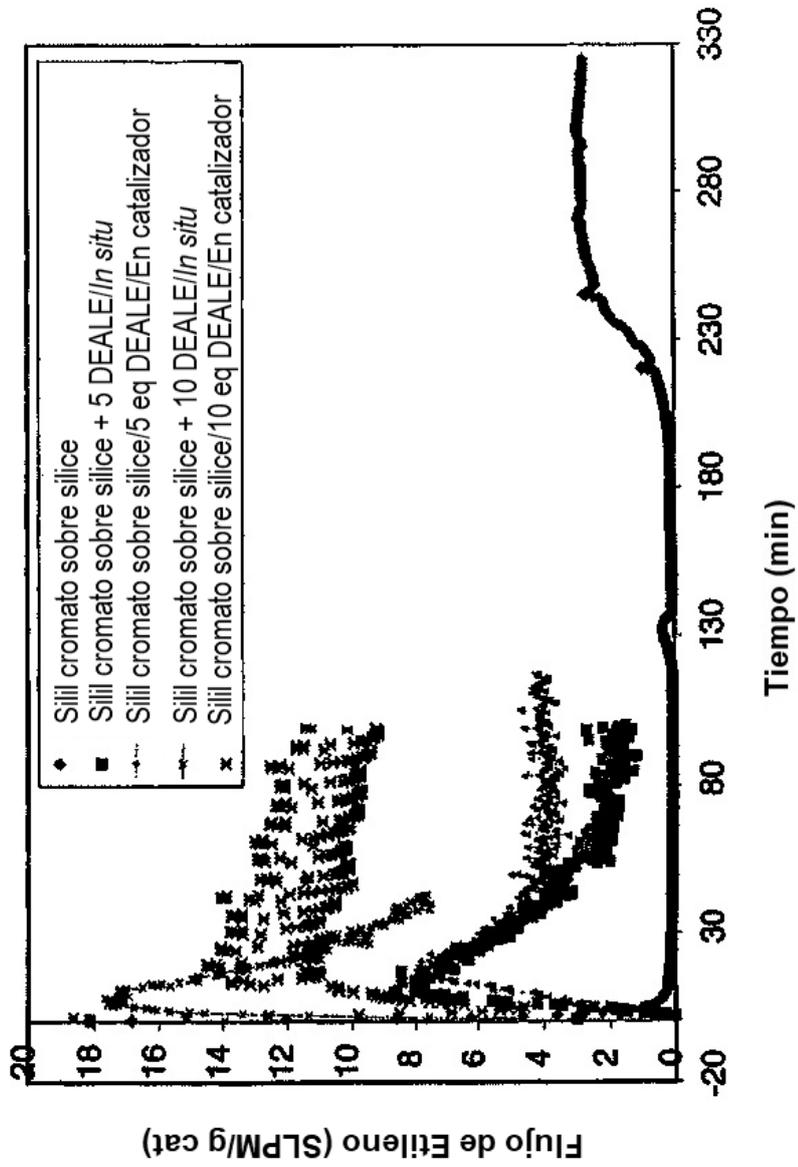


FIG. 12

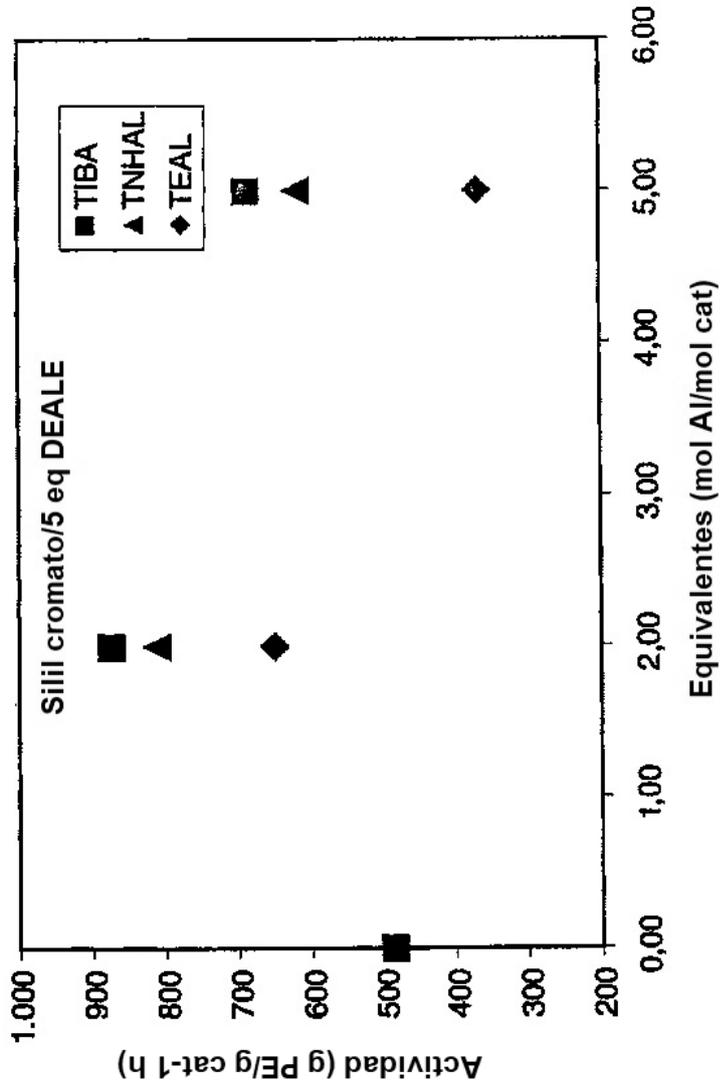


FIG. 13

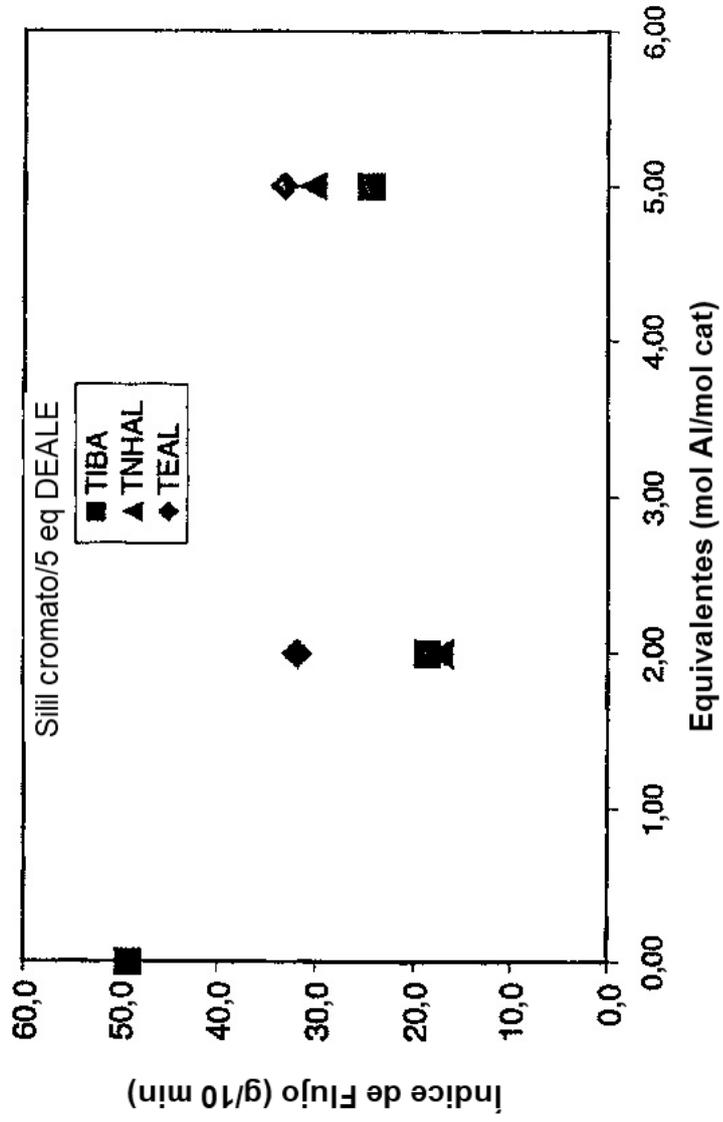


FIG. 14

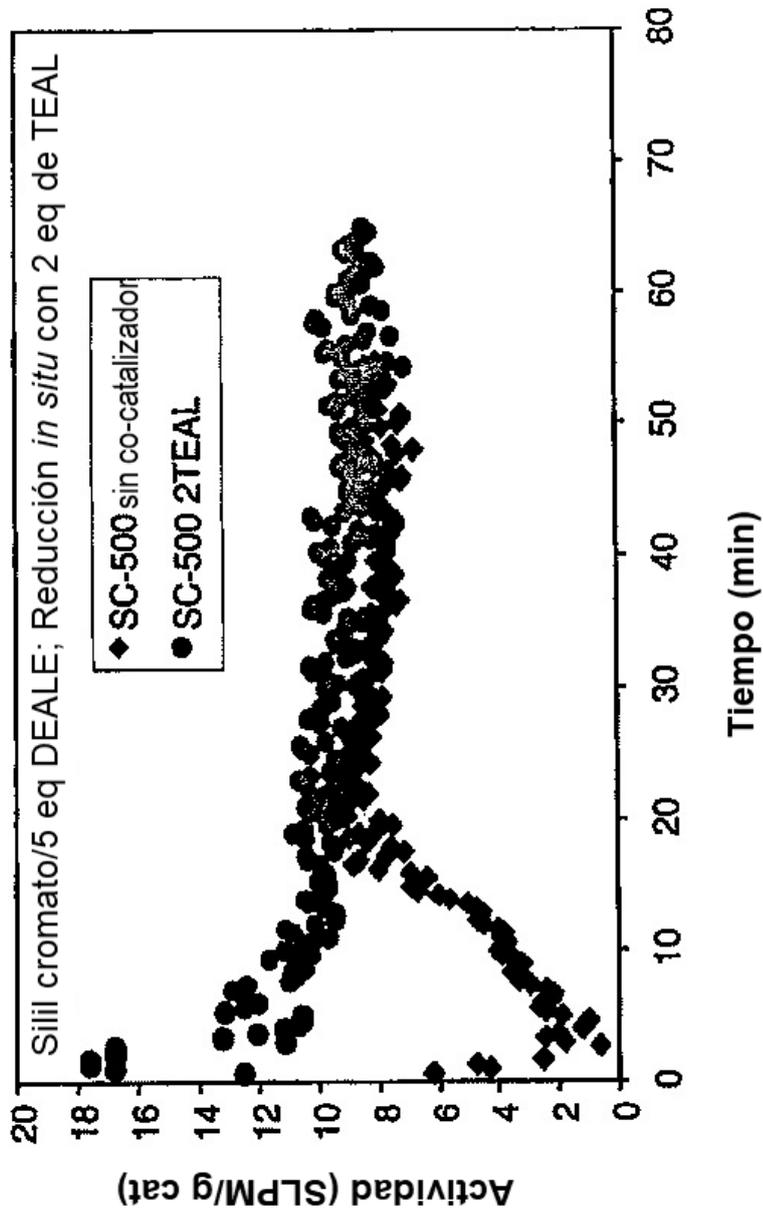


FIG. 15

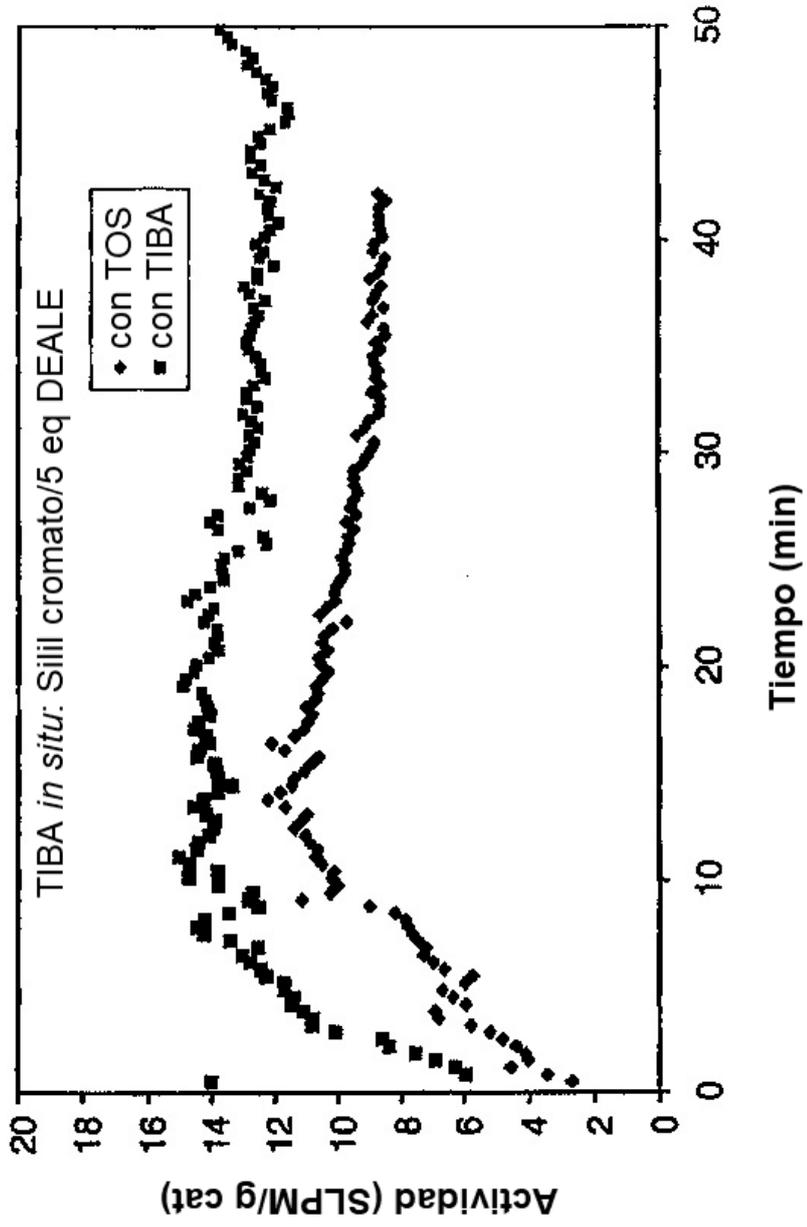


FIG. 16

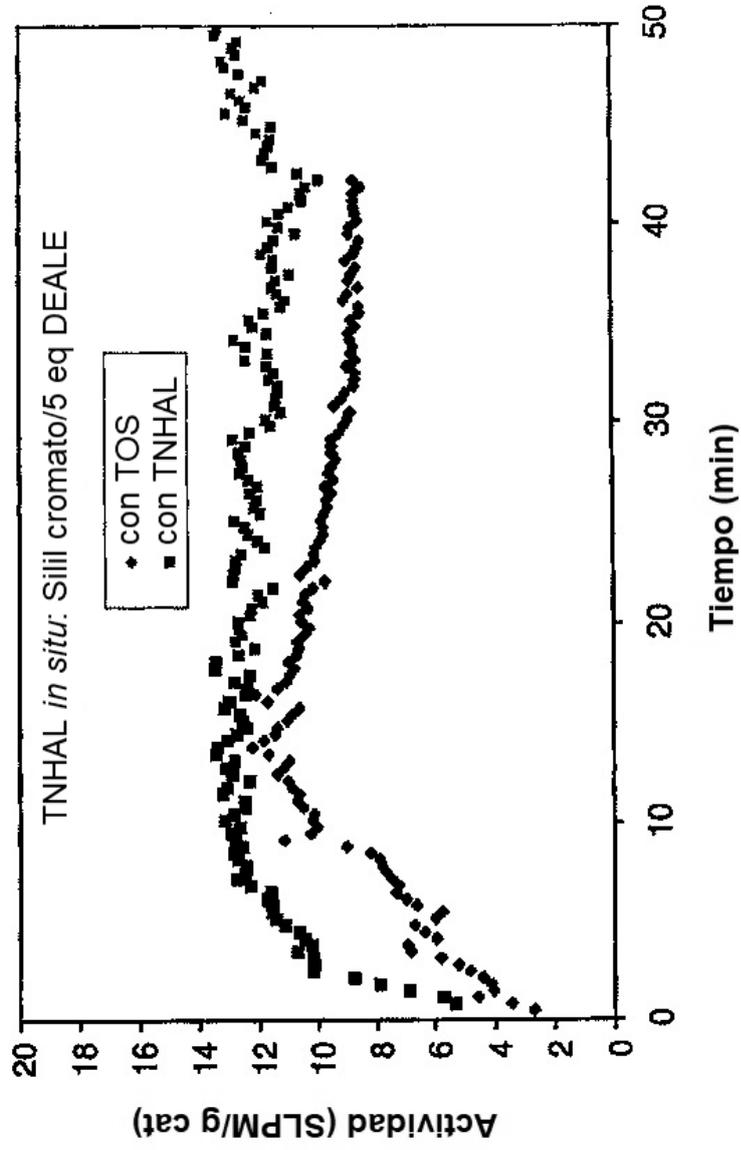


FIG. 17

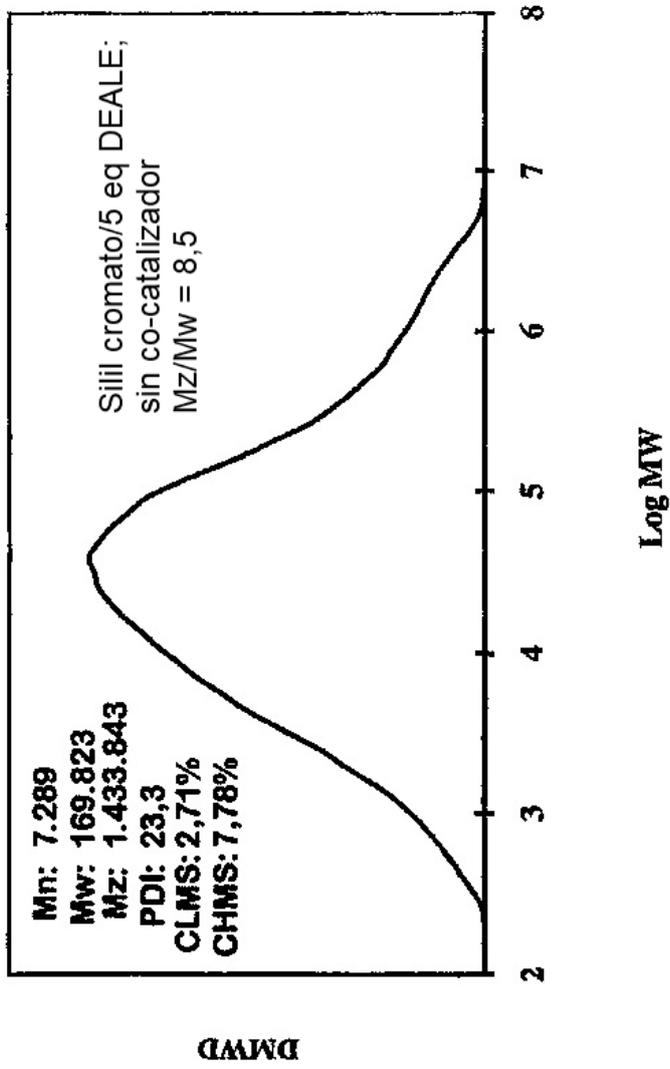


FIG. 18

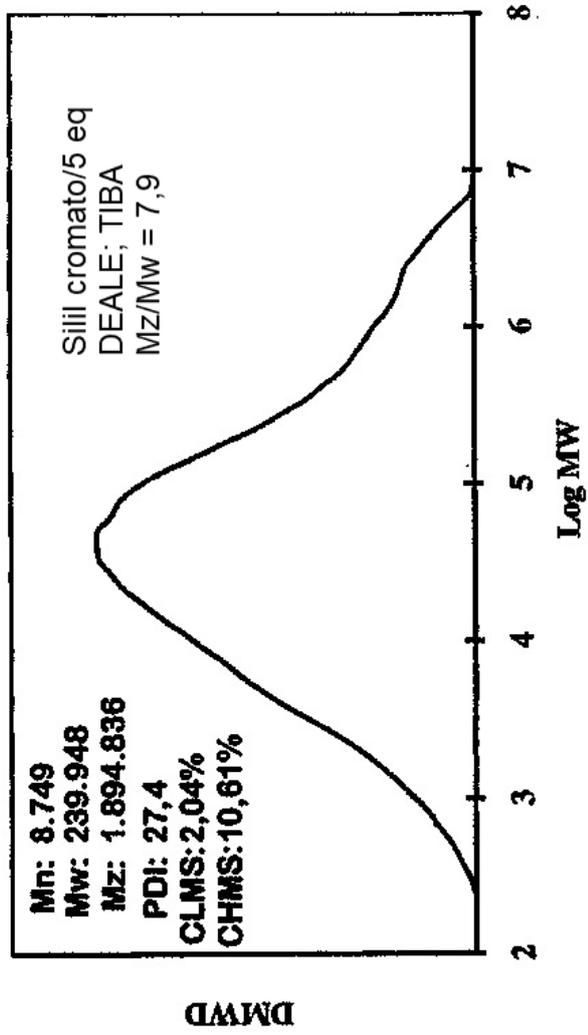


FIG. 19

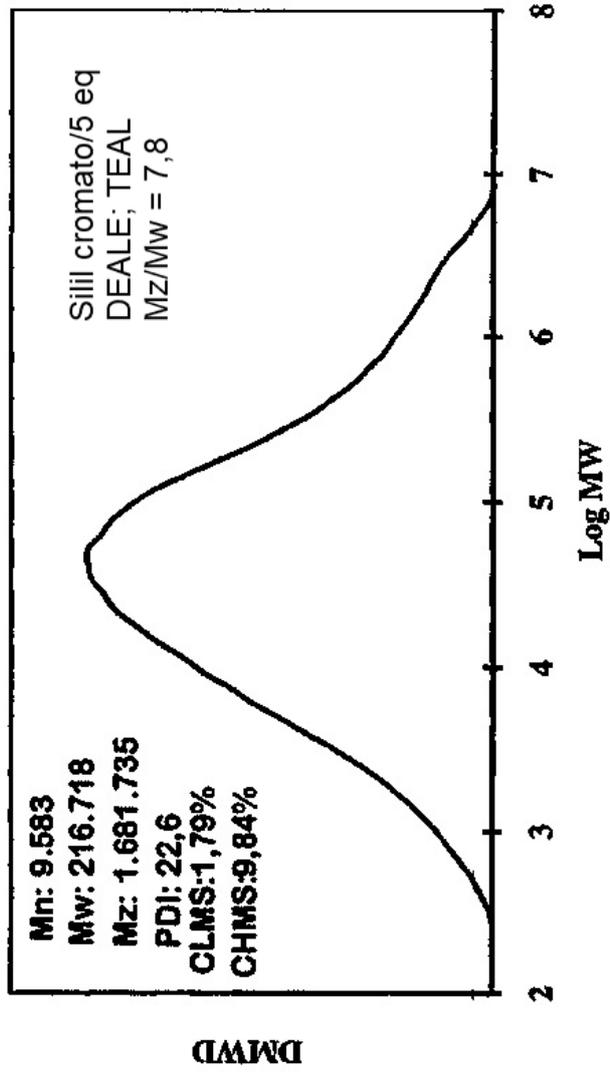


FIG. 20

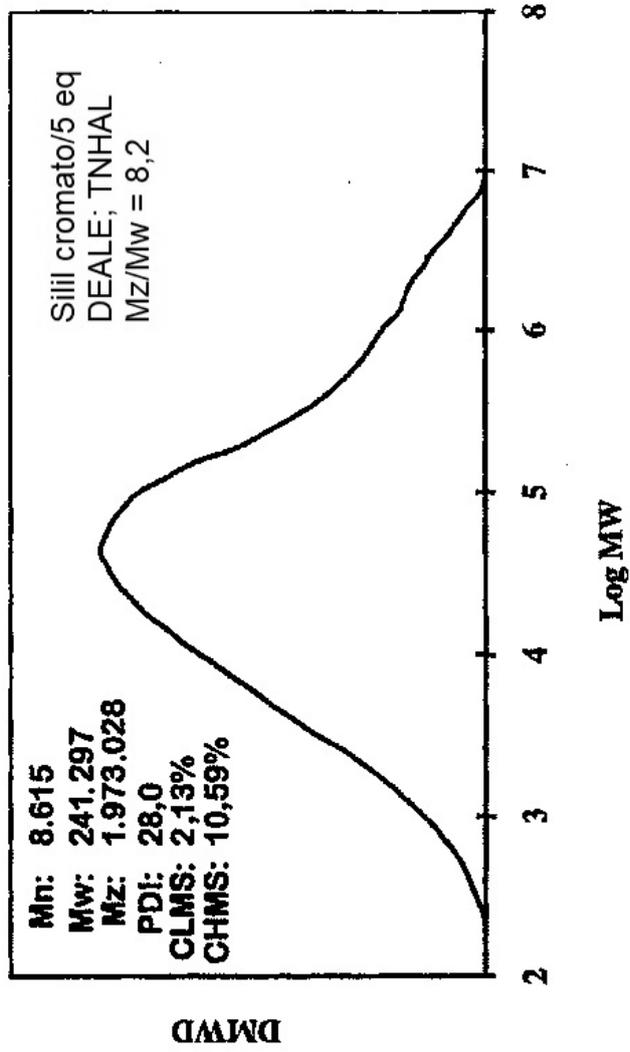


FIG. 21

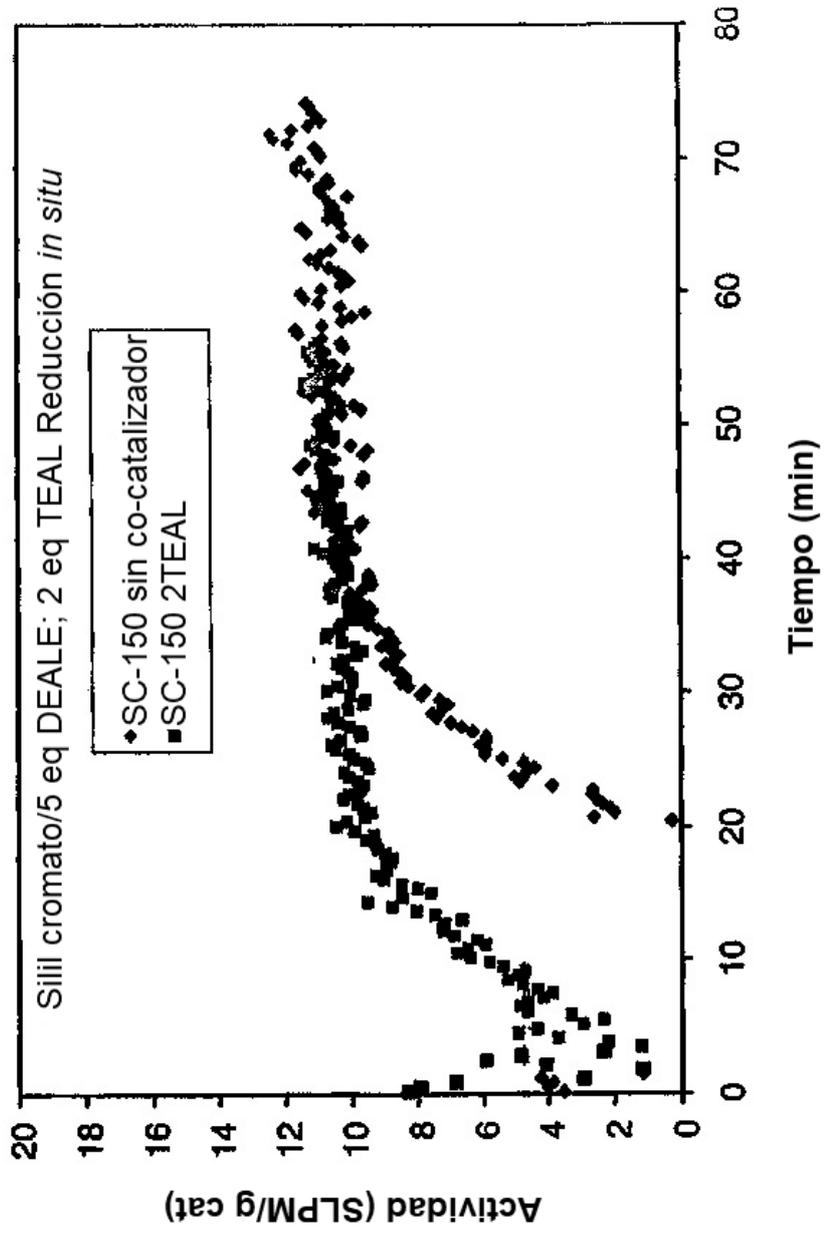


FIG. 22

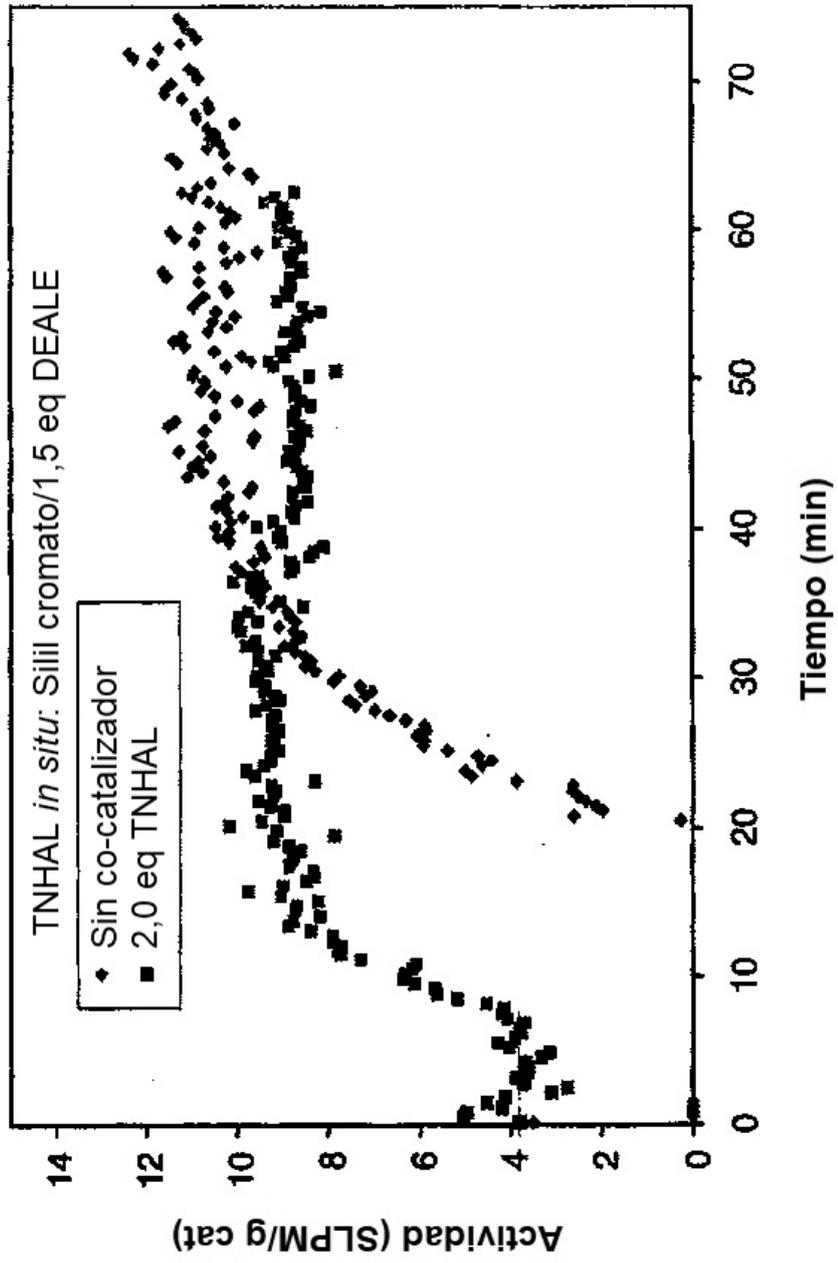


FIG. 23

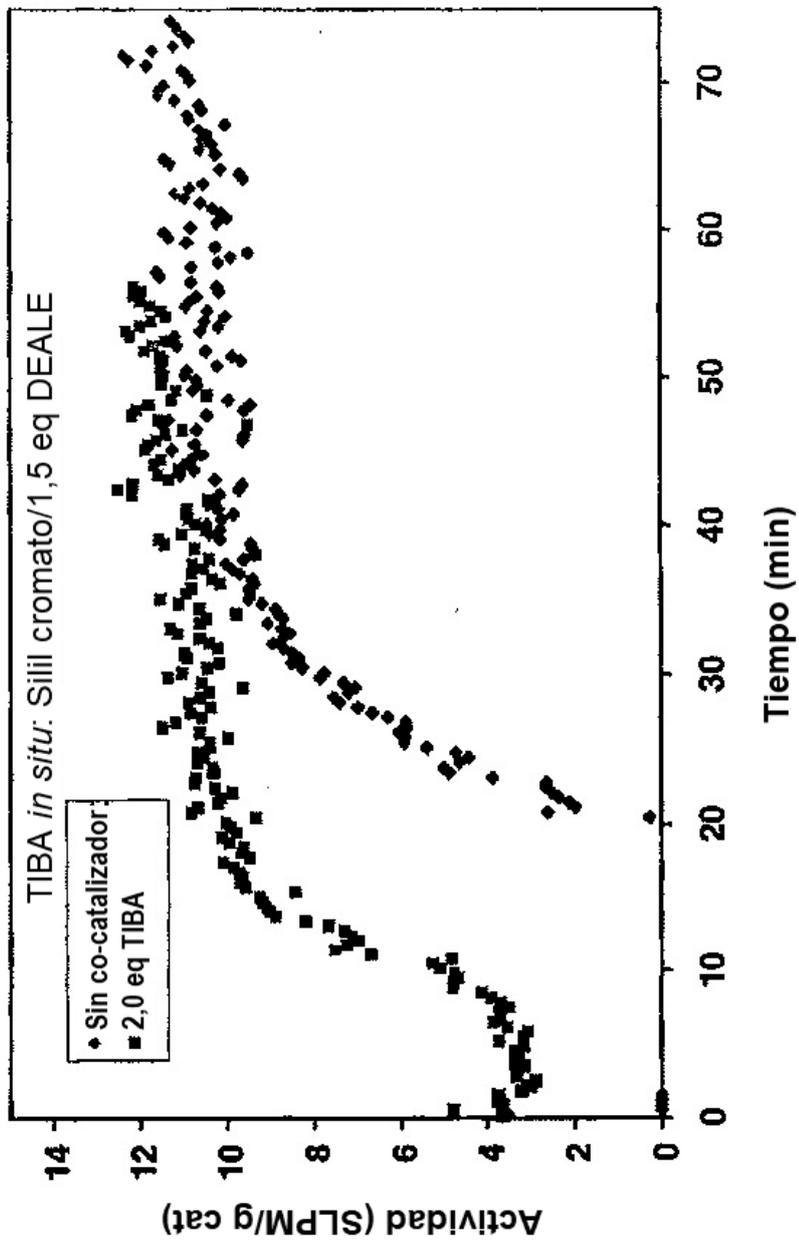


FIG. 24

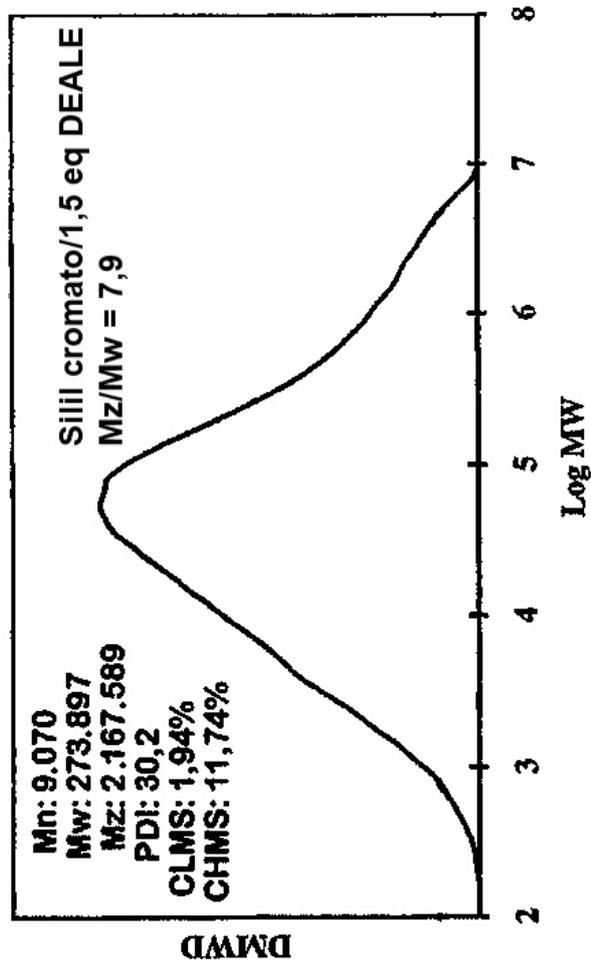


FIG. 25

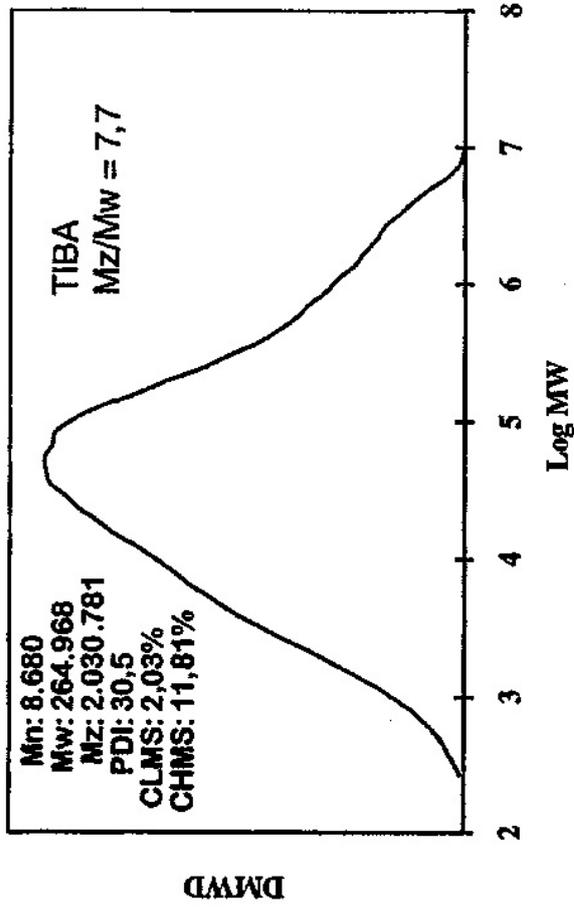


FIG. 26

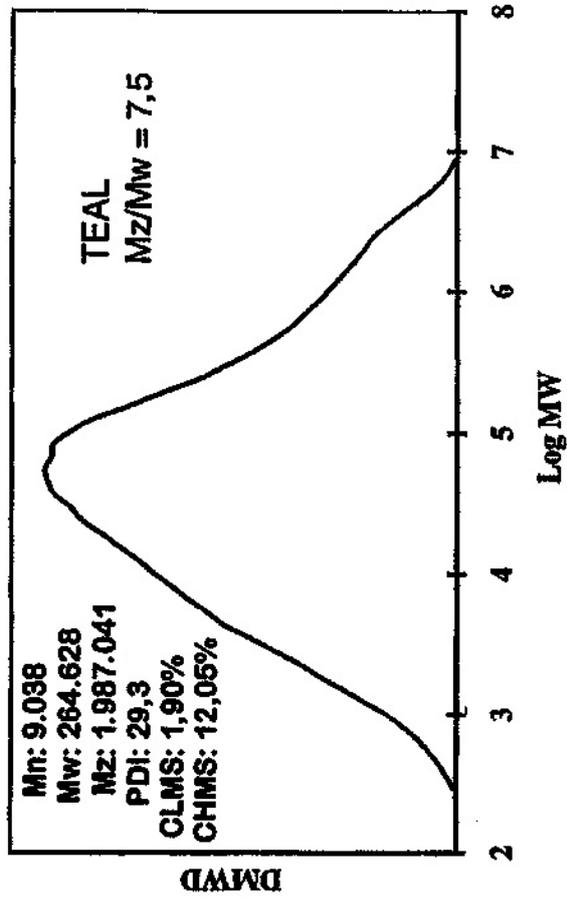


FIG. 27

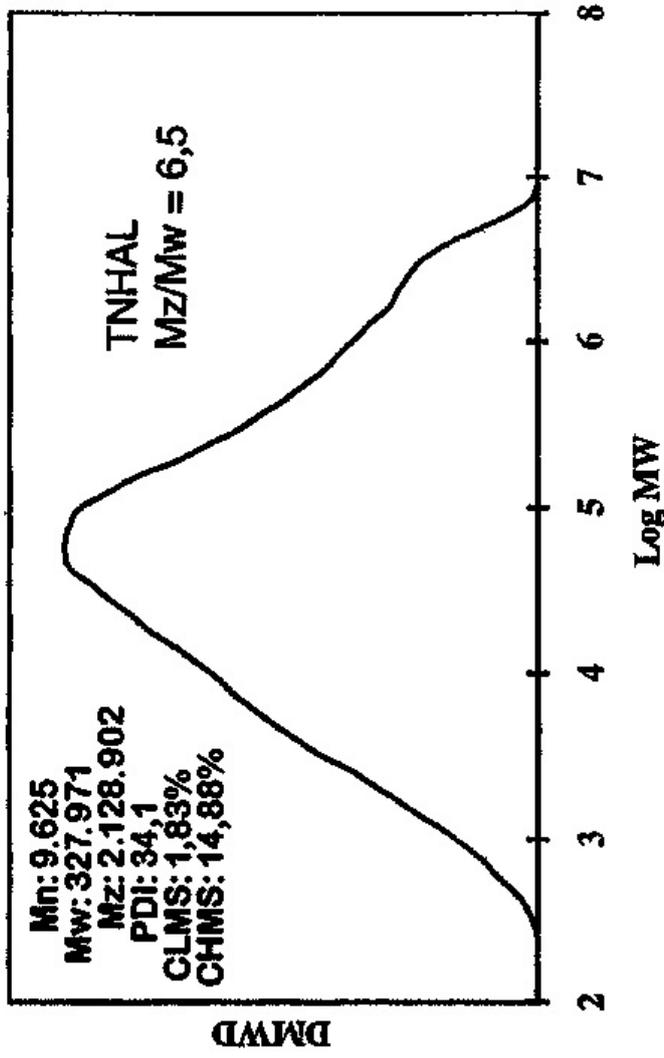


FIG. 28

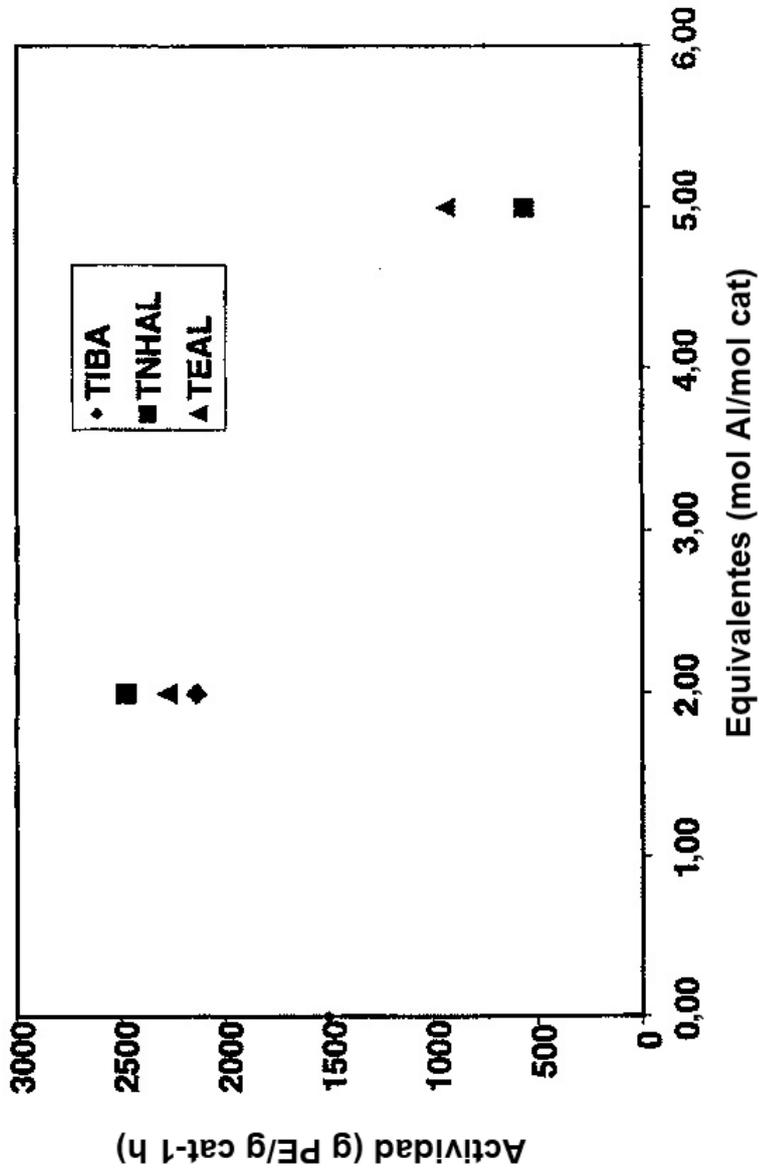


FIG. 29

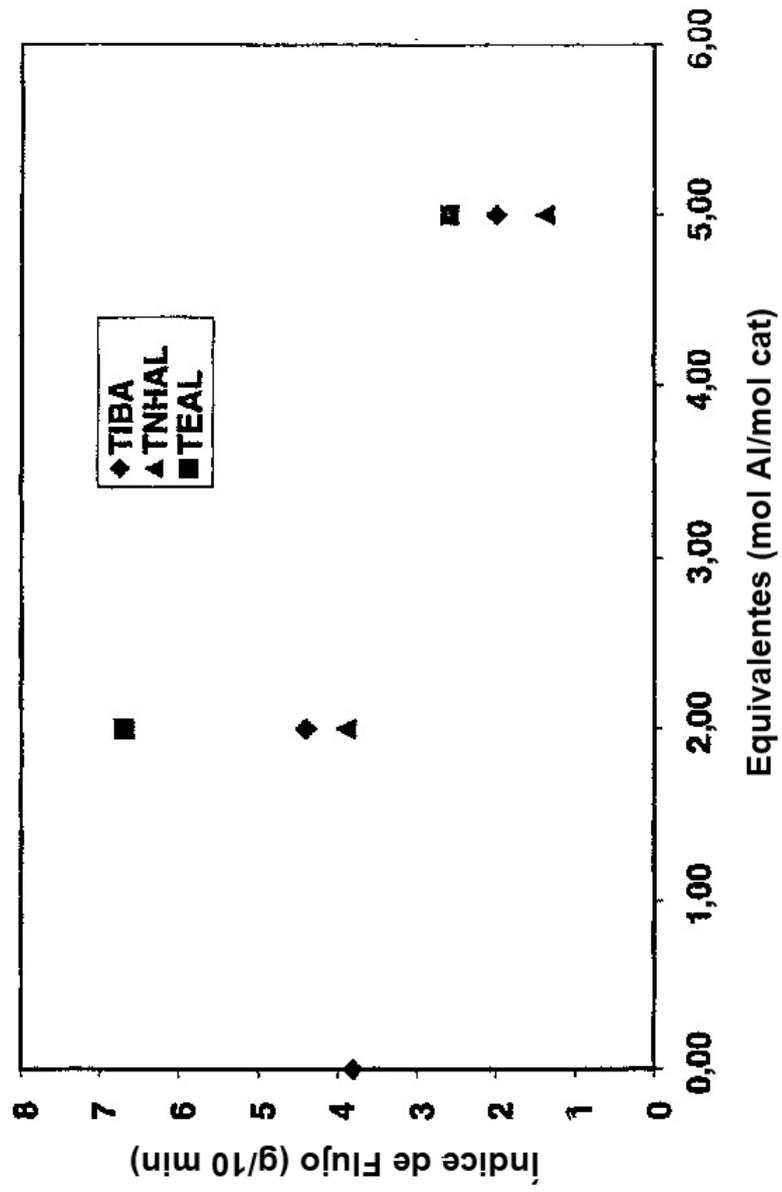


FIG. 30

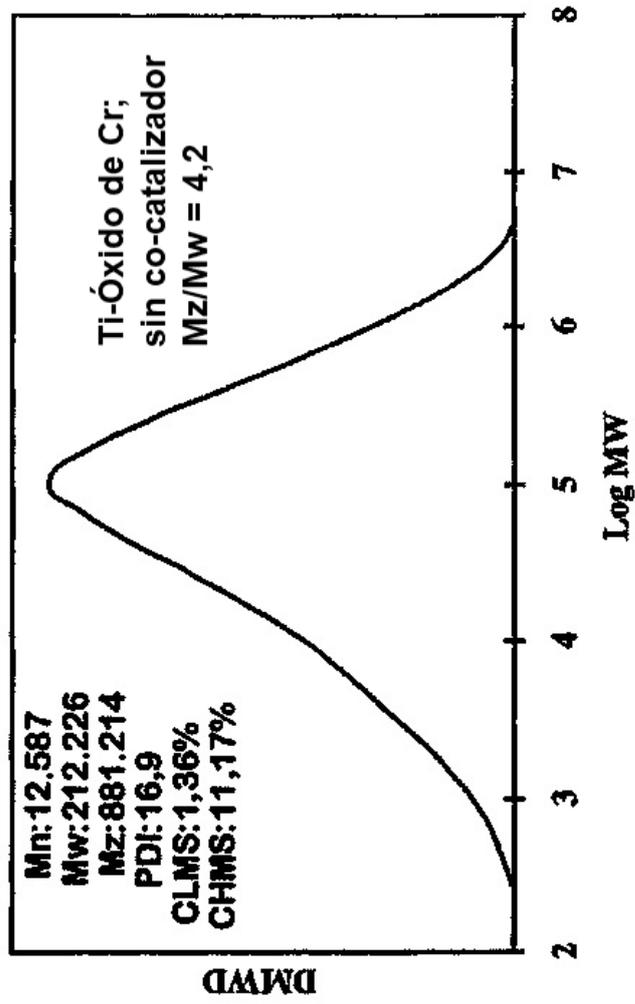


FIG. 31

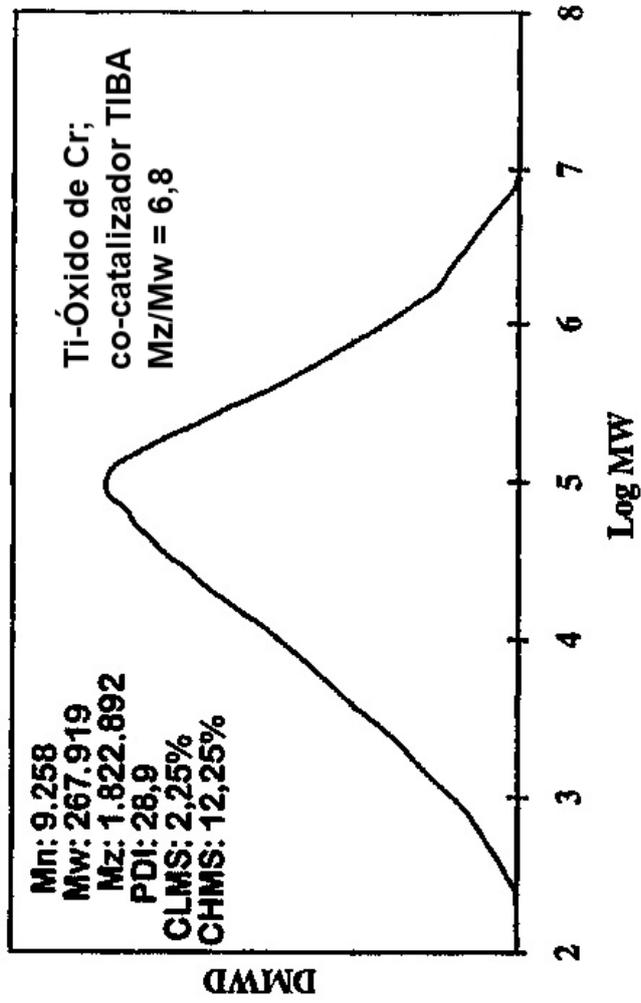


FIG. 32

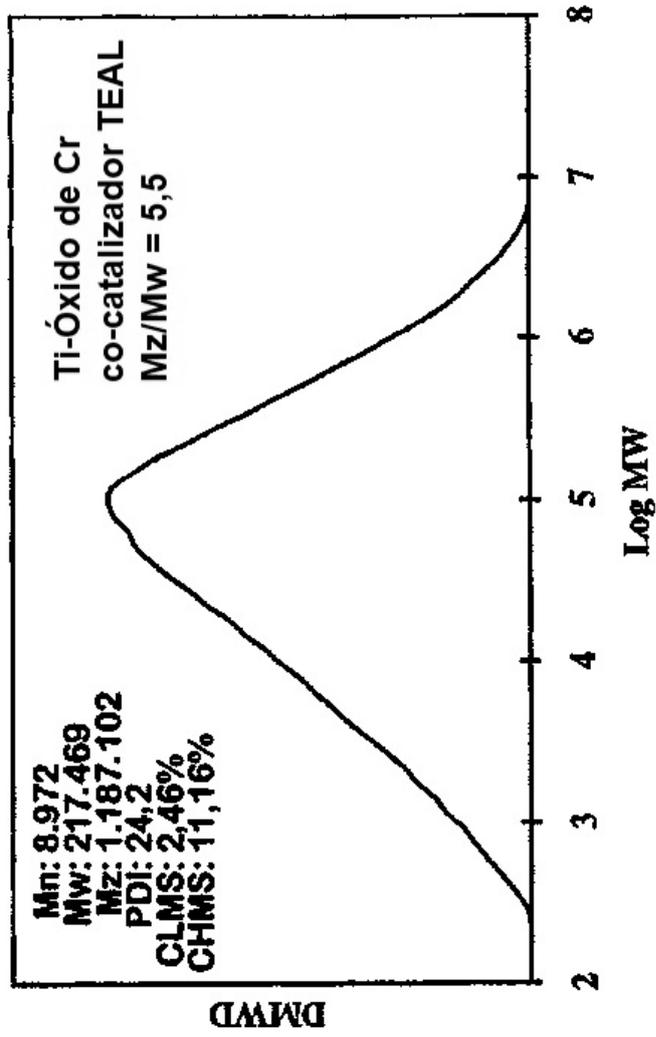


FIG. 33

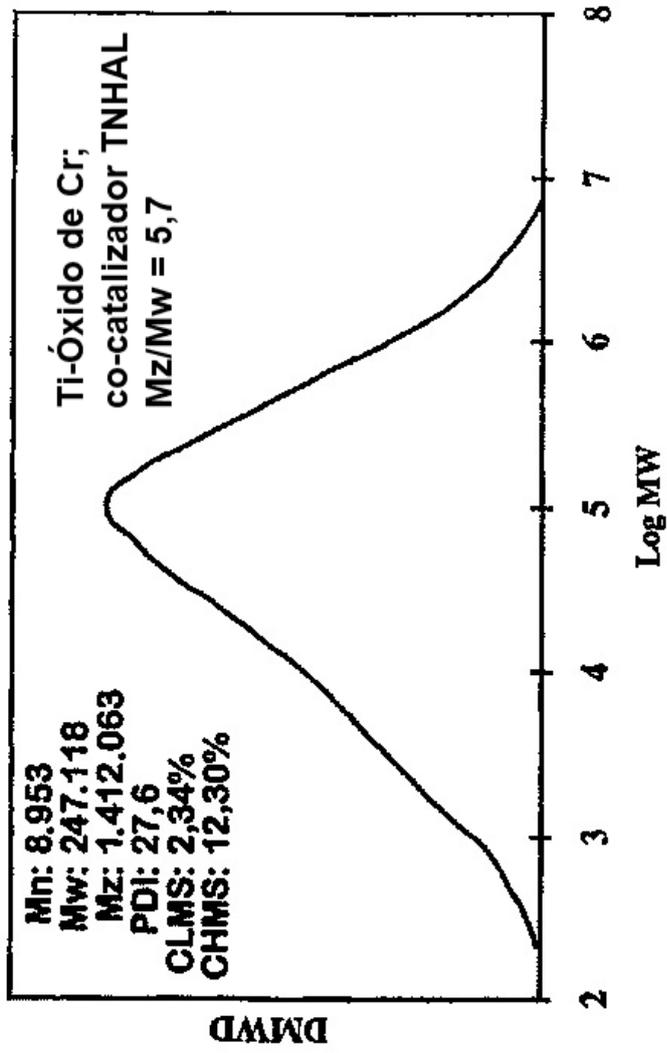


FIG. 34

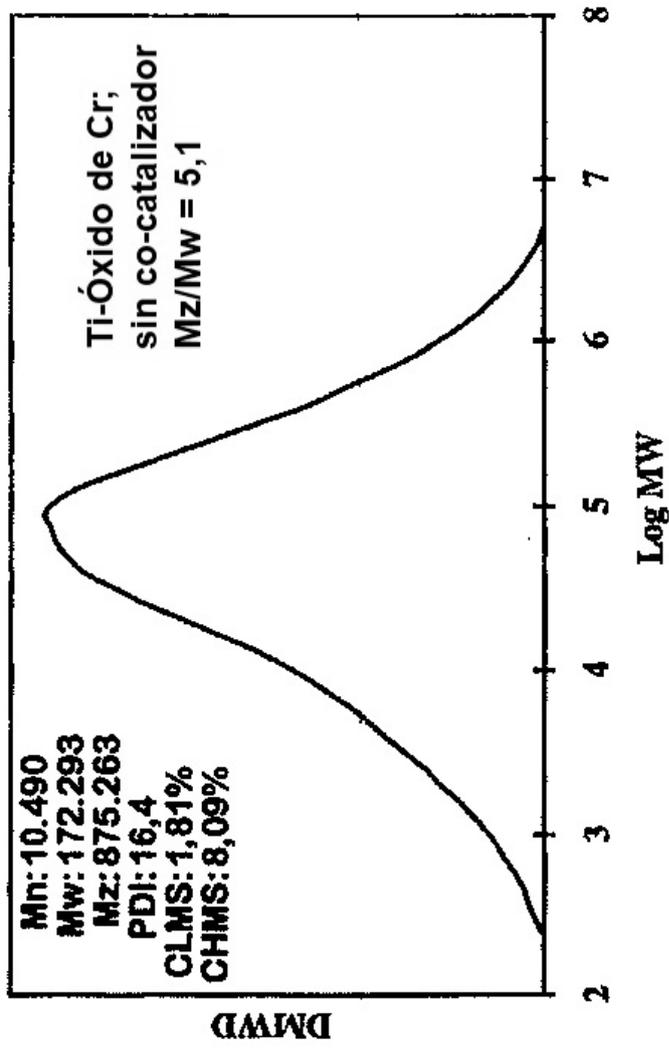


FIG. 35

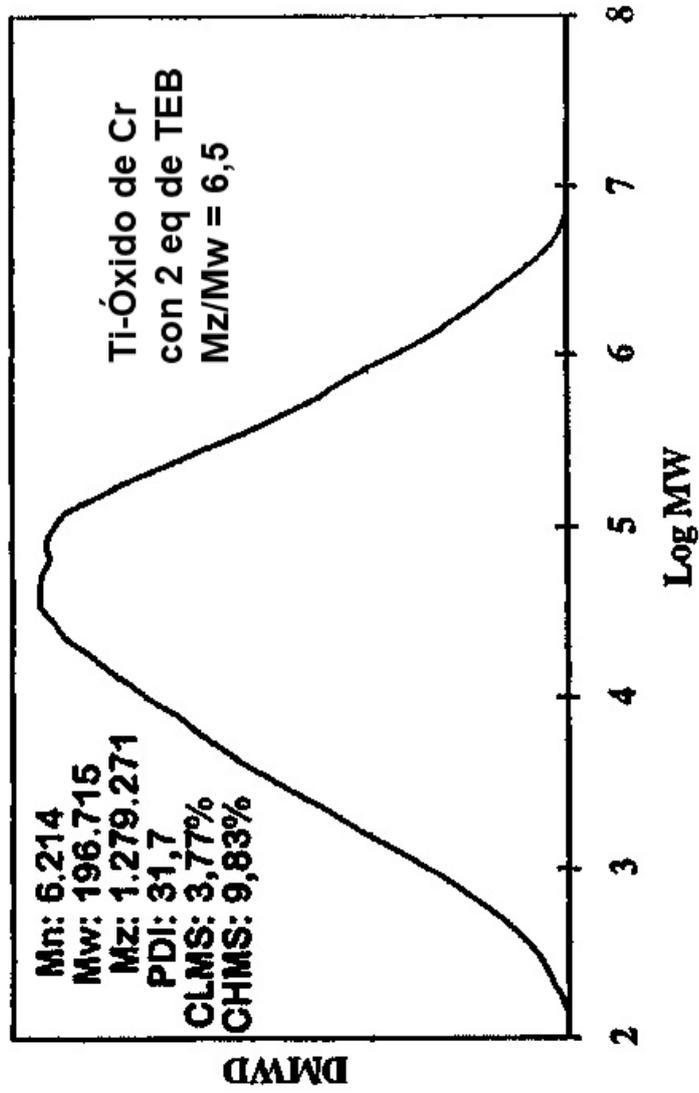


FIG. 36