

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 679 018**

51 Int. Cl.:

**B01J 6/00** (2006.01)

**B01J 8/36** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.06.2010 PCT/US2010/039482**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.12.2010 WO10151537**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.06.2010 E 10731871 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.04.2018 EP 2445627**

54 Título: **Preparación continua de óxidos sólidos químicamente tratados y calcinados**

30 Prioridad:

**23.06.2009 US 489613**

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

**21.08.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 679 018 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**

Preparación continua de óxidos sólidos químicamente tratados y calcinados

5 Esta solicitud se presenta el 22 de junio de 2010, como una solicitud de patente internacional PCT en nombre de Chevron Phillips Chemical Company LP, una compañía nacional de EE. UU., solicitando la designación de todos los países excepto EE. UU. y Elizabeth A. Benham y Max P. McDaniel, ambos ciudadanos de EE. UU., solicitantes de la designación de EE. UU., solamente y reivindica prioridad para la solicitud de patente de utilidad de EE. UU., número de serie 12/489.613, presenta el 23 de junio de 2009.

**Antecedentes de la invención**

10 La presente invención se refiere, en general, a un recipiente de calcinación continua y a métodos para preparar de manera continua óxidos sólidos químicamente tratados y calcinados. Dichos óxidos sólidos químicamente tratados y calcinados pueden usarse en composiciones catalíticas para la polimerización de olefinas.

15 Con frecuencia se requiere una etapa de calcinación previa a la utilización de un óxido sólido químicamente tratado en una composición catalítica y, con posterioridad, en un procedimiento de polimerización para producir polímeros con base olefínica. La calcinación puede llevarse a cabo en un procedimiento discontinuo, que requiere típicamente un gran recipiente que debe ciclarse desde temperatura ambiente a temperaturas de hasta 700 °C, y superiores, para cada lote. Adicionalmente, el procedimiento discontinuo requiere un largo periodo de tiempo para calentar el recipiente y su contenido a la temperatura de calcinación deseada y, después, dejar enfriar a temperatura ambiente. Por lo tanto, existe la necesidad de un recipiente de calcinación para un método para preparar óxidos sólidos químicamente tratados y calcinados que sea más eficaz en cuanto a tiempo, energía y coste. De acuerdo con esto, es a estos fines a que se dirige la presente invención.

**Sumario de la invención**

Se describen un recipiente de calcinación continua y un sistema de preparación de catalizador que incluye el recipiente de calcinación, en un aspecto de la presente invención. El recipiente de calcinación continua comprende:

- (a) un recipiente de lecho fluidizado sustancialmente horizontal;
- 25 (b) una entrada de material en forma de partículas capaz de introducir material en forma de partículas de entrada en el recipiente de lecho fluidizado;
- (c) una entrada de gas de fluidización capaz de introducir un gas de fluidización en el recipiente de lecho fluidizado;
- (d) un paso de gas de fluidización capaz de dirigir el gas de fluidización desde la entrada de gas de fluidización al recipiente de lecho fluidizado para fluidizar el material en forma de partículas de entrada;
- 30 (e) una zona de calentamiento en el recipiente de lecho fluidizado, en donde la zona de calentamiento en el recipiente de lecho fluidizado comprende una primera zona de calentamiento y una segunda zona de calentamiento, en donde el gas de fluidización en la primera zona de calentamiento comprende aire, nitrógeno, argón, hidrógeno, oxígeno, monóxido de carbono, agua o cualquier combinación de los mismos y el gas de fluidización en la segunda zona de calentamiento comprende helio, neón, argón, nitrógeno o cualquier combinación de los mismos;
- 35 (f) una salida capaz de retirar material en forma de partículas de salida del recipiente del lecho fluidizado, en donde el material en forma de partículas de salida comprende un óxido sólido químicamente tratado y calcinado y
- (g) un sistema de enfriamiento aguas abajo de la salida del recipiente de lecho fluidizado.

La presente invención también proporciona un procedimiento para preparar de manera continua un óxido sólido químicamente tratado y calcinado. Dicho procedimiento comprende:

- 40 (a) (i) introducir un óxido sólido en un recipiente de calcinación continua que comprende un recipiente de lecho fluidizado, en donde el recipiente de lecho fluidizado comprende una zona de calentamiento en el recipiente de lecho fluidizado, en donde la zona de calentamiento en el recipiente de lecho fluidizado comprende una primera zona de calentamiento y una segunda zona de calentamiento y

45 poner en contacto el óxido sólido con un compuesto y un gas de fluidización a una temperatura de calcinación durante un tiempo de residencia promedio en una primera zona de calentamiento para producir el óxido sólido químicamente tratado y calcinado, en donde el gas de fluidización en la primera zona de calentamiento comprende aire, nitrógeno, argón, hidrógeno, oxígeno, monóxido de carbono, agua o cualquier combinación de los mismos

o

- 50 (ii) introducir un óxido sólido químicamente tratado en un recipiente de calcinación continua que comprende un recipiente de lecho fluidizado, en donde el recipiente de lecho fluidizado comprende una zona de calentamiento en el

recipiente de lecho fluidizado, en donde la zona de calentamiento en el recipiente de lecho fluidizado comprende una primera zona de calentamiento y una segunda zona de calentamiento y

5 poner en contacto el óxido sólido químicamente tratado con un gas de fluidización a una temperatura de calcinación durante un tiempo de residencia promedio en una primera zona de calentamiento para producir el óxido sólido químicamente tratado y calcinado, en donde el gas de fluidización en la primera zona de calentamiento comprende aire, nitrógeno, argón, hidrógeno, oxígeno, monóxido de carbono, agua o cualquier combinación de los mismos;

10 (b) poner en contacto el óxido sólido químicamente tratado y calcinado con un gas de fluidización en la segunda zona de calentamiento del recipiente de calcinación continua, en donde el gas de fluidización en la segunda zona de calentamiento del recipiente de calcinación continua comprende helio, neón, argón, nitrógeno o cualquier combinación de los mismos y

(c) descargar el óxido sólido químicamente tratado y calcinado del recipiente de lecho fluidizado y enfriar el óxido sólido químicamente tratado y calcinado en presencia de un agente inerte en un sistema de refrigeración aguas abajo de la salida del recipiente de lecho fluidizado.

15 Los óxidos sólidos químicamente tratados y calcinados producidos mediante este procedimiento pueden usarse en composiciones catalíticas para la polimerización de olefinas, dando como resultado homopolímeros, copolímeros y similares, que pueden usarse para producir varios artículos de fabricación.

### Breve descripción de las figuras

Los siguientes dibujos ilustran sólo aspectos particulares representativos de la invención y no se destinan a limitar el alcance de la invención.

20 La **figura 1** muestra una vista en sección transversal parcial de un recipiente de calcinación continua y un sistema de refrigeración.

La **figura 2** muestra un recipiente de calcinación continua de múltiples cámaras.

### Definiciones y abreviaturas

25 Para definir más claramente los términos usados en la presente memoria, se proporcionan las siguientes definiciones. En el grado en que cualquier definición o uso proporcionado por cualquier documento incorporado en la presente memoria como referencia entre en conflicto con la definición o el uso proporcionados en la presente memoria, gobierna la definición o el uso proporcionados en la presente memoria.

30 El término "polímero" se usa en la presente memoria de manera genérica para incluir homopolímeros, copolímeros, terpolímeros, olefínicos, etcétera. Un copolímero procede de un monómero olefínico y un comonómero olefínico, mientras que un terpolímero procede de un monómero olefínico y dos comonómeros olefínicos. De acuerdo con esto, "polímero" incluye copolímeros, terpolímeros, etcétera, procedentes de cualquier monómero y comonómero(s), olefínicos, descritos en la presente memoria. De manera similar, un polímero etilénico incluiría homopolímeros etilénicos, copolímeros etilénicos, terpolímeros etilénicos y similares. Como ejemplo, un copolímero olefínico, tal como un copolímero etilénico, puede proceder de etileno y un comonómero, tal como 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno. Si el monómero y el comonómero fueran etileno y 1-hexeno, respectivamente, el polímero resultante se clasificaría como copolímero de etileno/1-hexeno.

40 De manera similar, el alcance del término "polimerización" incluye homopolimerización, copolimerización, terpolimerización, etcétera. Por lo tanto, un procedimiento de copolimerización implicaría poner en contacto un monómero olefínico (por ejemplo, etileno) y un comonómero olefínico (por ejemplo, 1-hexeno) para producir un copolímero.

45 El término "cocatalizador" se usa en general en la presente memoria para referirse a compuestos de organoaluminio que puedan constituir un componente de una composición catalítica. Adicionalmente, "cocatalizador" también se refiere a otros componentes opcionales de una composición catalítica incluyendo, pero no limitándose a, aluminóxanos, compuestos de organoboro u organoborato y compuestos iónicos ionizantes, como se describe en la presente memoria. El término "cocatalizador" se usa sin tener en cuenta la función real del compuesto o cualquier mecanismo químico por el cual pueda operar el compuesto. En un aspecto de esta invención, el término "cocatalizador" se usa para distinguir el componente de la composición catalítica del componente de metaloceno.

50 El término "compuesto de fluoroorganoboro" se usa en la presente memoria con su significado ordinario para referirse a compuestos neutros de la forma  $BY_3$ . El término "compuesto de fluoroorganoborato" también tiene su significado normal para referirse a las sales monoaniónicas de un compuesto de fluoroorganoboro de la forma  $[cación]+[BY_4]$ , donde Y representa un grupo orgánico fluorado. Los materiales de estos tipos son referidos en general y se refieren colectivamente como "compuestos de organoboro u organoborato".

El término "producto de contacto" se usa en la presente memoria para describir composiciones en donde los componentes se ponen en contacto entre sí en cualquier orden, de cualquier manera y durante cualquier extensión

de tiempo. Por ejemplo, los componentes pueden ponerse en contacto por combinación o mezcla. Además, la puesta en contacto de cualquier componente puede tener lugar en presencia o ausencia de cualquier otro componente de las composiciones descritas en la presente memoria. La combinación de materiales o componentes adicionales puede realizarse por cualquier método adecuado. Además, el término "producto de contacto" incluye mezclas, mezcolanzas, disoluciones, suspensiones, productos de reacción y similares o sus combinaciones. Aunque "producto de contacto" puede incluir productos de reacción, no se requiere que reaccionen los respectivos componentes entre sí. De manera similar, el término "puesta en contacto" se usa en la presente memoria para referirse a materiales que pueden combinarse, mezclarse, suspenderse, disolverse, reaccionar o de otro modo ponerse en contacto de alguna otra manera. En el contexto de la fluidización, por ejemplo, la "puesta en contacto" de dos o más componentes también puede comprender los procedimientos de fluidizar, suspender, transportar, arrastrar o purgar y similares.

El término mezcla de "puesta en contacto previa" se usa en la presente memoria para describir una primera mezcla de componentes catalíticos que se ponen en contacto durante un primer periodo de tiempo previo a que se use la primera mezcla para formar una mezcla "puesta en contacto posteriormente" o segunda mezcla de componentes catalíticos que se ponen en contacto durante un segundo periodo de tiempo. Con frecuencia, la mezcla puesta en contacto previamente describe una mezcla de compuesto (o compuestos) de metaloceno o de metal de transición, monómero (o monómeros) olefínicos y compuesto (o compuestos) de organoaluminio, antes de que esta mezcla se ponga en contacto con un óxido u óxidos sólidos químicamente tratados y calcinados y compuesto o compuestos de organoaluminio adicionales opcionales. Así, puestos en contacto previamente describe componentes que se usan para ponerse en contacto entre sí, pero previamente a la puesta en contacto de los componentes en la segunda mezcla puesta en contacto posteriormente. De acuerdo con esto, esta invención puede distinguir ocasionalmente entre un componente usado para preparar la mezcla puesta en contacto previamente y el componente después de que se haya preparado la mezcla. Por ejemplo, según esta descripción, es posible que un compuesto de organoaluminio puesto en contacto previamente, una vez que se pone en contacto con un metaloceno y un monómero olefínico, haya reaccionado para formar al menos un compuesto químico, formulación, o estructura diferente del compuesto de organoaluminio distinto usado para preparar la mezcla puesta en contacto previamente. En este caso, el compuesto o componente de organoaluminio puesto en contacto previamente se describe como que comprende un compuesto de organoaluminio que se usó para preparar la mezcla puesta en contacto previamente.

Alternativamente, la mezcla puesta en contacto previamente puede describir una mezcla de compuesto o compuestos de metaloceno o de metal de transición y compuesto o compuestos de organoaluminio, antes de que esta mezcla se ponga en contacto con el óxido u óxidos sólidos químicamente tratados y calcinados. Esta mezcla puesta en contacto previamente puede describir una mezcla de compuesto o compuestos de metaloceno, monómero o monómeros olefínicos y óxido u óxidos sólidos químicamente tratados y calcinados, antes de que esta mezcla se ponga en contacto con un compuesto o compuestos cocatalizadores de organoaluminio.

De manera similar, el término mezcla de "puesta en contacto posterior" se usa en la presente memoria para describir una segunda mezcla de componentes catalíticos que se ponen en contacto durante un segundo periodo de tiempo y un constituyente del que es la mezcla "puesta en contacto previamente" o primera mezcla de componentes catalíticos que se pusieron en contacto durante un primer periodo de tiempo. Típicamente, el término mezcla "puesta en contacto posteriormente" se usa en la presente memoria para describir la mezcla de compuesto o compuestos de metaloceno o de metal de transición, monómero o monómeros olefínicos, compuesto o compuestos de organoaluminio y óxido u óxidos sólidos químicamente tratados y calcinados formados a partir de la puesta en contacto de la mezcla puesta en contacto previamente de una porción de estos componentes con cualquier componente adicional añadido para constituir la mezcla puesta en contacto posteriormente. Por ejemplo, el componente adicional añadido para constituir la mezcla puesta en contacto posteriormente puede ser un óxido sólido químicamente tratado y calcinado y opcionalmente puede incluir un compuesto de organoaluminio que sea el mismo que, o diferente de, el compuesto de organoaluminio usado para preparar la mezcla puesta en contacto previamente, como se describe en la presente memoria. De acuerdo con esto, esta invención puede distinguir ocasionalmente también entre un componente usado para preparar la mezcla puesta en contacto posteriormente y el componente después de que se haya preparado la mezcla.

El término "metaloceno", como se usa en la presente memoria, describe un compuesto que comprende al menos uno resto de tipo  $\eta^3$  a  $\eta^5$ -cicloalcadienilo, en donde los restos  $\eta^3$  a  $\eta^5$ -cicloalcadienilo incluyen ligandos de ciclopentadienilo, ligandos de indenilo, ligandos de fluorenilo y similares, incluyendo derivados parcialmente saturados o sustituidos o análogos de cualquiera de estos. Posibles sustituyentes en estos ligandos incluyen hidrógeno, por lo tanto, la descripción "derivados sustituidos de los mismos" en esta invención comprende ligandos parcialmente saturados tales como tetrahidroindenilo, tetrahidrofluorenilo, octahidrofluorenilo, indenilo parcialmente saturado, fluorenilo parcialmente saturado, indenilo parcialmente saturado sustituido, fluorenilo parcialmente saturado sustituido y similares. En algunos contextos, el compuesto de metaloceno se refiere simplemente como el "catalizador", del mismo modo, el término "cocatalizador" se usa en la presente memoria para referirse a, por ejemplo, un compuesto de organoaluminio o un compuesto de aluminóxano. Metaloceno también se usa en la presente memoria para que incluya monociclopentadienilo o compuestos semisándwich, así como compuestos que contienen al menos un anillo de ciclodienilo y compuestos que contienen ligandos de boratabenceno. Además, también se usa metaloceno en la presente memoria para que incluya compuestos de metaloceno dinucleares, es

decir, compuestos que comprenden dos restos de metaloceno ligados por un grupo de conexión, tal como un grupo alqueno que resulta de una reacción de metatesis de olefinas o una versión saturada que resulta de hidrogenación o derivatización.

5 Los términos "composición catalítica", "mezcla catalítica", "sistema catalítico" y similares, no dependen del producto real que resulta de la puesta en contacto o de la reacción de los componentes de la mezcla, la naturaleza del sitio catalítico activo o el destino del cocatalizador, el compuesto de metaloceno o de metal de transición, cualquier monómero olefínico usado para preparar una mezcla de puesta en contacto previa o el óxido sólido químicamente tratado y calcinado después de combinar estos componentes. Por lo tanto, los términos "composición catalítica", "mezcla catalítica", "sistema catalítico" y similares, pueden incluir tanto composiciones heterogéneas como composiciones homogéneas.

10 En esta descripción, los términos "óxido sólido", "óxido sólido químicamente tratado" y "óxido sólido químicamente tratado y calcinado", se usan como sigue. Un "óxido sólido" se refiere a un óxido inorgánico que comprende oxígeno y al menos un elemento seleccionado de Al, B, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, La, Mn, Mo, Ni, Sb, Si, Sn, Sr, Th, Ti, V, W, P, Y, Zn y Zr. Como ejemplo, los óxidos sólidos ilustrativos incluyen: sílice, alúmina, sílice-alúmina, aluminofosfato, titania, sílice-titania, circonia, sílice-circonia, magnesia, boria, sílice-boria, alúmina-boria, óxido de cinc, aluminato de cinc y similares. El óxido sólido puede ser calcinado o no calcinado. Cuando se usa el término "óxido sólido químicamente tratado", se refiere a un óxido sólido que ha sido tratado con un componente que retira electrones, típicamente un anión, pero no calcinado. Ejemplos de aniones que retiran electrones incluyen, pero no se limitan a, sulfato, bisulfato, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fluorosulfato, fluoroborato, fosfato, fluorofosfato, trifluoroacetato, triflato, fluorocirconato, fluorotitanato y similares, incluyendo mezclas o sus combinaciones. Cuando se ha calcinado el "óxido sólido químicamente tratado", se refiere como un "óxido sólido químicamente tratado y calcinado". De acuerdo con esto, los ejemplos no limitantes de óxidos sólidos químicamente tratados y calcinados incluyen: sílice, alúmina, sílice-alúmina, sílice-circonia, sílice-titania, aluminato de cinc, alúmina-boria, sulfatadas o halogenadas, y similares. Por ejemplo, alúmina fluorada, alúmina clorada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina clorada y sílice-alúmina sulfatada son óxidos sólidos químicamente tratados y calcinados ilustrativos. Los óxidos sólidos, óxidos sólidos químicamente tratados y óxidos sólidos químicamente tratados y calcinados se analizan con mayor detalle a continuación.

15 Los términos "un", "una" y "el/la" incluyen las alternativas plurales, por ejemplo, al menos una, a menos que se especifique de otro modo. Por ejemplo, la descripción de "un material en forma de partículas", "un óxido sólido" o "un compuesto de metaloceno" incluye una mezcla o combinación de más de uno, o una pluralidad, de material en forma de partículas, óxido sólido o compuesto de metaloceno, respectivamente. De manera similar, la descripción de "una entrada", "una zona de calentamiento" o "un separador" incluye una o más de una entrada, zona de calentamiento o separador, respectivamente.

20 Aunque se puede usar cualquier método, dispositivo, sistema y material similar o equivalente a los descritos en la presente memoria, en la práctica o el ensayo de la invención, los métodos, dispositivos, sistemas y materiales, típicos, se describen en la presente memoria. Adicionalmente, si bien se describen métodos, dispositivos, sistemas y composiciones en términos de "que comprenden" varios componentes o varias etapas, los métodos, dispositivos, sistemas y composiciones también pueden "consistir esencialmente en" o "consistir en" los diversos componentes o las diversas etapas. Por ejemplo, una composición catalítica de la presente invención puede comprender, o alternativamente, puede consistir esencialmente en, un producto de contacto de (i) un compuesto de metaloceno o de metal de transición; (ii) un compuesto de organoaluminio y (iii) un óxido sólido químicamente tratado y calcinado preparado según esta descripción.

25 Todas las publicaciones y patentes mencionadas en la presente memoria se incorporan en la presente memoria como referencia para el fin de describir y divulgar, por ejemplo, las construcciones y metodologías que se describen en las publicaciones, que podían usarse en relación con la invención descrita en el momento presente. Las publicaciones discutidas por todo el texto se proporcionan solamente para su descripción previa a la fecha de presentación de la presente solicitud. Nada en la presente memoria se tiene que interpretar como una admisión de que los autores no están autorizados para prefechar dicha descripción en virtud de la invención previa.

30 Para cualquier compuesto particular descrito en la presente memoria, cualquier estructura presentada también incluye todos los isómeros, regioisómeros y estereoisómeros conformacionales que puedan surgir de una serie particular de sustituyentes. La estructura también incluye todos los enantiómeros, diastereoisómeros y otros isómeros ópticos en las formas de enantiómeros o formas racémicas, así como mezclas de estereoisómeros, como reconocería un experto.

35 Los solicitantes describen varios tipos de rangos en la presente invención. Estos incluyen, pero no se limitan a, un intervalo de número de átomos, un intervalo de relaciones en peso, un intervalo de relaciones molares, un intervalo de temperaturas, un intervalo de tiempos, un rango de superficies, un intervalo de volúmenes de poro, un intervalo de tamaños de partícula, etc. Cuando los solicitantes describen o reivindican un intervalo de cualquier tipo, la intención de los solicitantes es describir o reivindicar de manera individual cada posible número que pueda incluir dicho intervalo razonablemente, incluyendo los extremos del intervalo, así como cualquier subintervalo y combinaciones de subintervalos incluidos en la presente memoria. Por ejemplo, mediante una descripción de que la

- temperatura de calcinación está dentro de un intervalo de aproximadamente 300°C a aproximadamente 1.000°C. Los solicitantes desean enumerar que la temperatura puede seleccionarse desde aproximadamente 1.000°C, aproximadamente 325°C, aproximadamente 350°C, aproximadamente 375°C, aproximadamente 400°C, aproximadamente 425°C, aproximadamente 450°C, aproximadamente 475°C, aproximadamente 500°C, aproximadamente 525°C, aproximadamente 550°C, aproximadamente 575°C, aproximadamente 600°C, aproximadamente 625°C, aproximadamente 650°C, aproximadamente 675°C, aproximadamente 700°C, aproximadamente 725°C, aproximadamente 750°C, aproximadamente 775°C, aproximadamente 800°C, aproximadamente 825°C, aproximadamente 850°C, aproximadamente 875°C, aproximadamente 900°C, aproximadamente 925°C, aproximadamente 950°C, aproximadamente 975°C y aproximadamente 1.000°C.
- Adicionalmente, la temperatura de calcinación puede estar dentro de cualquier intervalo desde aproximadamente 300°C a aproximadamente 1.000°C (por ejemplo, la temperatura de calcinación está en un intervalo de aproximadamente 500°C a aproximadamente 700°C) y esto también incluye cualquier combinación de subintervalos entre aproximadamente 300°C y aproximadamente 1.000°C. Asimismo, todos los demás intervalos descritos en la presente memoria deberían interpretarse de una manera similar a este ejemplo.
- Los solicitantes se reservan el derecho de disponer fuera o excluir cualquier miembro individual de dicho grupo, incluyendo cualquier subintervalo o combinaciones de subintervalos en el grupo, que puedan ser reivindicados según un intervalo o de cualquier manera similar, si por cualquier razón los solicitantes eligen reivindicar menos de la medida completa de la descripción, por ejemplo, para explicar una referencia que los solicitantes puedan ignorar en el momento de la presentación de la solicitud. Además, los solicitantes se reservan el derecho de disponer fuera o excluir cualquier sustituyente individual, análogos, compuestos, ligandos, estructuras o grupos de los mismos o cualquier miembro de un grupo reivindicado, si por cualquier razón los solicitantes eligen reivindicar menos de la medida completa de la descripción, por ejemplo, para explicar una referencia que los solicitantes puedan ignorar en el momento de la presentación de la solicitud.

#### Descripción detallada de la invención

- La siguiente descripción se refiere a los dibujos adjuntos. Siempre que sea posible, se usan los mismos números de referencia en los dibujos y en la siguiente descripción para referirse a los mismos elementos o similares. Si bien pueden describirse varios aspectos de la invención, son posibles modificaciones, adaptaciones y otras implementaciones. Por ejemplo, pueden hacerse sustituciones, adiciones o modificaciones a los elementos ilustrados en los dibujos y los métodos descritos en la presente memoria pueden modificarse por sustitución, reordenación o adición de fases a los métodos descritos. De acuerdo con esto, la siguiente descripción no limita la invención.

#### Recipiente de calcinación continua

Un recipiente de calcinación continua según la presente invención comprende:

- (a) un recipiente de lecho fluidizado sustancialmente horizontal;
- (b) una entrada de material en forma de partículas capaz de introducir material en forma de partículas de entrada en el recipiente de lecho fluidizado;
- (c) una entrada de gas de fluidización capaz de introducir un gas de fluidización en el recipiente de lecho fluidizado;
- (d) un paso de gas de fluidización capaz de dirigir el gas de fluidización desde la entrada de gas de fluidización al recipiente de lecho fluidizado para fluidizar el material en forma de partículas de entrada;
- (e) una zona de calentamiento en el recipiente de lecho fluidizado, en donde la zona de calentamiento en el recipiente de lecho fluidizado comprende una primera zona de calentamiento y una segunda zona de calentamiento, en donde: el gas de fluidización en la primera zona de calentamiento comprende: aire, nitrógeno, argón, hidrógeno, oxígeno, monóxido de carbono, agua o cualquier combinación de los mismos y el gas de fluidización en la segunda zona de calentamiento comprende: helio, neón, argón, nitrógeno o cualquier combinación de los mismos;
- (f) una salida capaz de retirar material en forma de partículas de salida del recipiente de lecho fluidizado, en donde el material en forma de partículas de salida comprende un óxido sólido químicamente tratado y calcinado y
- (g) un sistema de enfriamiento aguas abajo de la salida del recipiente de lecho fluidizado.

El recipiente de calcinación continua puede usarse, por ejemplo, como un recipiente para secar material en forma de partículas (tales como óxidos sólidos), calcinar material en forma de partículas (tales como óxidos sólidos u óxidos sólidos químicamente tratados), óxidos sólidos químicamente tratados y/o producir óxidos sólidos químicamente tratados y calcinados.

Se ilustra un recipiente de calcinación continua, representativo, en la **figura 1**. El recipiente 5 de calcinación continua puede comprender un recipiente 10 de lecho fluidizado, sustancialmente horizontal, que permite la fluidización del material 160 en forma de partículas a fin de que el material 160 en forma de partículas se comporte "tipo fluido" y

pueda transportarse por el recipiente sin medios mecánicos. El recipiente 10 de lecho fluidizado se describe como "sustancialmente horizontal", que significa que la pendiente de la horizontal del recipiente, la pendiente de una zona a otra zona, o la pendiente de la pluralidad de zonas, es menor que aproximadamente 15 grados de la horizontal, hacia arriba o hacia abajo. Por ejemplo, la pendiente puede ser menor que aproximadamente 10 grados o, alternativamente, menor que aproximadamente 5 grados de la horizontal. El recipiente 5 de calcinación continua puede diseñarse para que tenga cualquier orientación adecuada y no esté limitado por las disposiciones físicas o las orientaciones del recipiente y las zonas, incluyendo el tamaño y la forma de las diversas estructuras que comprenden el recipiente y las zonas o cualquiera de las aperturas que comprendan cualquiera de las estructuras del recipiente 5 de calcinación continua. El recipiente 10 de lecho fluidizado puede comprender una placa 65 distribuidora de gases; una entrada 60 de material en forma de partículas; al menos una salida 62, 64; una pluralidad de zonas 15, 20, 35 de calentamiento; al menos una pared 16, 17 divisora de zonas; una pluralidad de deflectores 66-77 y un medio para controlar de manera independiente la temperatura de cada zona de calentamiento. El recipiente 5 de calcinación continua puede tener una salida 167 final.

La placa 65 distribuidora de gases es un ejemplo de una entrada de gas de fluidización capaz de introducir un gas de fluidización en el recipiente 10 de lecho fluidizado. La entrada de gases de fluidización para introducir un gas de fluidización puede tener cualquier diseño capaz de producir una distribución uniforme y eficaz del gas 162 de fluidización por todo el recipiente 10 de lecho fluidizado. Los ejemplos adecuados de entradas de gases de fluidización capaces de introducir un gas de fluidización pueden incluir, pero no limitarse a, placas distribuidoras, boquillas, agujeros, tamicos, cabezales dispensadores y similares o sus combinaciones. Por ejemplo, la entrada de gas de fluidización puede incluir una pluralidad de agujeros de pequeño diámetro taladrados por el fondo del recipiente 10, un tamiz metálico, una malla de tamizado, un metal sinterizado poroso, un material cerámico sinterizado poroso o una pluralidad de cabezales dispensadores de tapa roscada, siempre que esos materiales permitan el paso del gas 162 de fluidización por el recipiente 10 para fluidización del material en forma de partículas.

La placa 65 distribuidora de gases mantiene las condiciones de fluidización por todo el recipiente 10 a fin de que el material en forma de partículas sea transportado entre las diversas zonas y fases. La entrada 60 de material en forma de partículas puede usarse para introducir el material 160 en forma de partículas en el recipiente 10. En un aspecto, la placa 65 distribuidora de gases puede instalarse en el recipiente 10 a fin de que la placa distribuidora de gases se incline para ayudar en el movimiento del material 160 en forma de partículas por las zonas y las fases, aunque esto no es un requerimiento. Extendiéndose de manera ascendente desde la placa distribuidora de gases hay un paso de gases de fluidización, que puede dirigir el gas de fluidización de la entrada de gas de fluidización al recipiente de lecho fluidizado para fluidizar material en forma de partículas dispuesto por encima de la placa distribuidora de gases y por todo el recipiente de lecho fluidizado.

Al menos una pared 16, 17 divisora de zonas puede dividir el recipiente 10 en una pluralidad de zonas 15, 20, 35, de calentamiento. Las paredes 16, 17 divisoras de zonas sellan sustancialmente una zona particular de la zona adyacente. Las paredes que dividen las zonas se extienden sustancialmente perpendiculares a, por encima de, y por debajo de, la placa 65 distribuidora de gases. Al menos una de las paredes 16, 17 divisoras de zonas puede contener una apertura de la pared que divide la zona, que permita que el material en forma de partículas se introduzca en una zona próxima aguas abajo. En algunos aspectos, una zona de calentamiento puede no requerir un deflector, mientras en otros aspectos, cada zona de calentamiento puede contener uno o más deflectores 66-77. Los deflectores definen las fases 45-59 en una zona de calentamiento y, con frecuencia, hay al menos dos fases en una zona de calentamiento. Típicamente, cada zona de calentamiento comprende un límite inferior que comprende al menos una porción de la placa distribuidora de gases. El recipiente 10 puede comprender cualquier número adecuado de fases, tal como de aproximadamente 2 fases a aproximadamente 75 fases; alternativamente, de aproximadamente 4 fases a aproximadamente 50 fases; alternativamente, de aproximadamente 10 fases a aproximadamente 20 fases o alternativamente, aproximadamente 12 a aproximadamente 15 fases. En un aspecto, el material 160 en forma de partículas se desplaza por todas las fases 45-59 contenidas en el recipiente 10 previamente a ser descargado del recipiente. El tiempo de residencia puede variar entre las diversas zonas 15, 20, 35 de calentamiento. En algunos aspectos, el tiempo de residencia disminuye desde la tercera zona 35 de calentamiento a la segunda zona 20 de calentamiento a la primera zona 15 de calentamiento. Cuando el tiempo de residencia aumenta desde la primera zona 15 de calentamiento a la segunda zona 20 de calentamiento a la tercera zona 35 de calentamiento, el material en forma de partículas puede ser sometido a temperaturas progresivamente mayores a medida que es transportado por el recipiente 10.

El recipiente 10 puede contener una, o más de una, zona de calentamiento. En el recipiente ejemplar ilustrado en la **figura 1**, hay tres zonas 15, 20, 35. La primera zona 15 puede contener de 1 a 15 fases; alternativamente, de 1 a 5 fases o alternativamente, de 1 a 3 fases. La segunda zona 20 puede contener de 1 a 20 fases; alternativamente, de 2 a 8 fases o alternativamente, de 3 a 7 fases. La tercera zona 35 puede contener de 1 a 50 fases; alternativamente, de 5 a 15 fases o alternativamente, de 8 a 12 fases. De acuerdo con esto, cada zona de calentamiento puede contener un número diferente de fases en la respectiva zona. Por ejemplo, la zona 15 puede incluir dos fases, la zona 20 puede incluir cuatro fases y la zona 35 puede incluir nueve fases.

Cada fase 45-59 puede actuar sustancialmente como un reactor de tanque agitado continuo (RTAC) en el recipiente 10. La configuración multifase proporciona una distribución estrecha de tiempo de residencia del material 160 en forma de partículas fluidizado en el recipiente 10. A medida que aumenta el número de fases, la función distribución

del tiempo de residencia del material en forma de partículas en cada zona cambia desde una amplia función que decae exponencialmente a una distribución sustancialmente de flujo de pistón, con todo el material en forma de partículas con un tiempo de residencia sustancialmente igual en cada zona de calentamiento.

5 Cada deflector 66-77 puede contener una pluralidad de aberturas para permitir que fluya el material 160 en forma de partículas por cada fase mediante flujo horizontal fluidizado mientras estén en contacto entre sí el gas 162 de fluidización y el material en forma de partículas. Las aberturas pueden situarse en bordes opuestos alternos de los deflectores para crear un perfil de flujo de serpentín. Un perfil de flujo de serpentín puede ayudar a controlar la distribución de tiempo de residencia del material en forma de partículas por el recipiente 10. El movimiento del material en forma de partículas por el perfil de flujo de serpentín se aproxima sustancialmente al flujo de pistón y ayuda a evitar el cortocircuito o la derivación del material en forma de partículas por el recipiente, a fin de que cada material en forma de partículas experimente un tiempo de residencia que sea similar al del tiempo de residencia promedio.

15 Una porción del fondo de cada zona de calentamiento puede definirse por al menos una porción de la placa 65 distribuidora de gases. Si la entrada de gas de fluidización es una pluralidad de cabezales dispensadores de tapa roscada, al menos una porción de los cabezales dispensadores de tapa roscada puede introducir el gas 162 de fluidización en cada zona del recipiente 10 de lecho fluidizado. Puede haber una o más salidas 62, 64 capaces de retirar material en forma de partículas de salida del recipiente 10 de lecho fluidizado. Puede haber componentes adicionales del recipiente 5 de calcinación continua y se describen a continuación.

20 La temperatura de cada zona 15, 20, 35 de calentamiento puede mantenerse de manera independiente. El material 160 en forma de partículas que pasa por el recipiente 10 puede ser sometido a temperaturas progresivamente mayores escalonadamente en las zonas 15, 20, 35. Dicho perfil de temperatura puede reemplazar, y es una mejora sobre, el prolongado tiempo de ascenso de la temperatura usado en una calcinación convencional en lotes, siendo el resultado una reducción sustancial en el tiempo necesario para preparar óxidos sólidos químicamente tratados y calcinados.

25 Pueden controlarse otros parámetros del procedimiento, tales como el tiempo de residencia. Por ejemplo, el tiempo de residencia promedio para que progrese el material 160 en forma de partículas por el recipiente 10 de lecho fluidizado completo puede controlarse ajustando la velocidad de alimentación del material en forma de partículas a la entrada 60 de material en forma de partículas del recipiente.

30 En un aspecto, cada zona de calentamiento está operando de manera continua con respecto al flujo de material en forma de partículas por la entrada y la salida de la zona. Las paredes 16, 17 divisoras de zonas pueden usarse para separar sustancialmente una zona particular de una zona adyacente.

35 En otro aspecto, el recipiente 5 de calcinación continua puede comprender una pluralidad de conducciones 80, 85, 90, 95 de gases, que suministra la placa 65 de distribución de gases con el gas 162 de fluidización. Alternativamente, si hay cabezales dispensadores de tapa roscada, entonces la pluralidad de conducciones de gas puede suministrar el gas de fluidización por los cabezales dispensadores de tapa roscada. El gas de fluidización puede alcanzar el recipiente 10 de lecho fluido desplazándose por la placa distribuidora de gases. La pluralidad de conducciones 80, 85, 90, 95 de gases pueden permitir la selección independiente de un gas de fluidización para cada zona 15, 20, 35 de calentamiento. Por lo tanto, cada zona puede fluidizarse con el mismo gas de fluidización o uno diferente. Por ejemplo, el gas de fluidización en una o más zonas puede comprender al menos un primer agente (y opcionalmente incluye al menos un compuesto), mientras el gas de fluidización en otra u otras zonas aguas abajo puede comprender al menos un segundo agente. El primer agente, el segundo agente y el compuesto se analizarán más a continuación. La flexibilidad para seleccionar diferentes temperaturas y diferentes tipos de gases de fluidización en cada zona respectiva permite que el recipiente 5 de calcinación continua utilice, por ejemplo, óxidos sólidos u óxidos sólidos químicamente tratados, un material en forma de partículas de entrada, y aún producir además óxidos sólidos químicamente tratados y calcinados como el material 165 en forma de partículas de salida.

45 En algunos aspectos de esta invención, el recipiente 5 de calcinación continua puede comprender un aparato de filtro para capturar partículas retenidas o atrapadas y devolverlas al lecho fluidizado. Dicho aparato puede retirar una porción del material en forma de partículas de entrada y/o el material en forma de partículas de salida que está atrapado en el gas de fluidización. Esto es útil en particular cuando el material en forma de partículas contiene partículas finas (finos) o cuando la velocidad de fluidización es alta. Los filtros pueden ser de cualquier tipo adecuado para este fin, incluyendo, pero no limitándose a, filtros de manga hechos de fibra tejida, filtros de metal sinterizado o filtros cerámicos y similares. Estos filtros con frecuencia comprenden capacidades "de retroceso" en que se puede revertir temporalmente el flujo de gas para hacer caer el material en forma de partículas acumulado de los elementos del filtro. Estos filtros pueden ser externos al recipiente 10 o internos. Las variantes externas no limitantes incluyen filtros de mangas que existen en posiciones separadas y están conectados mediante tuberías al recipiente 10. En este aspecto, se capturan los finos y después pueden desecharse o pueden devolverse a cualquier parte del recipiente 10. Alternativamente, los filtros pueden ser de metal sinterizado o tipos cerámicos y pueden situarse en compartimentos colocados inmediatamente por encima del recipiente. En este aspecto, los finos que se desprenden de los elementos del filtro regresan al lecho fluidizado. En otro aspecto, los filtros pueden colocarse de manera interna dentro del recipiente, de manera que los finos que se desprendan de los elementos del filtro regresen

directamente al lecho en sustancialmente la misma posición de la que vienen. Los filtros pueden orientarse de manera vertical o de manera horizontal. Cuando los elementos del filtro se colocan de manera interna, pueden orientarse de manera horizontal a lo largo de la parte superior del recipiente. La disposición horizontal puede permitir que todas las zonas en el recipiente se cubran igualmente por el mismo o los mismos elementos del filtro. Esta disposición puede minimizar o detener el flujo horizontal del aire entre zonas y así puede minimizar los finos que se desplazan entre las zonas. Por ejemplo, el recipiente 5 de calcinación continua puede incluir un aparato 100, 101, 110 de filtro que se adapta para retirar el material 160 en forma de partículas del recipiente de calcinación atrapado en el gas 162 de fluidización. Por ejemplo, emplear el aparato 100, 101 de filtro puede devolver sustancialmente todo el material en forma de partículas atrapado al recipiente 10 de lecho fluidizado, permitiendo que se calcine más del material 160 en forma de partículas. En este aspecto, sustancialmente no se pierde nada del material en forma de partículas por arriba, es decir, se pierde menos del 1 % en peso del material en el recipiente 10 de lecho fluidizado.

En algunos aspectos, el aparato 100, 101 de filtro puede proporcionarse por encima de las zonas 15, 20, respectivamente, para capturar el material en forma de partículas y devolver este material al lecho fluidizado. En otros aspectos, en cada filtro hay una pluralidad de elementos de filtro permeables a los gases que pueden ser alternados entre filtración y contra-soplo, según un ciclo predeterminado, para mantener la realización de filtración continua y eficaz. Los filtros pueden diseñarse para filtrar partículas de cualquier tamaño, incluyendo partículas en el intervalo de tamaño de 1 a 5 micrómetros e inferior. El tamaño de los filtros puede diseñarse para satisfacer las restricciones deseadas de velocidad del aire y presión del proceso de fluidización. Adicionalmente, los filtros pueden ajustarse a un tamaño y conformarse de manera que el material en forma de partículas filtrado sea devuelto al lecho fluidizado y no caiga en las paredes horizontales o inclinadas donde puedan adherirse. La etapa de filtración puede comprender cualquier procedimiento de filtración o separación adecuado. Esta invención no se limita a ningún tipo o método particular de depuración, filtración, separación o procedimiento de retirada de material en forma de partículas relacionado, así como la reinyección en el procedimiento. Por ejemplo, un procedimiento de separación podría comprender un ciclón, una operación con alguna fuerza ciclónica u otro sistema adecuado.

Los filtros 100, 101 pueden colocarse de manera que el flujo de aire por encima de las fases permita que las partículas filtradas se envíen de vuelta a la misma posición o a una posición aguas arriba de donde se retiraron las partículas. En esta configuración, las partículas atrapadas de una fase no pueden filtrarse y descargarse en una fase aguas abajo, posterior, en el recipiente. Dicha disposición evita el cortocircuito del material 160 en forma de partículas por el recipiente 10. En general, las partículas atrapadas son devueltas a la misma fase de la que se retiraron o a una fase aguas arriba anterior. Por ejemplo, los filtros pueden disponerse de manera que cada filtro descargue sus partículas capturadas de vuelta a la misma zona de la que procedían las partículas.

El recipiente 5 de calcinación continua también comprende un sistema 105 de refrigeración aguas abajo de una salida 62, 64 del recipiente 10 de lecho fluidizado. El sistema de refrigeración puede incluir un aparato 110 de filtro. El sistema de refrigeración puede incluir una o más fases, por ejemplo, una fase 106 inicial y una fase 107 final. En algunos aspectos de esta invención, la fase inicial y la fase final pueden usarse para enfriar y/o purgar el óxido sólido químicamente tratado y calcinado con al menos un agente 164, 166 inerte, que puede seleccionarse de manera independiente. Las selecciones del agente inerte se analizarán con mayor detalle a continuación. En otro aspecto, sin embargo, el recipiente 10 puede contener una zona de refrigeración además de una o más zonas de calentamiento. Esta zona de enfriamiento puede reducir la temperatura del óxido sólido químicamente tratado y calcinado a una temperatura por debajo de la temperatura de calcinación previa a la descarga de este material en forma de partículas del recipiente 10.

Como se ilustra en la **figura 2**, puede calcinarse más de un tipo de material en forma de partículas a la vez o de manera simultánea, en el recipiente de calcinación continua. Por ejemplo, el recipiente de calcinación puede comprender una cámara que divida la pared 81 que aísla sustancialmente dos cámaras en un recipiente 10' de lecho fluidizado de múltiples cámaras. En este aspecto, dos corrientes 60, 60a diferentes de alimentación de entrada de material en forma de partículas entran en el recipiente 10' de lecho fluidizado de cámaras múltiples y se calcinan en dos cámaras separadas. Cada cámara puede incluir el mismo equipo que en el recipiente 10 de lecho fluidizado de una sola cámara descrito anteriormente. Por ejemplo, cada cámara puede incluir los deflectores 66, 66a y las paredes 16, 16a que dividen la zona. Cuando se está calcinando más de un tipo de material en forma de partículas a la vez, las corrientes 36, 36a de partículas que salen pueden mezclarse después de que salgan del lecho fluidizado del recipiente de lecho fluidizado de cámaras múltiples. Puede incluirse un puerto 83 de mezcla en el lecho fluidizado de cámaras múltiples para permitir que las diferentes partículas se combinen o se mezclen en el lecho fluidizado de cámaras múltiples. Hay varias posibilidades para un recipiente de cámaras múltiples. Por ejemplo, el recipiente podía producir dos o más óxidos sólidos químicamente tratados y calcinados diferentes de manera simultánea. En un aspecto, estos óxidos sólidos químicamente tratados y calcinados (por ejemplo, alúmina fluorada y alúmina sulfatada) podían producirse y mezclarse para uso en combinación en un sistema catalítico. Alternativamente, pueden ser producidos de manera simultánea dos tipos de óxidos sólidos químicamente tratados y calcinados, pero mantenerse separados. Se puede prever que dicha flexibilidad podía conducir a dos corrientes de suministro diferentes para dos distintos sistemas catalíticos, dando como resultado menor inversión de capital y menores costes de utilización de energía.

Se considera que el recipiente de calcinación continua puede usarse para producir óxidos sólidos químicamente tratados y calcinados para uso en varios sistemas catalíticos. La siguiente descripción proporciona un método para

producir un óxido sólido químicamente tratado y calcinado en un recipiente 5 de calcinación continua, como se ilustra en la **figura 1**. En este método, el material 160 en forma de partículas entra en el recipiente 10 de lecho fluidizado por una entrada 60 de material en forma de partículas. El material en forma de partículas de entrada puede comprender óxidos sólidos, óxidos sólidos químicamente tratados o combinaciones de estos materiales. Una vez que el material 160 en forma de partículas está en el recipiente 10, el material en forma de partículas es fluidizado con un gas 162 de fluidización de manera que las partículas puedan ser transportadas por el recipiente sin que se requieran medios mecánicos. El material en forma de partículas se calienta a una temperatura de calcinación durante un tiempo de residencia promedio. Después de la calcinación, el material en forma de partículas - que puede comprender un óxido sólido químicamente tratado y calcinado - sale del recipiente 10 por las salidas 62, 64 y se enfría en un sistema 105 de refrigeración aguas abajo. Las partículas salen entonces por una salida 167 final del recipiente 5 de calcinación. Típicamente, el material 165 en forma de partículas de salida comprende un óxido sólido químicamente tratado y calcinado. A continuación, se proporciona información adicional sobre óxidos sólidos, óxidos sólidos químicamente tratados y óxidos sólidos químicamente tratados y calcinados.

El recipiente 5 de calcinación continua contiene dos o más zonas 15, 20, 35 de calentamiento. El recipiente de calcinación continua puede comprender al menos una pared que divida la zona para dividir el recipiente de lecho fluidizado en al menos dos zonas de calentamiento y al menos una de las paredes que divida la zona puede comprender al menos una abertura de la pared que divide la zona que permita que el material en forma de partículas se introduzca en una zona próxima aguas abajo, donde se sitúan al menos dos zonas de calentamiento sustancialmente horizontales en relación una con otra. Como se proporcionó anteriormente, medios sustancialmente horizontales significa que la pendiente de la horizontal de una zona a otra, es menor que aproximadamente 15 grados de la horizontal, hacia arriba o hacia abajo. Con más frecuencia, la pendiente puede ser menor que aproximadamente 10 grados o, alternativamente, menor que aproximadamente 5 grados de la horizontal.

El recipiente puede comprender al menos una pared que divida la zona y comprende al menos dos zonas de calentamiento, comprendiendo el gas 162 de fluidización en la primera zona de calentamiento aire, nitrógeno, argón, hidrógeno, oxígeno, monóxido de carbono, agua o combinaciones o mezclas de los mismos. El gas 162 de fluidización en la segunda zona de calentamiento comprende helio, neón, argón, nitrógeno o combinaciones de estos materiales. Si se desea, el gas 162 de fluidización puede ser precalentado previamente a entrar en el recipiente.

Pueden ajustarse varios parámetros de operación del recipiente de calcinación para obtener diferentes tasas de producción del óxido sólido químicamente tratado y calcinado y/o diferente actividad del sistema catalítico (por ejemplo, gramos de polietileno producidos por hora por gramo de óxido sólido químicamente tratado y calcinado). Entre estos están la velocidad del gas 162 de fluidización, el tiempo de residencia promedio, la temperatura de calcinación y el perfil de temperatura, el número de zonas de calentamiento, la selección de gases de fluidización, la velocidad de alimentación de entrada del óxido sólido o el óxido sólido químicamente tratado y similares. Como ejemplo, la velocidad de alimentación de entrada al recipiente de calcinación puede oscilar de aproximadamente 4,5 kg/h (10 lb/h) a aproximadamente 90 kg/h (200 lb/h), de aproximadamente 7 kg/h (15 lb/h) a aproximadamente 45 kg/h (100 lb/h), de aproximadamente 9 kg/h (20 lb/h) a aproximadamente 30 kg/h (70 lb/h) o de aproximadamente 10 kg/h (25 lb/h) a aproximadamente 20 kg/h (50 lb/h). La salida del recipiente de calcinación, o porciones de la salida, pueden alimentarse directamente a un sistema de preparación de catalizador, ponerse en contacto previamente con otro u otros componentes más de un sistema catalítico o alimentarse a un tanque de almacenamiento para uso posterior en un sistema catalítico. También se considera que algo o todo del óxido sólido químicamente tratado y calcinado de salida puede alimentarse directamente a un reactor de polimerización.

La temperatura de calcinación en el recipiente está en general dentro de un intervalo de aproximadamente 300°C a aproximadamente 1.000°C. Es decir, la temperatura en cada zona 15, 20, 35 de calentamiento se controla típicamente a una temperatura en un intervalo de aproximadamente 300°C a aproximadamente 1.000°C. La temperatura de cada zona de calentamiento puede fijarse a una temperatura que sea la misma que, o diferente de, la temperatura de cualquiera de las otras zonas de calentamiento. En el recipiente de tres zonas de calentamiento representado en la **figura 1**, las temperaturas de calcinación ilustrativas en las zonas 15, 20, 35 de calentamiento pueden ser como sigue. La primera zona 15 de calentamiento puede controlarse a una temperatura en un intervalo de aproximadamente 300°C a aproximadamente 700°C o alternativamente, de aproximadamente 400°C a aproximadamente 600°C. La segunda zona 20 puede controlarse a una temperatura en un intervalo de aproximadamente 400°C a aproximadamente 900°C; alternativamente, de aproximadamente 450°C a aproximadamente 850°C o alternativamente, de aproximadamente 500°C a aproximadamente 700°C. La tercera zona 35 puede controlarse a una temperatura en un intervalo de aproximadamente 450°C a aproximadamente 900°C; alternativamente de aproximadamente 500°C a aproximadamente 850°C o alternativamente, de aproximadamente 500°C a aproximadamente 750°C. Como se indicó anteriormente, la temperatura en cada zona de calentamiento también puede controlarse a la misma temperatura. Otros perfiles de temperatura adecuados serán evidentes para los expertos en la materia y se tienen que considerar dentro del alcance de la presente invención.

Pueden usarse varias fuentes de calentamiento para el recipiente de calcinación. En algunos aspectos, la fuente de calor es calentamiento eléctrico. Alternativamente, puede emplearse calentamiento con gas natural. Pueden usarse otras fuentes de calentamiento adecuadas distintas de estas y encontrarse dentro del alcance de la presente invención. El recipiente de calcinación continua presenta la ventaja de usar menos energía que los dispositivos de calcinación discontinuos debido a que el procedimiento discontinuo requiere una ciclación significativa de la

temperatura durante las etapas de calentamiento y enfriamiento, desde la temperatura ambiente a la temperatura de calcinación y después volver a bajar a temperatura ambiente. También se espera que pueda llevarse a cabo calcinación continua en un recipiente más pequeño que el empleado en una operación discontinua. Además, puesto que la preparación del óxido sólido químicamente tratado y calcinado puede ser continua, la producción puede descargarse directamente a un reactor de polimerización, un recipiente del sistema de preparación de catalizador o un tanque de almacenamiento. Por lo tanto, la etapa de refrigeración puede tener lugar aguas abajo del recipiente calentado, eliminándose de ese modo la etapa de enfriamiento que sea necesaria para la manipulación manual en el sistema discontinuo.

El tiempo de residencia promedio del material 160 en forma de partículas en el recipiente 10 está típicamente en un intervalo de aproximadamente 5 minutos a aproximadamente 24 horas. En un aspecto, el tiempo de residencia promedio es de aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 8 horas. En otro aspecto, el tiempo de residencia promedio es de aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 6 horas. Sin embargo, en otro aspecto, el tiempo de residencia promedio es de aproximadamente 15 minutos a aproximadamente 3 horas. El tiempo de residencia promedio es el tiempo promedio que le lleva a una partícula desplazarse de la entrada 60 del recipiente a la salida del recipiente 10 de lecho fluidizado calentado, no incluyendo ningún tiempo en un sistema 105 de enfriamiento aguas abajo u otro dispositivo aguas abajo. Se entiende que haya una distribución de tiempos de residencia, pero que esta distribución de tiempo de residencia sea relativamente estrecha. Por ejemplo, en algunos aspectos de esta invención, hay suficientes deflectores 66-77 en el recipiente 10 para efectuar un perfil sustancialmente de flujo de pistón en el recipiente. Por sustancialmente flujo de pistón, se quiere decir que no más del 25 % de las partículas, en peso, tendrá un tiempo de residencia menor que el tiempo de residencia promedio. Por ejemplo, menos de aproximadamente el 20 %, o alternativamente, menos de aproximadamente el 15 %, de las partículas puede tener un tiempo de residencia menor que el tiempo de residencia promedio en algunos aspectos de esta invención.

En los aspectos que tienen más de una zona de calentamiento, el tiempo de residencia promedio total en el recipiente puede extenderse por la pluralidad de zonas soportando el material 160 en forma de partículas durante diferentes tiempos en la pluralidad de zonas. Por ejemplo, en un recipiente de dos zonas, el material 160 en forma de partículas puede mantenerse en una primera zona durante un tiempo de residencia promedio de aproximadamente 2 minutos a aproximadamente 12 horas o alternativamente, de aproximadamente 3 minutos a aproximadamente 5 horas o alternativamente, de aproximadamente 4 minutos a aproximadamente 3 horas. El tiempo de residencia en una segunda zona puede ser también de aproximadamente 2 minutos a aproximadamente 12 horas o alternativamente, de aproximadamente 3 minutos a aproximadamente 5 horas o alternativamente, de aproximadamente 4 minutos a aproximadamente 3 horas. Varios procedimientos y parámetros dimensionales pueden afectar al tiempo de residencia en una zona de calentamiento particular, tal como, por ejemplo, la velocidad de alimentación de las partículas, la velocidad del gas de fluidización, las dimensiones del recipiente, el número de zonas de calentamiento, el número y las dimensiones de los deflectores, las dimensiones de las paredes que dividen la zona, etcétera. Por ejemplo, el gas 162 de fluidización puede ser suministrado a una velocidad lineal que oscile de aproximadamente 0,02 m/s (0,05 pie/s) a aproximadamente 0,3 m/s (1 pie/s). En un aspecto de la presente invención, la velocidad lineal del gas de fluidización está en un intervalo de aproximadamente 0,03 m/s (0,1 pie/s) a aproximadamente 0,24 m/s (0,8 pie/s) o de aproximadamente 0,03 m/s (0,1 pie/s) a aproximadamente 0,2 m/s (0,7 pie/s). En otro aspecto, la velocidad lineal del gas de fluidización está en un intervalo de aproximadamente 0,03 m/s (0,1 pie/s) a aproximadamente 0,15 m/s (0,5 pie/s) o alternativamente, de aproximadamente 0,05 m/s (0,15 pie/s) a aproximadamente 0,11 m/s (0,35 pie/s).

La densidad aparente promedio del material en forma de partículas que puede ser tratado con eficacia en el recipiente 5 de calcinación continua en general está dentro de un intervalo de aproximadamente 0,1 g/mL a aproximadamente 0,8 g/mL. Por ejemplo, con frecuencia se usan materiales en forma de partículas con densidades aparentes promedio en un intervalo de aproximadamente 0,2 g/mL a aproximadamente 0,7 g/mL o de aproximadamente 0,2 g/mL a aproximadamente 0,5 g/mL. Los tamaños de partícula promedio oscilan típicamente de aproximadamente 20 micrómetros hasta aproximadamente 500 micrómetros; alternativamente, de aproximadamente 30 micrómetros a aproximadamente 200 micrómetros; alternativamente, de aproximadamente 40 micrómetros a aproximadamente 150 micrómetros; alternativamente, de aproximadamente 50 micrómetros a aproximadamente 150 micrómetros o alternativamente, de aproximadamente 50 micrómetros a aproximadamente 100 micrómetros. Por ejemplo, en un aspecto, el tamaño de partícula promedio está en un intervalo de aproximadamente 40 micrómetros a aproximadamente 100 micrómetros y menos de aproximadamente un 10 % de las partículas en peso presenta un tamaño de partícula menor que aproximadamente 20 micrómetros. Se espera que el recipiente 5 de calcinación no esté limitado a ninguna densidad aparente específica o intervalo de tamaño de partícula, ni a forma de partícula o morfología de partícula, siempre que el material en forma de partículas pueda ser fluidizado de manera adecuada en el recipiente 10 de lecho fluidizado.

Como los procedimientos continuos y el equipo descritos en la presente memoria son más eficaces en la misma producción que los procedimientos discontinuos y el equipo comparables, se cree que pueden usarse recipientes más pequeños y equipo concomitante con la misma capacidad de producción total o mayor, lo que reduce la inversión de capital inicial requerida para instalar y hacer funcionar dichos sistemas. Como el recipiente de calcinación continua no se somete a ciclos de calentamiento y enfriamiento de la misma manera que un sistema calcinador discontinuo, se espera que la integridad mecánica, la longevidad y la vida del recipiente de calcinación continua sean superiores a las de un calcinador discontinuo comparable. Además, menos ciclación de las etapas de

calentamiento y enfriamiento en el procedimiento de calcinación continua da como resultado la utilización de menos energía.

### Óxidos sólidos químicamente tratados y calcinados

5 Un óxido sólido químicamente tratado y calcinado puede ser un óxido sólido que haya sido químicamente tratado con un anión que retire electrones y se haya calcinado. El óxido sólido puede ser tratado químicamente primero, y después calcinado, o ser tratado químicamente y calcinado simultáneamente, para producir el óxido sólido químicamente tratado y calcinado. En general, el óxido sólido químicamente tratado y calcinado contiene grupos ácido de Brønsted o de Lewis, que presentan una acidez mejorada cuando se compara con el correspondiente óxido sólido no tratado. La presente mención describe procedimientos para preparar de manera continua dichos óxidos  
10 sólidos químicamente tratados y calcinados, donde el material de partida puede ser un óxido sólido o un óxido sólido químicamente tratado.

Como material de partida de óxido sólido, un procedimiento para la preparación continua de un óxido sólido químicamente tratado y calcinado puede comprender:

15 introducir un óxido sólido en un recipiente de calcinación continua que comprenda un recipiente de lecho fluidizado, en donde el recipiente de lecho fluidizado comprende una zona de calentamiento en el recipiente de lecho fluidizado, en donde la zona de calentamiento en el recipiente de lecho fluidizado comprende una primera zona de calentamiento y una segunda zona de calentamiento;

20 poner en contacto el óxido sólido con un compuesto y un gas de fluidización a una temperatura de calcinación durante un tiempo de residencia promedio en una primera zona de calentamiento para producir el óxido sólido químicamente tratado y calcinado, en donde el gas de fluidización en la primera zona de calentamiento comprende: aire, nitrógeno, argón, hidrógeno, oxígeno, monóxido de carbono, agua o cualquier combinación de los mismos y

poner en contacto el óxido sólido químicamente tratado y calcinado con un gas de fluidización en la segunda zona de calentamiento del recipiente de calcinación continua, en donde el gas de fluidización en la segunda zona de calentamiento comprende: helio, neón, argón, nitrógeno o cualquier combinación de los mismos y

25 descargar el óxido sólido químicamente tratado y calcinado del recipiente de lecho fluidizado y enfriar el óxido sólido químicamente tratado y calcinado en presencia de un agente inerte en un sistema de refrigeración aguas abajo de la salida del recipiente de lecho fluidizado.

Alternativamente, los óxidos sólidos químicamente tratados y calcinados pueden prepararse de manera continua a partir de óxidos sólidos químicamente tratados. En este aspecto, el procedimiento puede comprender:

30 introducir un óxido sólido químicamente tratado en un recipiente de calcinación continua que comprenda un recipiente de lecho fluidizado, en donde el recipiente de lecho fluidizado comprende una zona de calentamiento en el recipiente de lecho fluidizado, en donde la zona de calentamiento en el recipiente de lecho fluidizado comprende una primera zona de calentamiento y una segunda zona de calentamiento;

35 poner en contacto el óxido sólido químicamente tratado con un gas de fluidización, a una temperatura de calcinación durante un tiempo de residencia promedio en una primera zona de calentamiento para producir el óxido sólido químicamente tratado y calcinado, en donde el gas de fluidización en la primera zona de calentamiento comprende: aire, nitrógeno, argón, hidrógeno, oxígeno, monóxido de carbono, agua o cualquier combinación de los mismos;

40 poner en contacto el óxido sólido químicamente tratado y calcinado con un gas de fluidización en la segunda zona de calentamiento del recipiente de calcinación continua, en donde el gas de fluidización en la segunda zona de calentamiento comprende: helio, neón, argón, nitrógeno o cualquier combinación de los mismos y

descargar el óxido sólido químicamente tratado y calcinado del recipiente de lecho fluidizado y enfriar el óxido sólido químicamente tratado y calcinado en presencia de un agente inerte en un sistema de refrigeración aguas abajo de la salida del recipiente de lecho fluidizado.

45 En cualquiera de estos procedimientos, el óxido sólido químicamente tratado y calcinado puede prepararse en un recipiente de calcinación continua, que puede ser el recipiente de calcinación continua descrito anteriormente o ilustrado en las **figuras 1-2**, pero no se limita al mismo. Puede emplearse cualquier recipiente o aparato que pueda realizar calcinación continua y que comprenda un lecho fluidizado y realizar los beneficios de estos procedimientos para preparar de manera continua óxidos sólidos químicamente tratados y calcinados. Esta invención también incluye óxidos sólidos químicamente tratados y calcinados preparados por cualquiera de los procedimientos  
50 descritos en la presente memoria.

Un óxido sólido puede describirse como un óxido inorgánico que comprende oxígeno y al menos un elemento seleccionado de Al, B, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, La, Mn, Mo, Ni, Sb, Si, Sn, Sr, Th, Ti, V, W, P, Y, Zn y Zr o combinaciones de los mismos. Ejemplos de óxidos sólidos que pueden emplearse para producir óxidos sólidos químicamente tratados y calcinados incluyen, pero no se limitan a,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ , BeO,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , CdO,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,

CuO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub>, NiO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, SrO, ThO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, WO<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, ZrO<sub>2</sub> y similares, incluyendo sus óxidos mixtos y sus combinaciones. Los óxidos sólidos adecuados incluyen materiales de óxidos tales como alúmina, los materiales de "óxido mixto" de los mismos tales como sílice-alúmina y combinaciones o mezclas de los mismos. Los materiales de óxidos mixtos - por ejemplo, sílice-alúmina - pueden ser

5 fases químicas solas o múltiples con más de un metal combinado con oxígeno para formar un óxido sólido. Óxidos mixtos ilustrativos y no limitantes que pueden usarse para formar óxidos sólidos químicamente tratados y calcinados de la presente invención incluyen sílice-alúmina, sílice-titania, sílice-circonia, alúmina-titania, alúmina-circonia, aluminato de cinc y similares y combinaciones de estos materiales.

10 En un aspecto de la presente invención, el óxido sólido introducido en el recipiente de calcinación continua comprende: sílice, alúmina, sílice-alúmina, aluminofosfato, titania, circonia, magnesia, boria, óxido de cinc, un óxido mixto de los mismos o cualquier combinación de los mismos. En otro aspecto, el óxido sólido comprende: sílice, alúmina, sílice-alúmina, aluminofosfato, titania, sílice-titania, circonia, sílice-circonia, magnesia, boria, sílice-boria, alúmina-boria, óxido de cinc, aluminato de cinc o combinaciones de los mismos. No obstante, en otro aspecto, el

15 óxido sólido comprende: sílice, alúmina, sílice-alúmina o una combinación de los mismos. Por ejemplo, el óxido sólido puede ser alúmina, o alternativamente, puede ser sílice-alúmina.

Si se emplea sílice-alúmina como el óxido sólido, típicamente tiene un contenido de alúmina de aproximadamente 5 % a aproximadamente 95 % en peso. Según un aspecto de esta invención, el contenido de alúmina de la sílice-alúmina es de aproximadamente 5 % a aproximadamente 50 % o de aproximadamente 8 % a aproximadamente 30 %, de alúmina en peso. En otro aspecto, pueden emplearse sílice-alúminas de alto contenido en alúmina, en las

20 que el contenido de alúmina de estas sílice-alúmina oscila típicamente de aproximadamente 60 % a aproximadamente 90 % o de aproximadamente 65 % a aproximadamente 80 %, de alúmina en peso.

El óxido sólido puede ser calcinado o no calcinado previamente al tratamiento químico y calcinarse de manera simultánea o posteriormente. En general, los óxidos sólidos empleados en la presente memoria presentan un volumen de poro mayor que aproximadamente 0,1 mL/g. Por ejemplo, el óxido sólido puede presentar un volumen

25 de poro mayor que aproximadamente 0,5 mL/g; alternativamente, un volumen de poro mayor que aproximadamente 0,75 mL/g o alternativamente, un volumen de poro mayor que aproximadamente 1 mL/g. En un aspecto, el volumen de poro del óxido sólido se encuentra en un intervalo de aproximadamente 0,8 mL/g a aproximadamente 1,8 mL/g, tal como, por ejemplo, de aproximadamente 1 mL/g a aproximadamente 1,6 mL/g.

En algunos aspectos, el óxido sólido presenta una superficie específica de aproximadamente 100 m<sup>2</sup>/g a aproximadamente 1.000 m<sup>2</sup>/g. Con frecuencia, el óxido sólido tiene una superficie específica de aproximadamente 150 m<sup>2</sup>/g a aproximadamente 800 m<sup>2</sup>/g. No obstante, en algunos aspectos, el óxido sólido presenta una superficie

30 específica de aproximadamente 200 m<sup>2</sup>/g a aproximadamente 600 m<sup>2</sup>/g o de aproximadamente 250 m<sup>2</sup>/g a aproximadamente 500 m<sup>2</sup>/g.

Los óxidos sólidos descritos en la presente memoria presentan en general tamaños de partícula promedio que oscilan de aproximadamente 5 micrómetros a aproximadamente 150 micrómetros. En algunos aspectos de esta invención, el tamaño de partícula promedio se encuentra en un intervalo de aproximadamente 30 micrómetros a

35 aproximadamente 100 micrómetros. Por ejemplo, el tamaño de partícula promedio del óxido sólido puede estar en un intervalo de aproximadamente 40 micrómetros a aproximadamente 80 micrómetros.

Al menos se pone en contacto un compuesto con el óxido sólido y al menos ese compuesto es con frecuencia un compuesto fuente de aniones que retiran electrones. Ejemplos de aniones que retiran electrones en este compuesto pueden incluir, pero no se limitarse a, sulfato, bisulfato, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, fluorosulfato, fluoroborato, fosfato, fluorofosfato, trifluoroacetato, triflato, fluorocirconato, fluorotitanato y similares o sus combinaciones. Alternativamente, el anión puede ser un halógeno, sulfato, BF<sub>4</sub>, SiF<sub>6</sub>, TiF<sub>6</sub>, ZrF<sub>6</sub> o PF<sub>6</sub>. En algunos aspectos, el anión es fluoruro, cloruro o sulfato.

Un compuesto fuente de aniones que retire electrones puede aumentar la acidez de Lewis o de Brønsted del óxido sólido con el tratamiento, cuando se compara con el óxido sólido que no se trata con un anión que retire electrones. El compuesto fuente de aniones que retire electrones sirve como fuente o precursor para el respectivo anión. El compuesto, por ejemplo, un compuesto fuente de aniones que retire electrones que sirva como fuente o precursor para el respectivo anión, puede comprender uno o más de lo siguiente: SO<sub>3</sub>, sulfato de amonio, ácido sulfúrico, F<sub>2</sub>, BF<sub>3</sub>, fluoruro de hidrógeno, tetrafluoruro de silicio, tetrafluoruro de titanio, perfluorohexano, perfluorobenceno, fluorometano, trifluoroetanol, Cl<sub>2</sub>, cloruro de hidrógeno, tetracloruro de carbono, perclorobenceno, clorometano, diclorometano, cloroformo, tricloroetanol, un freón y similares. Se consideran e incluyen mezclas o combinaciones de estos compuestos fuente de aniones en la presente memoria. Por ejemplo, pueden estar en contacto dos o más compuestos que sean fuente que retire electrones con el óxido sólido de manera simultánea o de manera individual,

55 tal como, por ejemplo, poniendo en contacto dos o más compuestos que sean fuente de aniones que retiren electrones en dos o más etapas de contacto separadas.

El compuesto fuente de aniones que retiren electrones es típicamente volátil o gaseoso a la temperatura de calcinación deseada. De acuerdo con esto, estos compuestos pueden combinarse con una corriente de gases que contenga un primer agente - para analizar más a continuación - para fluidizar y poner en contacto el óxido sólido,

dando como resultado en general tratamiento químico y calcinación simultáneos.

En vez de un óxido sólido, alternativamente, puede introducirse un óxido sólido químicamente tratado en un recipiente de calcinación continua para preparar un óxido sólido químicamente tratado y calcinado. Un óxido sólido químicamente tratado se refiere a un óxido sólido que ha sido tratado con un compuesto, tal como un compuesto fuente de aniones que retire electrones, pero no ha sido calcinado. Los óxidos sólidos químicamente tratados representativos que pueden emplearse en la presente invención incluyen, pero no se limitan a, alúmina fluorada, alúmina clorada, alúmina bromada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina clorada, sílice-alúmina bromada, sílice-alúmina sulfatada, sílice-circonia fluorada, sílice-circonia clorada, sílice-circonia bromada, sílice-circonia sulfatada, sílice-titania fluorada y similares o combinaciones de los mismos.

El óxido sólido químicamente tratado puede comprender un producto de contacto de al menos un óxido sólido y al menos un compuesto fuente de aniones que retiran electrones. No se requiere que el óxido sólido sea calcinado previamente a la puesta en contacto del compuesto fuente de aniones que retiran electrones. Es decir, el óxido sólido puede ser calcinado o no calcinado. Pueden usarse varios métodos para formar óxidos sólidos químicamente tratados útiles en la presente invención. Tales métodos se describen en las patentes de EE. UU. números 6.107.230, 6.165.929, 6.294.494, 6.300.271, 6.316.553, 6.355.594, 6.376.415, 6.388.017, 6.391.816, 6.395.666, 6.524.987, 6.548.441, 6.548.442, 6.576.583, 6.613.712, 6.632.894, 6.667.274 y 6.750.302, cuyas descripciones se incorporan en la presente memoria como referencia en su totalidad.

Por ejemplo, puede formarse un óxido sólido fluorado poniendo en contacto un óxido sólido con un agente fluorante. Puede añadirse el ión fluoruro al óxido formando una suspensión del óxido en un disolvente adecuado tal como alcohol o agua incluyendo, pero no limitándose a, alcoholes de uno a tres carbonos debido a su volatilidad y baja tensión superficial. Los ejemplos de agentes fluorantes adecuados pueden incluir, pero no limitarse a, ácido fluorhídrico (HF), fluoruro de amonio ( $\text{NH}_4\text{F}$ ), bifluoruro de amonio ( $\text{NH}_4\text{HF}_2$ ), tetrafluoroborato de amonio ( $\text{NH}_4\text{BF}_4$ ), silicofluoruro de amonio (hexafluorosilicato) ( $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ ), hexafluorofosfato de amonio ( $\text{NH}_4\text{PF}_6$ ), ácido hexafluorotitanico ( $\text{H}_2\text{TiF}_6$ ), ácido amoniohexafluorotitanico ( $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ ), ácido hexafluorcircónico ( $\text{H}_2\text{ZrF}_6$ ), sus análogos y sus combinaciones. Por ejemplo, puede usarse bifluoruro de amonio  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  como el agente fluorante, debido a su facilidad de uso y disponibilidad.

Igualmente, puede formarse un óxido sólido clorado poniendo en contacto un óxido sólido con un agente clorante. Puede añadirse el ión cloruro al óxido formando una suspensión del óxido en un disolvente adecuado. De manera similar, puede formarse un óxido sólido sulfatado poniendo en contacto un óxido sólido (por ejemplo, alúmina, sílice-alúmina, etc.) con una fuente de sulfato, por ejemplo, ácido sulfúrico o una sal de sulfato tal como sulfato de amonio. Este procedimiento se realiza en general formando una suspensión del óxido sólido en un disolvente adecuado, tal como alcohol o agua, en que se ha añadido la concentración deseada del agente sulfatante. Pueden incluirse disolventes orgánicos adecuados, como se indicó anteriormente, los alcoholes de uno a tres carbonos debido a su volatilidad y baja tensión superficial.

La cantidad de ion fluoruro o cloruro presente antes de entrar en el recipiente de calcinación es en general de aproximadamente 2 % a aproximadamente 50 % en peso, donde el porcentaje en peso se basa en el peso del óxido sólido, por ejemplo, sílice-alúmina, antes de la puesta en contacto con el respectivo compuesto de fluoruro o cloruro. Según otro aspecto de esta invención, la cantidad de ion fluoruro o cloruro presente es de aproximadamente 3 % a aproximadamente 25 % en peso y según otro aspecto de esta invención, de aproximadamente 4 % a aproximadamente 20 %, en peso. Una vez impregnado con un haluro, el óxido sólido halogenado puede secarse por cualquier método adecuado incluyendo, pero no limitándose a, filtración por succión seguido por evaporación, secado a vacío, secado por pulverización y similares, aunque también es posible que entre en el recipiente de calcinación sin secar el óxido de sólido químicamente tratado.

La cantidad de ion sulfato presente antes de entrar en el recipiente de calcinación en general es de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 100 partes en peso, de ion sulfato a aproximadamente 100 partes en peso de óxido sólido. Según otro aspecto de esta invención, la cantidad de ion sulfato es de aproximadamente 1 a aproximadamente 50 partes en peso de ion sulfato a aproximadamente 100 partes en peso de óxido sólido y según otro aspecto más de esta invención, de aproximadamente 5 a aproximadamente 30 partes en peso de ion sulfato a aproximadamente 100 partes en peso de óxido sólido. Estas relaciones en peso se basan en el peso de óxido sólido antes de la puesta en contacto con el respectivo compuesto de sulfato. Una vez impregnado con sulfato, el óxido sólido sulfatado puede secarse de la misma manera que los óxidos sólidos halogenados o puede entrar en el recipiente de calcinación sin secado el óxido sólido químicamente tratado.

El óxido sólido químicamente tratado y calcinado puede prepararse en el recipiente de calcinación continua como resultado de calcinar un óxido sólido químicamente tratado o un óxido sólido que se trate químicamente y se calcine simultáneamente. Ejemplos no limitantes de óxidos sólidos químicamente tratados y calcinados preparados de esta manera pueden incluir: sílice sulfatada, alúmina, sílice-alúmina, sílice-circonia, sílice-titania, aluminato de cinc, alúmina-boria y similares o combinaciones de los mismos. Asimismo, los ejemplos adicionales de óxidos sólidos químicamente tratados y calcinados que pueden prepararse de esta manera pueden incluir: sílice halogenada, alúmina, sílice-alúmina, sílice-circonia, sílice-titania, aluminato de cinc, alúmina-boria y similares o combinaciones de los mismos. Con frecuencia, el haluro empleado es fluoruro o cloruro.

Según un aspecto de la presente invención, el óxido sólido químicamente tratado y calcinado comprende alúmina fluorada, alúmina clorada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina clorada, sílice-alúmina sulfatada o cualquier combinación de las mismas. En otro aspecto, el óxido sólido químicamente tratado y calcinado comprende sílice-alúmina fluorada. En otro aspecto más, el óxido sólido químicamente tratado y calcinado comprende alúmina sulfatada.

Los óxidos sólidos químicamente tratados y calcinados producidos por los procedimientos anteriores actúan como un activador de catalizador cuando se compara con el correspondiente óxido sólido no tratado. Si bien el óxido sólido químicamente tratado y calcinado puede activar un compuesto de metaloceno o metal de transición en ausencia de cocatalizadores, no es necesario eliminar los cocatalizadores de una composición catalítica. La función de activación del óxido sólido químicamente tratado y calcinado es evidente en la actividad mejorada de la composición catalítica en total, cuando se compara con una composición catalítica que contiene el correspondiente óxido sólido no tratado. Sin embargo, se cree que el óxido sólido químicamente tratado y calcinado puede actuar como un activador, incluso en ausencia de compuestos de organoaluminio, aluminóxanos, compuestos de organoboro u organoborato, compuestos iónicos ionizantes y similares.

En los procedimientos para preparar óxidos sólidos químicamente tratados y calcinados, se pone en contacto un primer agente con el óxido sólido y/o el óxido sólido químicamente tratado. El primer agente pone en contacto el respectivo óxido y fluidiza o suspende las respectivas partículas de óxido en el lecho fluidizado. El primer agente puede considerarse un agente de calcinación que proporciona la atmósfera deseada para calcinar las respectivas partículas de óxido y esta atmósfera puede ser una atmósfera oxidante, una atmósfera reductora o una atmósfera inerte, por ejemplo. Se considera que el primer agente puede comprender aire, nitrógeno, argón, hidrógeno, oxígeno, monóxido de carbono, agua o una combinación de más de uno de estos materiales. Por ejemplo, el primer agente puede comprender oxígeno; alternativamente, el primer agente puede comprender nitrógeno o alternativamente, el primer agente puede comprender aire y agua (es decir, humedad o aire húmedo).

Cuando la entrada al recipiente de calcinación continua es un óxido sólido químicamente tratado, el primer agente puede actuar como medio de fluidización y calcinación mientras el óxido sólido químicamente tratado se calcina y se convierte en un óxido sólido químicamente tratado y calcinado. Cuando la entrada al recipiente de calcinación continua es un óxido sólido, el primer agente puede actuar como medio de fluidización, medio de calcinación y un portador para el compuesto (por ejemplo, un compuesto fuente de aniones que retiran electrones y/o su anión), mientras el óxido sólido es químicamente tratado, se calcina y se convierte en un óxido sólido químicamente tratado y calcinado.

La preparación continua de óxidos sólidos químicamente tratados y calcinados se realiza a una temperatura de calcinación durante un tiempo de residencia promedio. El óxido sólido y/o el óxido sólido químicamente tratado se ponen en contacto con el primer agente a una temperatura de calcinación que está en general en un intervalo de aproximadamente 300°C a aproximadamente 1.000°C, durante un tiempo de residencia promedio que oscila de aproximadamente 5 minutos a aproximadamente 24 horas. En algunos aspectos de esta invención, la temperatura de calcinación está en un intervalo de aproximadamente 350°C a aproximadamente 900°C, de aproximadamente 400°C a aproximadamente 800°C o de aproximadamente 500°C a aproximadamente 700°C. El tiempo de residencia promedio puede estar en un intervalo de aproximadamente 5 minutos a aproximadamente 20 horas, de aproximadamente 5 minutos a aproximadamente 12 horas, de aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 8 horas, de aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 6 horas o de aproximadamente 15 minutos a aproximadamente 3 horas, en otros aspectos de esta invención. Así, por ejemplo, la calcinación puede llevarse a cabo durante un tiempo de residencia promedio de aproximadamente 15 minutos a aproximadamente 3 horas a una temperatura de calcinación de aproximadamente 500°C a aproximadamente 700°C. Como se indicó anteriormente, la atmósfera empleada durante la calcinación se determina en gran medida por la composición del primer agente, por ejemplo, una atmósfera oxidante, una atmósfera reductora o una atmósfera inerte.

En los procedimientos para preparar un óxido sólido químicamente tratado y calcinado, puede ponerse en contacto el óxido sólido químicamente tratado y calcinado con un segundo agente en el recipiente de calcinación continua, aguas abajo del recipiente de calcinación, o una combinación de los mismos. Si el segundo agente se pone en contacto con el óxido sólido químicamente tratado y calcinado en el recipiente de lecho fluidizado, este segundo agente se pone en contacto con el óxido sólido químicamente tratado y calcinado y se fluidizan o se suspenden las partículas de óxido sólido químicamente tratado y calcinado en el lecho fluidizado. El segundo agente puede considerarse que actúa como agente de purga que proporciona una atmósfera inerte y elimina parcialmente o completamente oxígeno, humedad y/u otros materiales - que pueden ser venenos en un sistema catalítico y procedimiento de polimerización posteriores - de las partículas de óxido sólido químicamente tratado y calcinado. Además, o alternativamente, el segundo agente puede ponerse en contacto con el óxido sólido químicamente tratado y calcinado en un sistema de refrigeración aguas abajo del recipiente de lecho fluidizado. En este aspecto, el segundo agente puede servir tanto como medio de refrigeración como como un agente de purga. También, el segundo agente puede ponerse en contacto con el óxido sólido químicamente tratado y calcinado en un dispositivo de mezcla (por ejemplo, un mezclador estático), un recipiente de carga, un tanque de soporte o de almacenamiento, o en equipo similar, aguas abajo del recipiente de calcinación. Se considera que el segundo agente puede ponerse en contacto con el óxido sólido químicamente tratado y calcinado en una o más de una pieza del equipo. El segundo agente comprende en general un gas inerte, tal como helio, neón, argón o nitrógeno, o combinaciones de más de

uno de estos materiales. En algunos aspectos de esta invención, el primer agente y el segundo agente son el mismo. Por ejemplo, puede usarse nitrógeno tanto como el primer agente como como el segundo agente.

Según un aspecto de esta invención, la puesta en contacto del óxido sólido químicamente tratado y calcinado con el segundo agente reduce un contenido de oxígeno residual del óxido sólido químicamente tratado y calcinado a menos de aproximadamente 500 ppm, un contenido de humedad residual del óxido sólido químicamente tratado y calcinado menor que aproximadamente 500 ppm o ambos. En otro aspecto, la puesta en contacto o la purga del óxido sólido químicamente tratado y calcinado con el segundo agente reduce el contenido de oxígeno residual del óxido sólido químicamente tratado y calcinado a menos de aproximadamente 250 ppm, o a menos de aproximadamente 100 ppm y/o reduce el contenido de humedad residual del óxido sólido químicamente tratado y calcinado a menos de aproximadamente 250 ppm o a menos de aproximadamente 100 ppm. En otro aspecto más, el contenido de oxígeno y/o humedad residual puede reducirse a un nivel en un intervalo de aproximadamente 1 ppm a aproximadamente 150 ppm, de aproximadamente 1 ppm a aproximadamente 100 ppm, o de aproximadamente 1 ppm a aproximadamente 50 ppm. Esta etapa de puesta en contacto o de purga con el segundo agente puede realizarse en general en un periodo de tiempo que oscila de aproximadamente 2 minutos a aproximadamente 24 horas, o más si es necesario. Con frecuencia, el tiempo de contacto o de purga está en un intervalo de aproximadamente 5 minutos a aproximadamente 20 horas, de aproximadamente 5 minutos a aproximadamente 12 horas o de aproximadamente 5 minutos a aproximadamente 10 horas. Así, por ejemplo, el tiempo de contacto o de purga puede estar en un intervalo de aproximadamente 5 minutos a aproximadamente 5 horas o de aproximadamente 5 minutos a aproximadamente 2 horas.

El procedimiento para preparar óxidos sólidos químicamente tratados y calcinados comprende además una etapa de enfriamiento. La etapa de enfriamiento se lleva a cabo enfriando las partículas de óxido sólido químicamente tratado y calcinado en presencia de un agente inerte, en un sistema de enfriamiento aguas abajo del lecho fluidizado. El agente inerte puede ser helio, neón, argón o nitrógeno, o combinaciones de los mismos. El agente inerte puede ser el mismo que, o diferente de, el segundo agente. Por ejemplo, el nitrógeno puede ser el segundo agente (por ejemplo, un agente de purga) así como el agente inerte, que puede actuar como un medio de refrigeración para el óxido sólido químicamente tratado y calcinado.

Puede emplearse un sistema de filtración como parte del recipiente de calcinación continua, como se representa en la **figura 1**. Como pertenece al procedimiento para preparar óxidos sólidos químicamente tratados y calcinados, este procedimiento puede comprender además una etapa de filtración. Dicha etapa puede comprender reciclar una porción filtrada del óxido sólido, el óxido sólido químicamente tratado y/o el óxido sólido químicamente tratado y calcinado de vuelta a la misma posición o a una posición aguas arriba en el recipiente de calcinación continua, en donde sustancialmente nada del óxido sólido, óxido sólido químicamente tratado y/o óxido sólido químicamente tratado y calcinado, respectivo, se pierde por arriba. Como se indicó anteriormente, "sustancialmente nada" en este contexto significa que se pierde menos del 1 % en peso del material en forma de partículas contenido en el recipiente por arriba.

Una vez preparados, los óxidos sólidos químicamente tratados y calcinados presentan en general un volumen de poro mayor que aproximadamente 0,1 mL/g. Por ejemplo, el óxido sólido químicamente tratado y calcinado puede presentar un volumen de poro mayor que aproximadamente 0,5 mL/g; alternativamente, un volumen de poro mayor que aproximadamente 0,75 mL/g o alternativamente, un volumen de poro mayor que aproximadamente 1 mL/g. En algunos aspectos, el volumen de poro del óxido sólido químicamente tratado y calcinado se encuentra en un intervalo de aproximadamente 0,8 mL/g a aproximadamente 1,8 mL/g, tal como, por ejemplo, de aproximadamente 1 mL/g a aproximadamente 1,6 mL/g.

Según otro aspecto de esta invención, el óxido sólido químicamente tratado y calcinado presenta una superficie de aproximadamente 100 m<sup>2</sup>/g a aproximadamente 1.000 m<sup>2</sup>/g. Con más frecuencia, el óxido sólido químicamente tratado y calcinado tiene una superficie específica de aproximadamente 150 m<sup>2</sup>/g a aproximadamente 800 m<sup>2</sup>/g. No obstante, el óxido sólido químicamente tratado y calcinado puede presentar una superficie específica de aproximadamente 200 m<sup>2</sup>/g a aproximadamente 600 m<sup>2</sup>/g o de aproximadamente 250 m<sup>2</sup>/g a aproximadamente 500 m<sup>2</sup>/g, en algunos aspectos de esta invención.

Los óxidos sólidos químicamente tratados y calcinados presentan en general tamaños de partícula promedio que oscilan de aproximadamente 5 micrómetros a aproximadamente 150 micrómetros. En algunos aspectos, el tamaño de partícula promedio se encuentra en un intervalo de aproximadamente 20 micrómetros a aproximadamente 150 micrómetros o de aproximadamente 30 micrómetros a aproximadamente 100 micrómetros. Por ejemplo, el tamaño de partícula promedio de los óxidos sólidos químicamente tratados y calcinados puede estar en un intervalo de aproximadamente 40 micrómetros a aproximadamente 80 micrómetros.

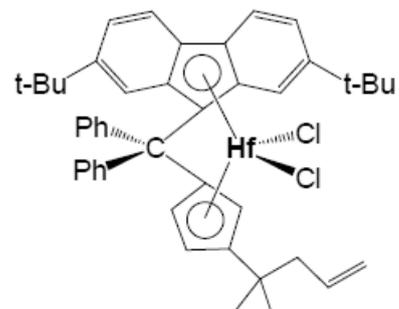
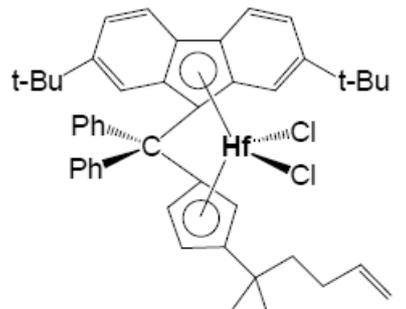
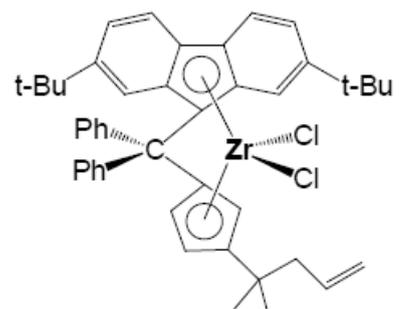
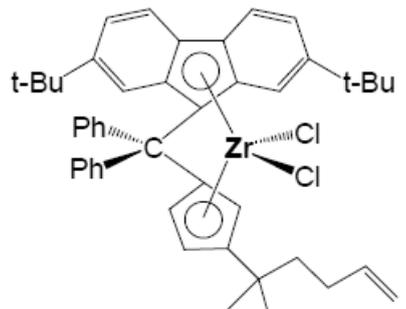
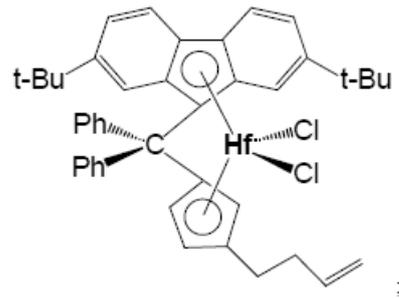
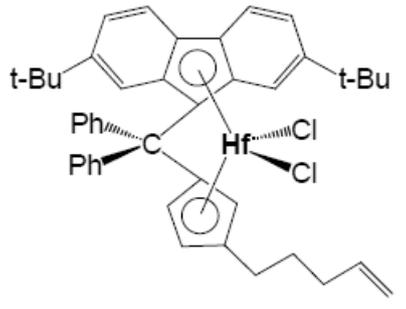
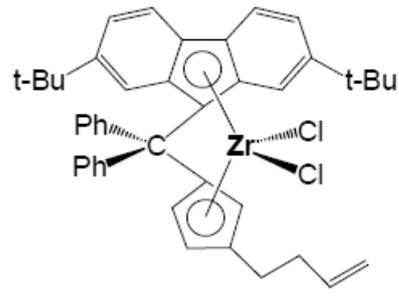
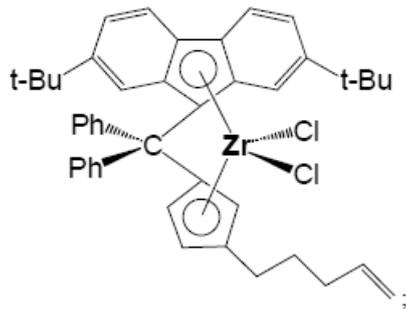
Los óxidos sólidos químicamente tratados y calcinados resultantes pueden combinarse con un compuesto de metaloceno o de metal de transición y un compuesto de organoaluminio para formar una composición catalítica, que posteriormente puede usarse en la polimerización de olefinas.

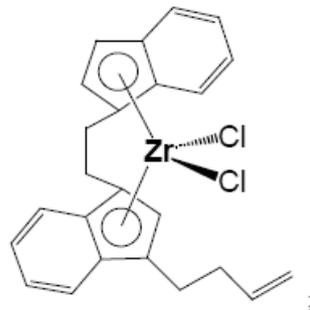
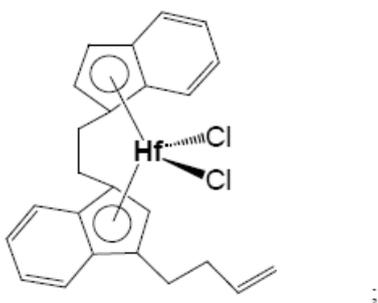
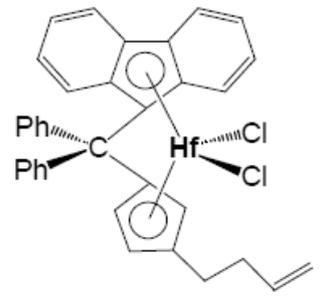
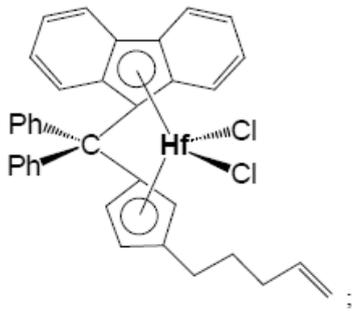
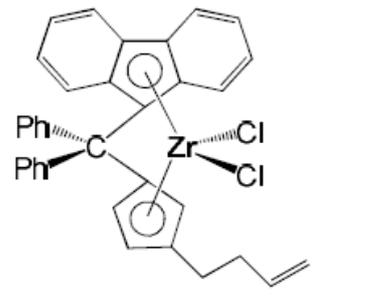
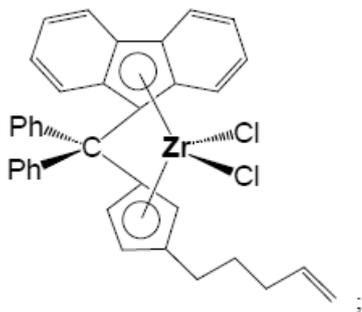
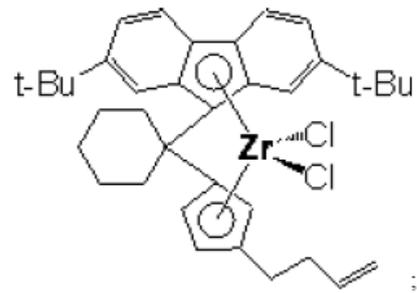
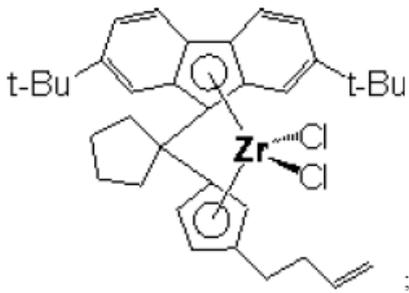
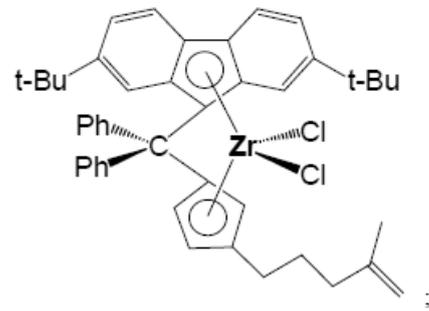
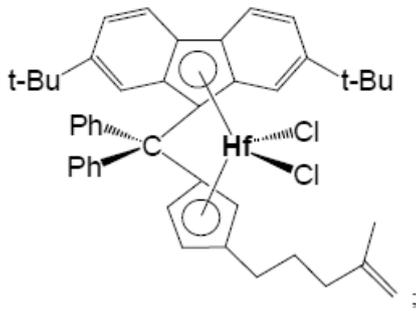
**Compuestos de metal de transición o de metalloceno**

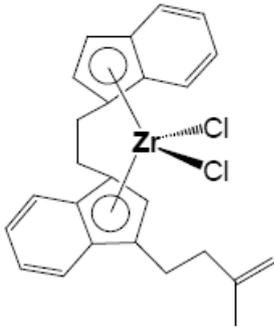
Los óxidos sólidos químicamente tratados y calcinados producidos según la presente invención, pueden emplearse en una composición catalítica con uno o más compuestos de metal de transición, con uno o más compuestos de metalloceno, o combinaciones de los mismos. En general, no hay limitación en la selección del compuesto, o los compuestos, de metal de transición o de metalloceno que pueden usarse en combinación con los óxidos sólidos químicamente tratados y calcinados descritos en la presente memoria. Por ejemplo, los compuestos de metal de transición descritos en las patentes de EE. UU. números 7.247.594 y 7.534.842, que se incorporan en la presente memoria como referencia en su totalidad, pueden usarse con los óxidos sólidos químicamente tratados y calcinados de esta intención. Con frecuencia, en un compuesto de metalloceno, el metal de transición es Ti, Zr o Hf. Algunos ejemplos de compuestos de *ansa*-metalloceno adecuados incluyen, pero no se limitan a:

5

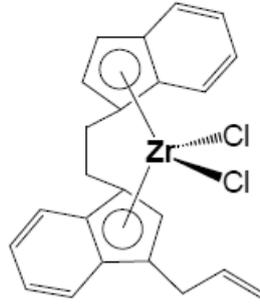
10



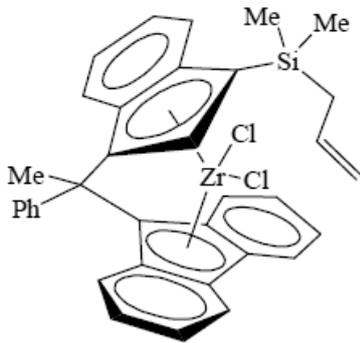




;



; o

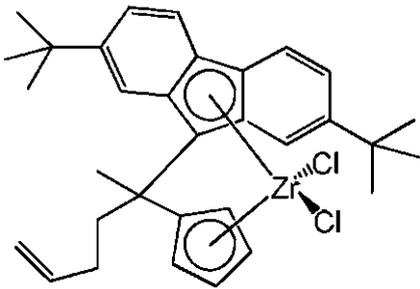


para metilo y t-Bu para terc-butilo.

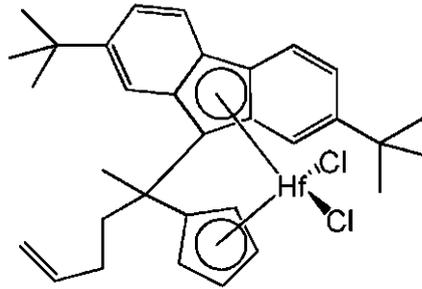
; y similares. Los solicitantes han usado las abreviaturas Ph para fenilo, Me

También pueden emplearse los siguientes compuestos de metalloceno con puente, representativos, en composiciones catalíticas de la presente invención:

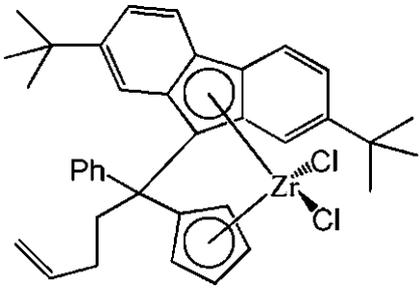
5



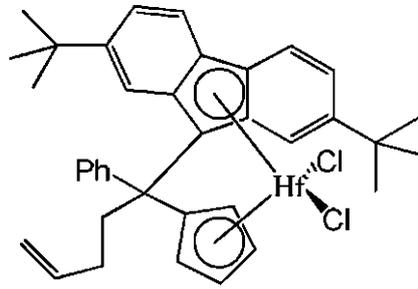
;



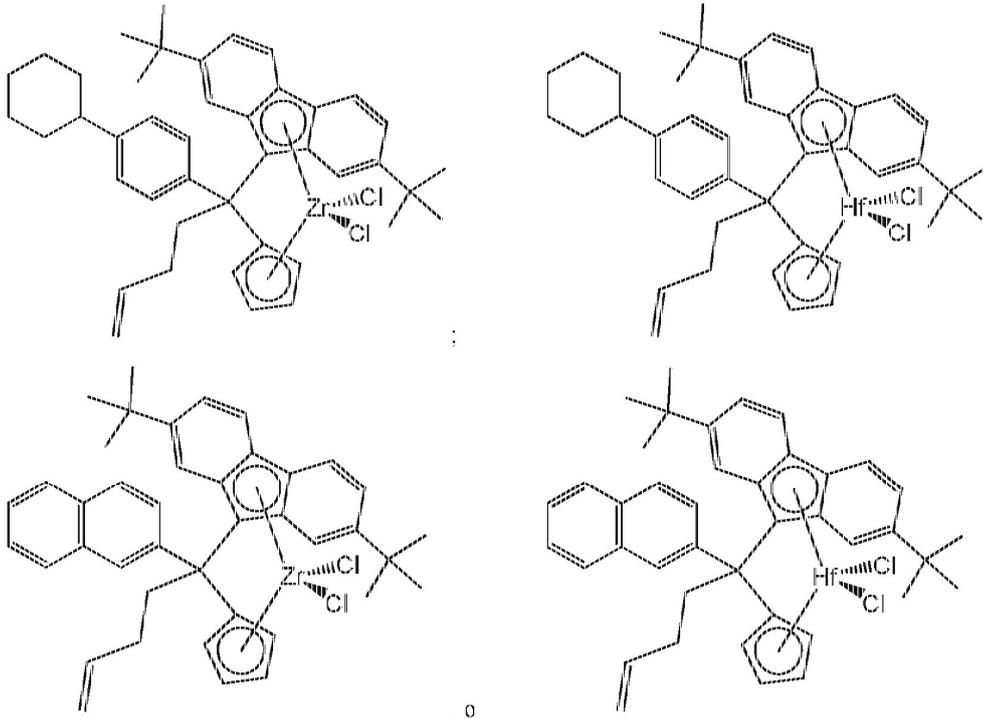
;



;

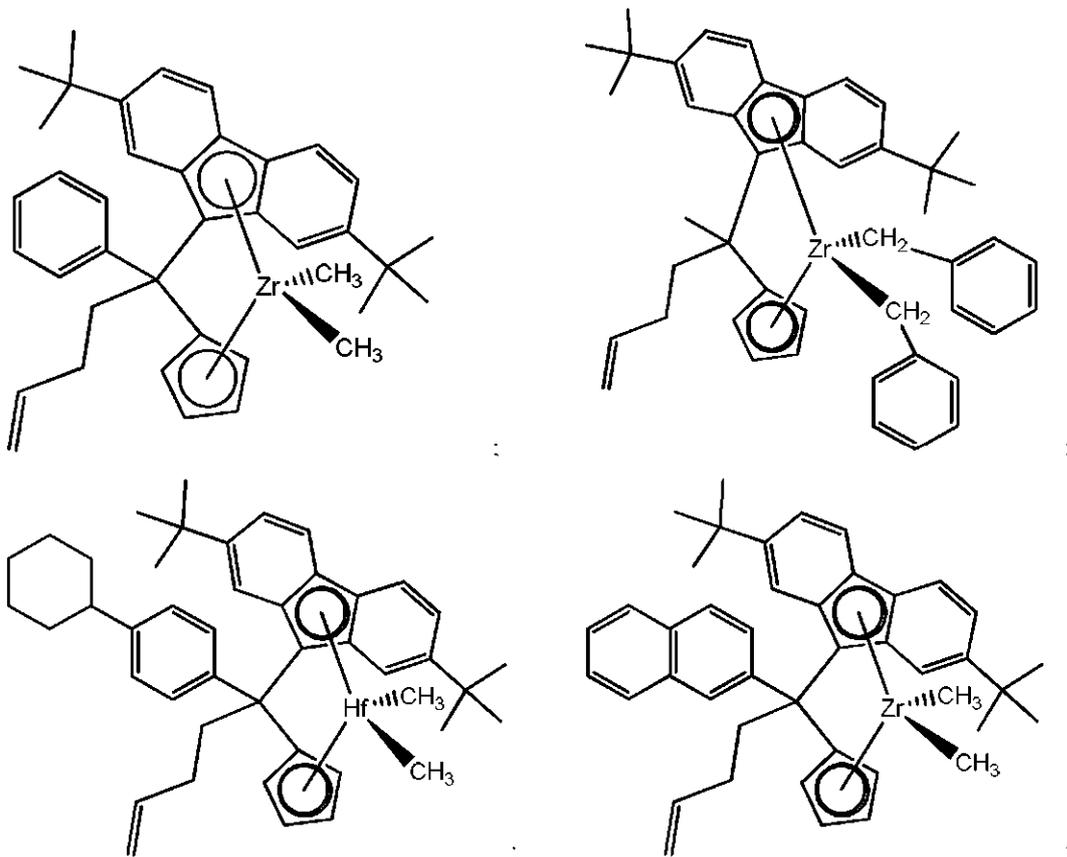


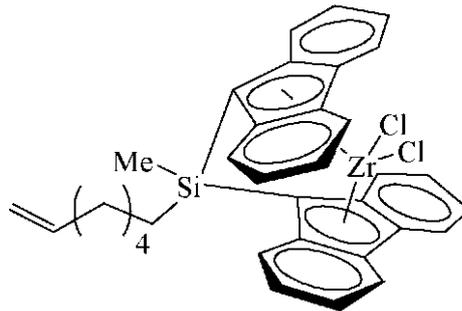
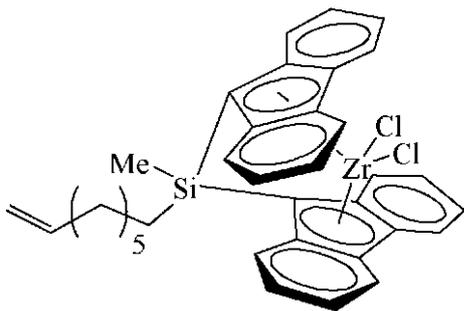
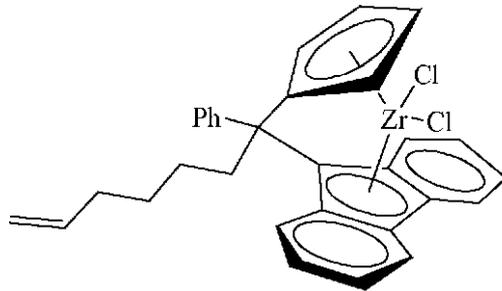
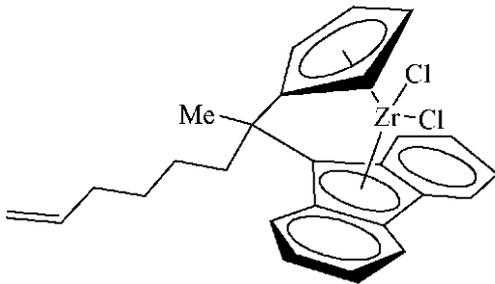
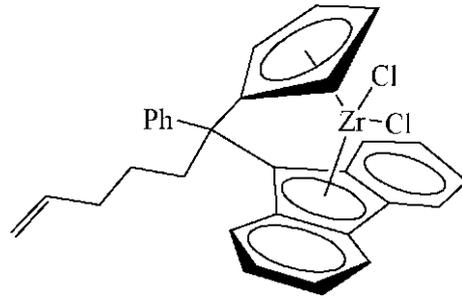
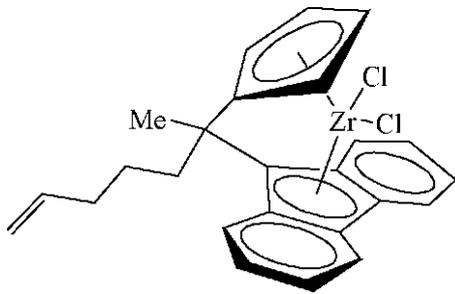
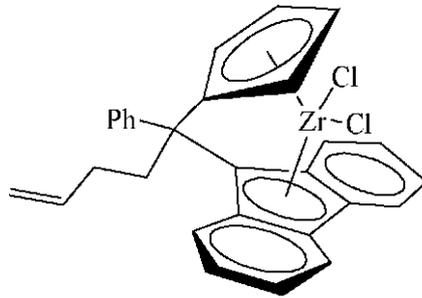
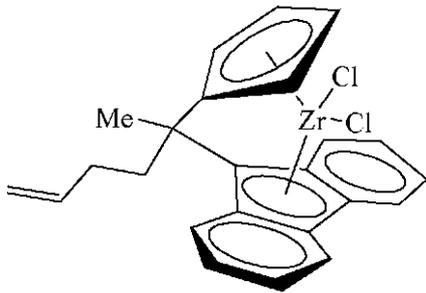
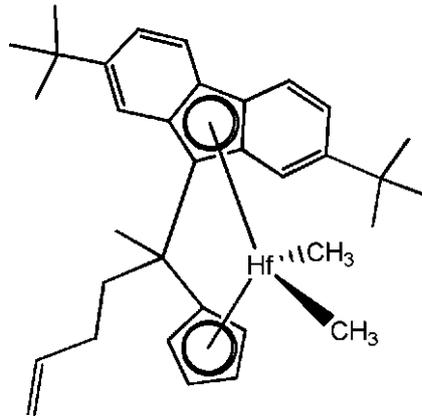
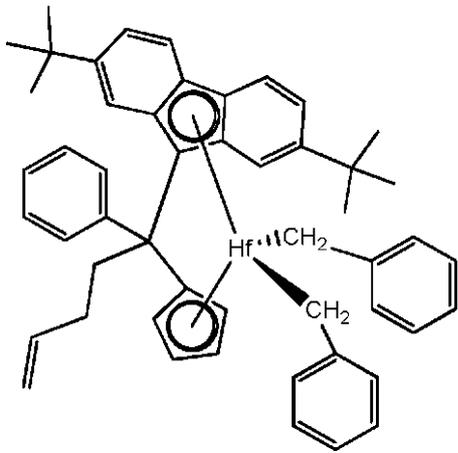
;

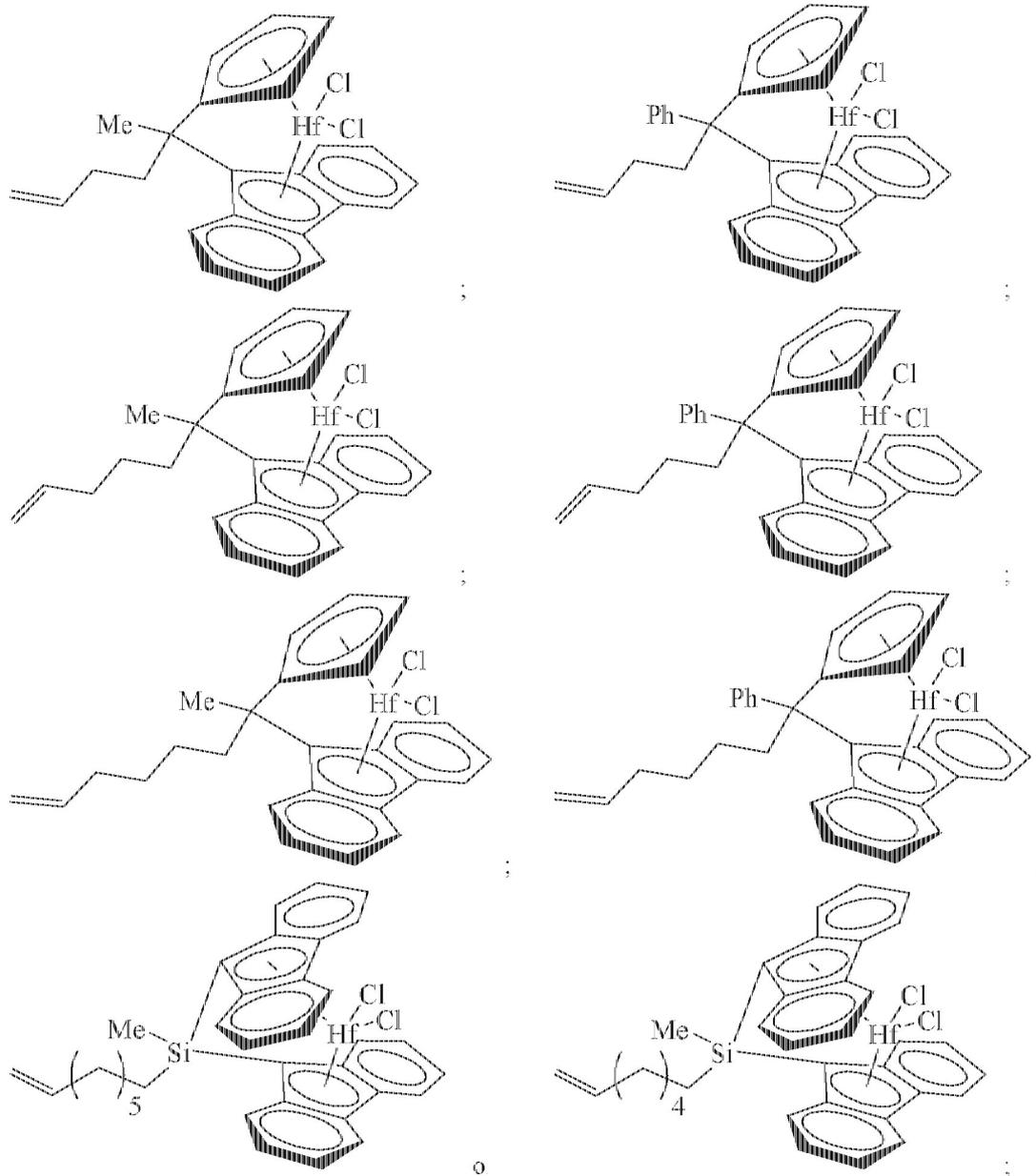


y similares.

Se consideran ejemplos adicionales de compuestos de metalloceno de puente que son adecuados para uso en composiciones catalíticas de la presente invención. Estos incluyen, pero no se limitan a:

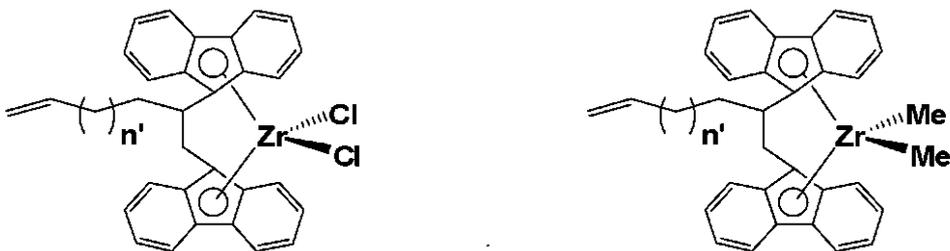


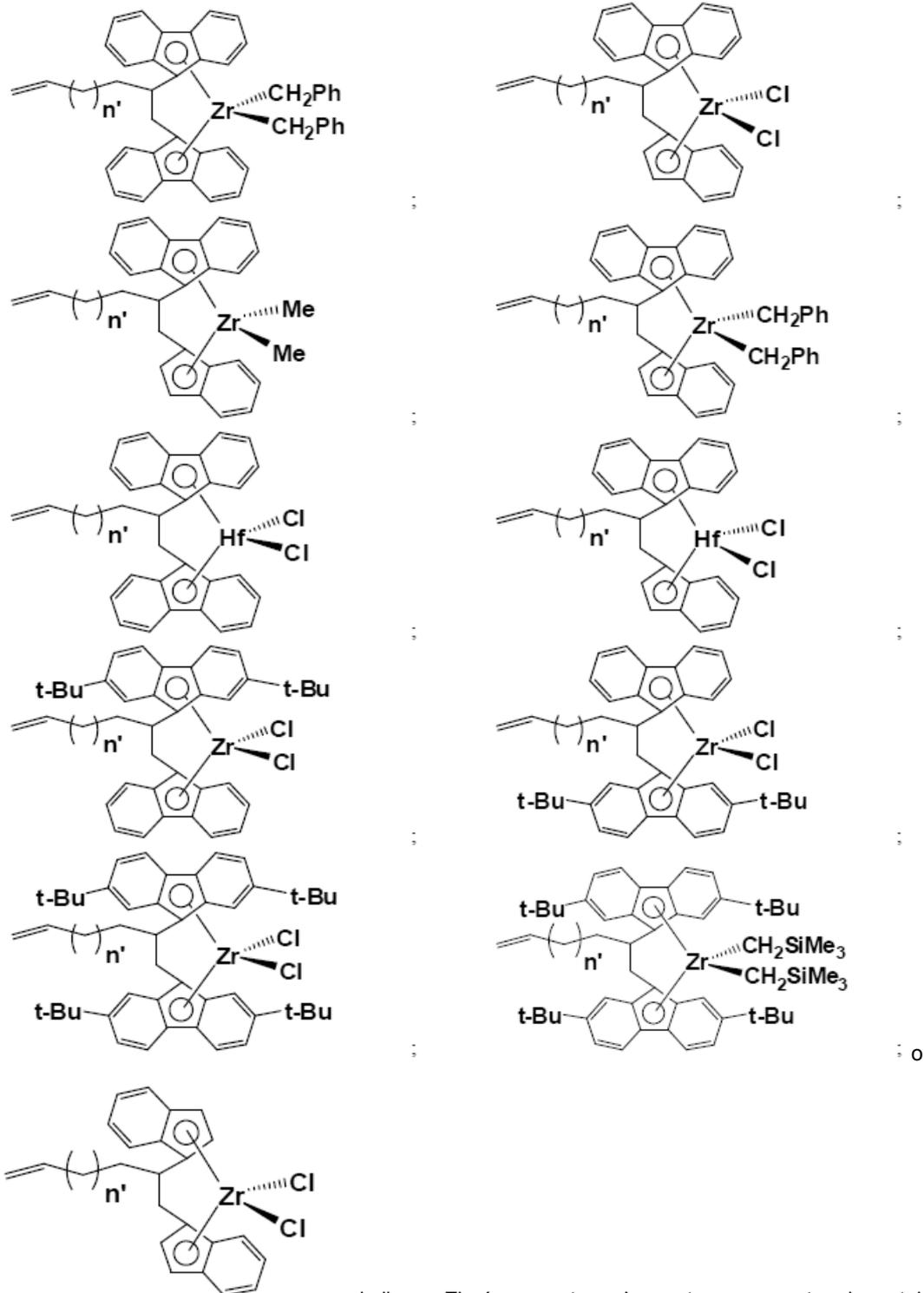




y similares.

También pueden usarse los siguientes ejemplos no limitantes de compuestos de metaloceno de puente de dos carbonos en composiciones catalíticas de la presente invención:

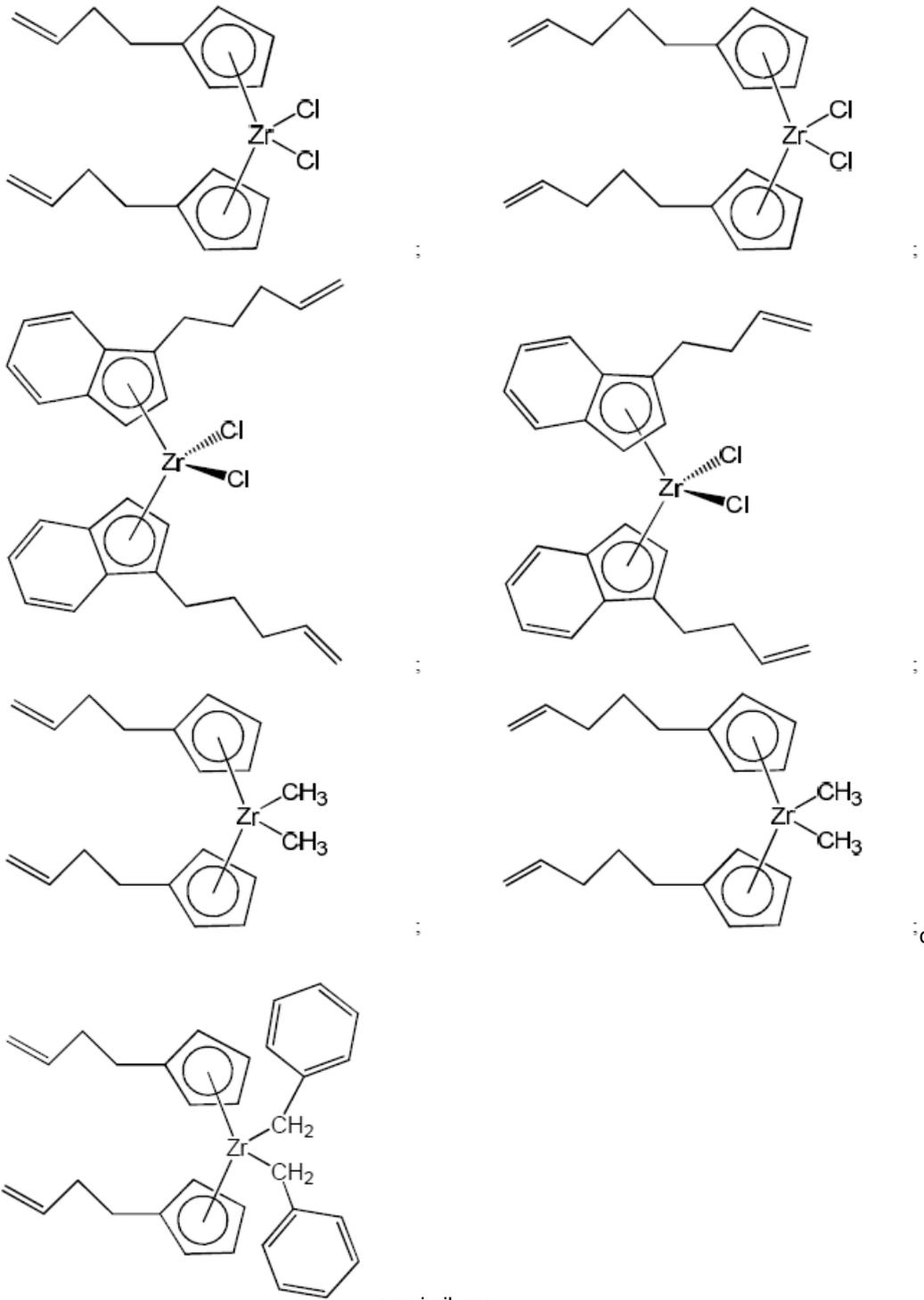




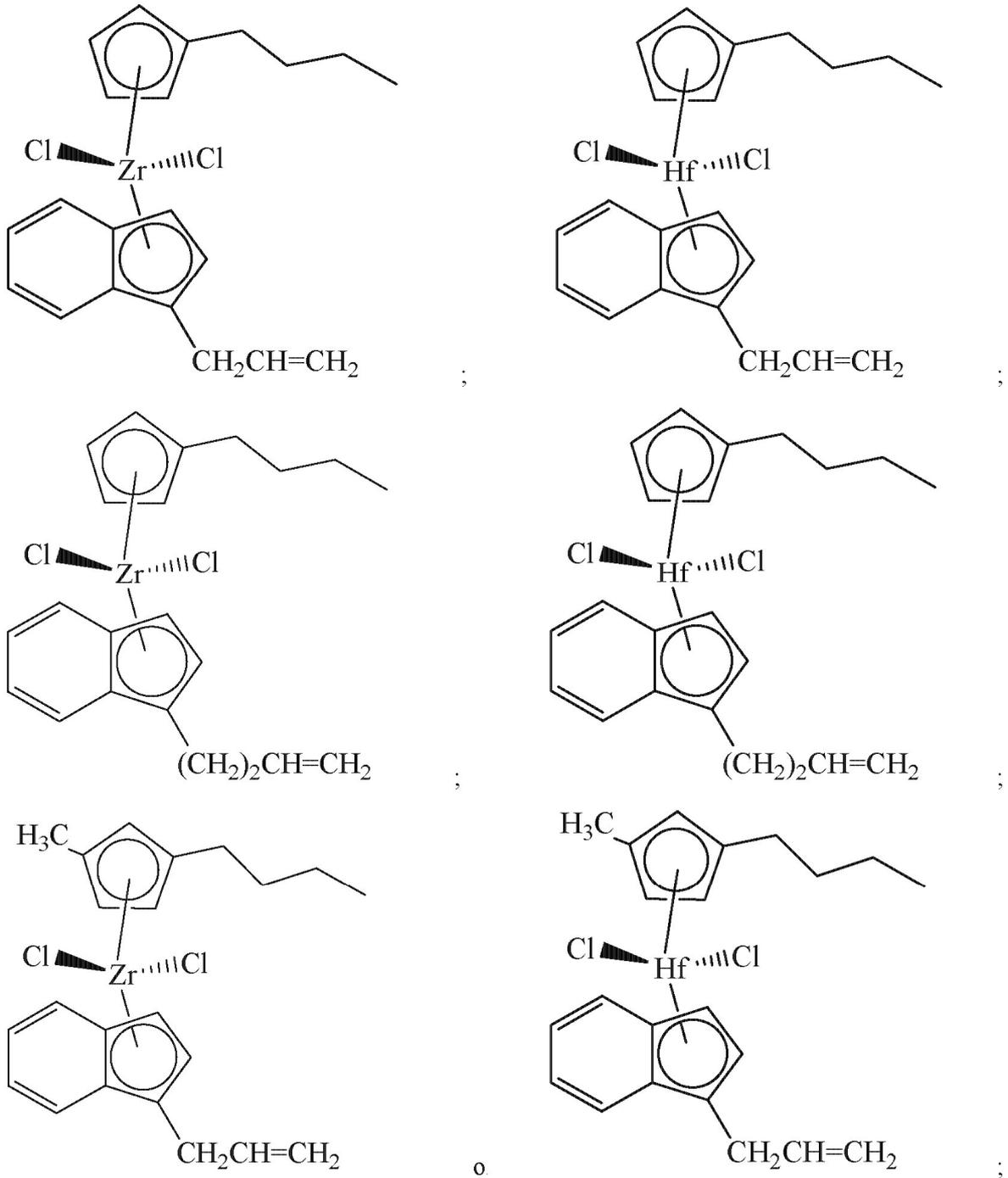
; y similares. El número entero  $n'$  en estos compuestos de metaloceno en general oscila de 0 a aproximadamente 10, inclusive. Por ejemplo,  $n'$  puede ser 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 u 8.

5 Pueden emplearse otros compuestos de metaloceno de puente en composiciones catalíticas de la presente invención. Por lo tanto, el alcance de la presente invención no se limita a especies de metaloceno de puente proporcionadas anteriormente.

Asimismo, pueden usarse compuestos de metaloceno sin puente en composiciones catalíticas de la presente invención. Dichos compuestos incluyen, pero no se limitan a:

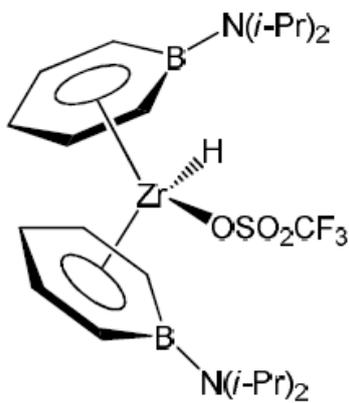
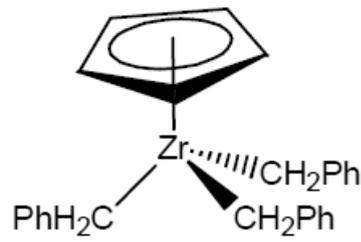
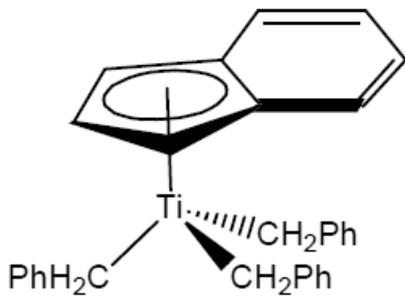
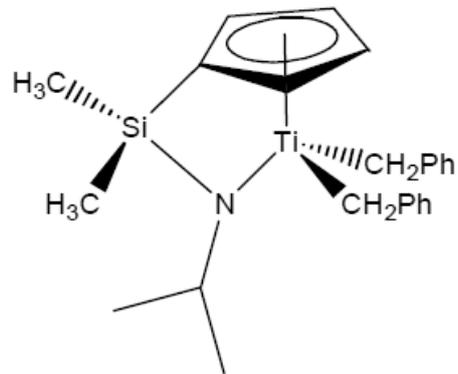
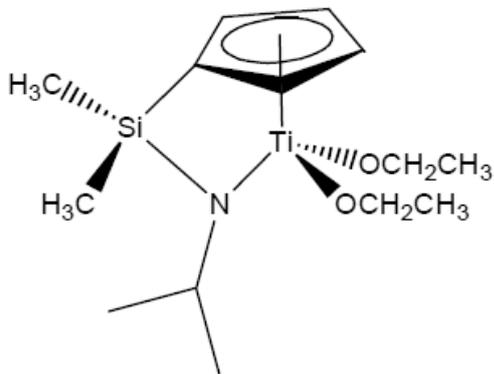
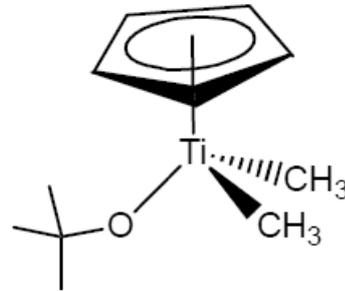
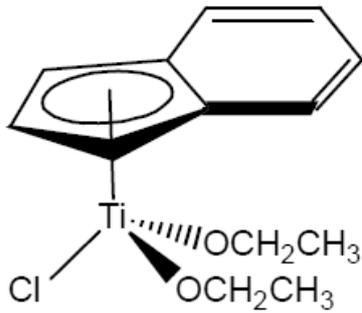


Los compuestos de metalloceno sin puente adecuados, adicionales, incluyen, pero no se limitan a, los siguientes compuestos:



y similares.

5 Pueden emplearse otros compuestos de metalloceno sin puente en composiciones catalíticas de la presente invención. Por lo tanto, el alcance de la presente invención no se limita a las especies de metalloceno sin puente proporcionadas anteriormente. Pueden usarse otros compuestos de metalloceno, incluyendo compuestos semisándwich y de ciclodienilo, en composiciones catalíticas de la presente invención y dichos compuestos incluyen, pero no se limitan a, lo siguiente:



; y similares, en donde i-Pr es una abreviatura para isopropilo.

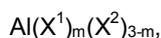
### Compuestos de organoaluminio

5 En un aspecto, las composiciones catalíticas de la presente invención pueden comprender compuestos de organoaluminio. Dichos compuestos incluyen, pero no se limitan a, compuestos con la fórmula:



donde  $R^1$  es un grupo alifático que tiene de 2 a 10 átomos de carbono. Por ejemplo,  $R^1$  puede ser etilo, propilo, butilo, hexilo o isobutilo.

Otros compuestos de organoaluminio que pueden usarse en composiciones catalíticas de esta invención pueden incluir, pero no se limitan a, compuestos con la fórmula:



5 donde  $\text{X}^1$  es un hidrocarbilo;  $\text{X}^2$  es un alcóxido o un arilóxido, un haluro o un hidruro y  $m$  es de 1 a 3, inclusive. El término "hidrocarbilo" se usa en la presente memoria para especificar un grupo radicálico hidrocarbonado e incluye, pero no se limita a, arilo, alquilo, cicloalquilo, alquenilo, cicloalquenilo, cicloalcadienilo, alquinilo, aralquilo, aralquenilo, aralquinilo y similares e incluye todos los derivados sustituidos, no sustituidos, ramificados, lineales o sustituidos con heteroátomos, de los mismos.

10 En un aspecto,  $\text{X}^1$  es un hidrocarbilo que tiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono. En otro aspecto de la presente invención,  $\text{X}^1$  es un alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono. Por ejemplo,  $\text{X}^1$  puede ser metilo, etilo, propilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo o hexilo y similares, en otro aspecto más de la presente invención.

Según algunos aspectos de la presente invención,  $\text{X}^2$  es un alcóxido o un arilóxido, uno cualquiera de los cuales presenta de 1 a 20 átomos de carbono, un haluro o un hidruro. En un aspecto de la presente invención,  $\text{X}^2$  se selecciona independientemente de flúor o cloro. No obstante, en otro aspecto,  $\text{X}^2$  es cloro.

15 En la fórmula,  $\text{Al}(\text{X}^1)_m(\text{X}^2)_{3-m}$ ,  $m$  es un número de 1 a 3, inclusive, y típicamente,  $m$  es 3. El valor de  $m$  no está restringido a ser un número entero; por lo tanto, esta fórmula incluye compuestos de sesquihaluro u otros compuestos con agrupaciones de organoaluminio.

20 Ejemplos de compuestos de organoaluminio adecuados para uso según la presente invención incluyen, pero no se limitan a, compuestos de dialquilaluminio, compuestos de haluro de dialquilaluminio, compuestos de alcóxido de dialquilaluminio, compuestos de hidruro de dialquilaluminio y combinaciones de los mismos. Ejemplos no limitantes específicos de compuestos de organoaluminio adecuados incluyen trimetilaluminio (TMA), trietilaluminio (TEA), tri-n-propilaluminio (TNPA), tri-n-butilaluminio (TNBA), triisobutilaluminio (TIBA), tri-n-hexilaluminio, tri-n-octilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio, etóxido de dietilaluminio, cloruro de dietilaluminio y similares o combinaciones de los mismos.

25 La presente invención considera un método para poner en contacto previamente un compuesto de metalloceno o de metal de transición con un compuesto de organoaluminio y un monómero olefínico para formar una mezcla puesta en contacto previamente, previamente a poner en contacto esta mezcla puesta en contacto previamente con un óxido sólido químicamente tratado y calcinado para formar una composición catalítica. Cuando se prepara la composición catalítica de esta manera, típicamente, aunque no necesariamente, se añade una porción del compuesto de organoaluminio a la mezcla puesta en contacto previamente y se añade otra porción del compuesto de organoaluminio a la mezcla puesta en contacto posteriormente preparada cuando se pone en contacto la mezcla puesta en contacto previamente con el óxido sólido químicamente tratado y calcinado. Sin embargo, puede usarse el compuesto de organoaluminio completo para preparar la composición catalítica en la etapa de puesta en contacto previa o de puesta en contacto posterior. Alternativamente, todos los componentes de catalizador pueden ponerse en contacto en una sola etapa.

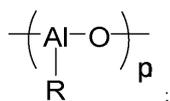
35 Además, puede usarse más de un compuesto de organoaluminio en la etapa de puesta en contacto previa o en la etapa de puesta en contacto posterior. Cuando se añade un compuesto de organoaluminio en múltiples etapas, las cantidades de compuesto de organoaluminio descritas en la presente memoria incluyen la cantidad total de compuesto de organoaluminio usada tanto en las mezclas puestas en contacto previamente como puestas en contacto posteriormente y cualquier compuesto de organoaluminio adicional añadido al reactor de polimerización. Por lo tanto, se describen cantidades totales de compuestos de organoaluminio sin tener en cuenta si se usa un único compuesto de organoaluminio o más de un compuesto de organoaluminio.

### Compuestos de aluminóxano

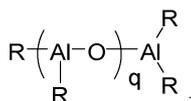
45 La presente invención considera una composición catalítica que puede comprender además un compuesto de aluminóxano. Como se usa en la presente memoria, el término "aluminóxano" se refiere a compuestos, composiciones, mezclas, o especies discretas, de aluminóxano, sin tener en cuenta cómo esos aluminóxanos se preparan, se forman o se proporcionan de otro modo. Por ejemplo, puede prepararse una composición catalítica que comprenda un compuesto de aluminóxano en la que se proporcione aluminóxano como poli(óxido de hidrocarbilaraluminio) o en la que se proporciona aluminóxano como la combinación de un compuesto de alquilaluminio y una fuente de protones activos tal como agua. Los aluminóxanos también se refieren como poli(óxidos de hidrocarbilaraluminio) u organoaluminóxanos.

50 Los otros componentes de catalizador se ponen en contacto típicamente con el aluminóxano en un disolvente hidrocarbonado saturado, aunque puede usarse cualquier disolvente que sea sustancialmente inerte a los agentes reaccionantes, compuestos intermedios y productos de la etapa de activación. La composición catalítica formada de esta manera se recoge por cualquier método adecuado, por ejemplo, por filtración. Alternativamente, la composición catalítica se introduce en el reactor de polimerización sin que sea aislada.

El compuesto de aluminoxano de esta invención puede ser un compuesto de aluminio oligomérico que comprenda estructuras lineales, estructuras cíclicas o estructuras de jaula o mezclas de las tres. Los compuestos de aluminoxano cíclicos que tienen la fórmula:



5 en donde R es un alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono y p es un número entero de 3 a 20, se incluyen por esta invención. El resto AlRO mostrado en la presente también constituye la unidad repetitiva en un aluminoxano lineal. Así, los aluminoxanos lineales que tienen la fórmula:



10 en donde R es un alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono y q es un número entero de 1 a 50, están incluidos también en esta invención.

Además, los aluminoxanos pueden presentar estructuras de jaula de la fórmula  $\text{R}^t_{5r+\alpha} \text{R}^b_{r-\alpha} \text{Al}_4 \text{O}_{3r}$ , en donde  $\text{R}^t$  es un grupo alquilo lineal o ramificado terminal que tiene de 1 a 10 átomos de carbono;  $\text{R}^b$  es un grupo alquilo lineal o ramificado de puente que tiene de 1 a 10 átomos de carbono; r es 3 o 4 y  $\alpha$  es igual a  $n_{\text{Al}(3)} - n_{\text{O}(2)} + n_{\text{O}(4)}$ , en donde  $n_{\text{Al}(3)}$  es el número de átomos de tres coordinados de aluminio,  $n_{\text{O}(2)}$  es el número de átomos de dos coordinados de oxígeno y  $n_{\text{O}(4)}$  es el número de átomos de oxígeno de 4 coordinados.

Así, los aluminoxanos que pueden emplearse en las composiciones catalíticas de la presente invención se representan en general por fórmulas tales como  $(\text{R-Al-O})_p$ ,  $\text{R}(\text{R-Al-O})_q \text{AlR}_2$ , y similares. En estas fórmulas, el grupo R es típicamente un alquilo  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  lineal o ramificado, tal como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo o hexilo. Los ejemplos de compuestos de aluminoxano que pueden usarse con la presente invención incluyen, pero no se limitan a, metilaluminoxano, etilaluminoxano, n-propilaluminoxano, iso-propilaluminoxano, n-butilaluminoxano, t-butilaluminoxano, sec-butilaluminoxano, iso-butilaluminoxano, 1-pentilaluminoxano, 2-pentilaluminoxano, 3-pentilaluminoxano, isopentilaluminoxano, neopentilaluminoxano y similares o cualquier combinación de los mismos. Se preparan metilaluminoxano, etilaluminoxano e iso-butilaluminoxano a partir de trimetilaluminio, trietilaluminio o triisobutilaluminio, respectivamente, y a veces se refieren como poli(óxido de metilaluminio), poli(óxido de etilaluminio) y poli(óxido de isobutilaluminio), respectivamente. También está dentro del alcance de la invención usar un aluminoxano junto con un trialkilaluminio, tal como el descrito en la patente de EE. UU. número 4.794.096, incorporada en la presente memoria como referencia en su totalidad.

La presente invención considera muchos valores de p y q en las fórmulas de aluminoxano  $(\text{R-Al-O})_p$  y  $\text{R}(\text{R-Al-O})_q \text{AlR}_2$ , respectivamente. En algunos aspectos, p y q son al menos 3. Sin embargo, dependiendo de cómo se prepare, se almacene y se use el organoaluminoxano, el valor de p y q puede variar dentro de una sola muestra de aluminoxano y dichas combinaciones de organoaluminoxanos se consideran en la presente memoria.

En la preparación de una composición catalítica que contiene un aluminoxano, la relación molar de los moles totales de aluminio en el aluminoxano (o aluminoxanos) a los moles totales de compuesto (o compuestos) de metalloceno o de metal de transición en la composición está en general entre aproximadamente 1:10 y aproximadamente 100.000:1. En otro aspecto, la relación molar está en un intervalo de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 15.000:1. Opcionalmente, puede añadirse aluminoxano a una zona de polimerización en intervalos de aproximadamente 0,01 mg/l a aproximadamente 1.000 mg/l, de aproximadamente 0,1 mg/l a aproximadamente 100 mg/l o de aproximadamente 1 mg/l a aproximadamente 50 mg/l.

Los organoaluminoxanos pueden prepararse por varios procedimientos. Se describen ejemplos de preparaciones de organoaluminoxano en las patentes de EE. UU. números 3.242.099 y 4.808.561, cuyas descripciones se incorporan en la presente memoria como referencia en su totalidad. Por ejemplo, puede hacerse reaccionar agua en un disolvente orgánico inerte con un compuesto de alquilaluminio, tal como  $(\text{R}^1)_3\text{Al}$ , para formar el compuesto de organoaluminoxano deseado. Si bien no se desea estar limitado por esta afirmación, se cree que este método sintético puede proporcionar una mezcla de especies de aluminoxano R-Al-O tanto lineales como cíclicas, ambas de las cuales se incluyen en esta invención. Alternativamente, pueden prepararse organoaluminoxanos haciendo reaccionar un compuesto de alquilaluminio, tal como  $(\text{R}^1)_3\text{Al}$ , con una sal hidratada, tal como sulfato de cobre hidratado, en un disolvente orgánico inerte.

#### Compuestos de organoboro/organoborato

Según otro aspecto de la presente invención, la composición catalítica puede comprender además un compuesto de organoboro o de organoborato. Los compuestos de organoboro o de organoborato incluyen compuestos de boro neutros, sales de borato y similares o combinaciones de los mismos. Por ejemplo, se consideran compuestos de

fluoroorganoboro y compuestos de fluoroorganoborato.

Puede utilizarse cualquier compuesto de fluoroorganoboro o de fluoroorganoborato con la presente invención. Ejemplos de compuestos de fluoroorganoborato que pueden usarse en la presente invención incluyen, pero no se limitan a, boratos de arilo fluorados tales como tetraquis(pentafluorofenil)borato de N, N-dimetilanilinio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de litio, tetraquis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de N, N-dimetilanilinio, tetraquis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de trifenilcarbenio y similares o mezclas de los mismos. Los ejemplos de compuestos de fluoroorganoboro que pueden usarse en la presente invención incluyen, pero no se limitan a, tris(pentafluorofenil)boro, tris[3,5-bis(trifluorometil)fenil]boro y similares o mezclas de los mismos. Aunque no se desea estar ligados por la siguiente teoría, se cree que estos ejemplos de compuestos de fluoroorganoborato y fluoroorganoboro y compuestos relacionados, forman aniones "de coordinación débil" cuando se combinan con compuestos de organometal o metaloceno, como se describe en la patente de EE. UU. 5.919.983, cuya descripción se incorpora en la presente memoria por referencia en su totalidad. Los solicitantes también consideran el uso de compuestos de diboro, o bis-boro, u otros compuestos bifuncionales que contienen dos o más átomos de boro en la estructura química, tal como se describe en J. Am. Chem. Soc., 2005, 127, pp. 14.756-14.768, cuyo contenido se incorpora en la presente memoria como referencia en su totalidad.

En general, puede usarse cualquier cantidad de compuesto de organoboro. Según un aspecto de esta invención, la relación molar de los moles totales de compuesto (o compuestos) de organoboro o de organoborato a los moles totales de compuesto (o compuestos) de metaloceno o de metal de transición en la composición catalítica está en un intervalo de aproximadamente 0,1:1 a aproximadamente 15:1. Típicamente, la cantidad del compuesto de fluoroorganoboro o de fluoroorganoborato usado es de aproximadamente 0,5 moles a aproximadamente 10 moles de compuesto de boro/borato por mol de compuesto de metaloceno o metal de transición. Según otro aspecto de esta invención, la cantidad de compuesto de fluoroorganoboro o de fluoroorganoborato es de aproximadamente 0,8 moles a aproximadamente 5 moles de compuesto de boro/borato por mol de compuesto de metaloceno o metal de transición.

### Compuestos iónicos ionizantes

La presente invención proporciona una composición catalítica que puede comprender además un compuesto iónico ionizante. Un compuesto iónico ionizante es un compuesto iónico que puede actuar como activador o cocatalizador para mejorar la actividad de la composición catalítica. Si bien no se desea estar ligado a la teoría, se cree que el compuesto iónico ionizante es capaz de reaccionar con un compuesto de metaloceno y convertir el metaloceno en uno o más compuestos de metaloceno catiónicos o compuestos de metaloceno catiónicos incipientes. De nuevo, si bien no se desea estar ligados a la teoría, se cree que el compuesto iónico ionizante puede actuar como un compuesto ionizante extrayendo completamente o parcialmente un ligando aniónico, posiblemente un ligando no alcadienílico del metaloceno. Sin embargo, el compuesto iónico ionizante es un activador o cocatalizador sin tener en cuenta si ioniza al metaloceno, extrae un ligando de manera que se forme un par iónico, debilita el enlace metal-ligando en el metaloceno, coordina simplemente a un ligando o activa al compuesto de metaloceno por algún otro mecanismo.

Además, no es necesario que el compuesto iónico ionizante active al compuesto o a los compuestos de metaloceno solamente. La función de activación del compuesto iónico ionizante puede ser evidente en la actividad mejorada de la composición del catalizador en su totalidad, cuando se compara con una composición catalítica que no contiene un compuesto iónico ionizante.

Los ejemplos de compuestos iónicos ionizantes incluyen, pero no se limitan a, los siguientes compuestos: tetraquis(p-tolil)borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(m-tolil)borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(p-tolil)borato de N, N-dimetilanilinio, tetraquis(m-tolil)borato de N, N-dimetilanilinio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato de N, N-dimetilanilinio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato de N, N-dimetilanilinio, tetraquis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de N, N-dimetilanilinio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis(p-tolil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis(m-tolil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis[3,5-bis(trifluoro-metil)fenil]borato de trifenilcarbenio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbenio, tetraquis(p-tolil)borato de tropilio, tetraquis(m-tolil)borato de tropilio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato de tropilio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato de tropilio, tetraquis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato de tropilio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de tropilio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de litio, tetrafenilborato de litio, tetraquis(p-tolil)borato de litio, tetraquis(m-tolil)borato de litio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato de litio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato de litio, tetrafluoroborato de litio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de sodio, tetrafenilborato de sodio, tetraquis(p-tolil)borato de sodio, tetraquis(m-tolil)borato de sodio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato de sodio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato de sodio, tetrafluoroborato de sodio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de potasio, tetrafenilborato de potasio, tetraquis(p-tolil)borato de potasio, tetraquis(m-tolil)borato de potasio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato de potasio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato de potasio, tetrafluoroborato de potasio, tetraquis(pentafluorofenil)aluminato de litio, tetrafenilaluminato de litio, tetraquis(p-tolil)aluminato de litio, tetraquis(m-tolil)aluminato de litio, tetraquis(2,4-

dimetilfenil)aluminato de litio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)aluminato de litio, tetrafluoroaluminato de litio, tetraquis(pentafluoro-fenil)aluminato de sodio, tetrafenilaluminato de sodio, tetraquis(p-tolil)aluminato de sodio, tetraquis(m-tolil)aluminato de sodio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)aluminato de sodio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)aluminato de sodio, tetrafluoroaluminato de sodio, tetraquis(pentafluorofenil)aluminato de potasio, tetrafenilaluminato de potasio, tetraquis(p-tolil)aluminato de potasio, tetraquis(m-tolil)aluminato de potasio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)aluminato de potasio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)aluminato de potasio, tetrafluoroaluminato de potasio y similares o combinaciones de los mismos. Los compuestos iónicos ionizantes en esta invención no se limitan a estos; se describen otros ejemplos de compuestos iónicos ionizantes en las patentes de EE. UU. números 5.576.259 y 5.807.938, cuyas descripciones se incorporan en la presente memoria como referencia en su totalidad.

## 10 **Monómeros olefinicos**

Los agentes reaccionantes insaturados que pueden emplearse con composiciones catalíticas y procedimientos de polimerización de esta invención incluyen típicamente compuestos olefinicos que tienen de aproximadamente 2 a 30 átomos de carbono por molécula y que tienen al menos un doble enlace olefínico. Esta invención incluye procedimientos de homopolimerización usando una olefina única tal como etileno o propileno, así como copolimerización, terpolimerización, etcétera, reacciones con al menos un compuesto olefínico diferente. Por ejemplo, los copolímeros, terpolímeros, etc., de etileno resultantes contienen en general una cantidad principal de etileno (>50 por ciento en moles) y una cantidad minoritaria de comonómero (<50 por ciento en moles), aunque esto no es un requerimiento. Los comonómeros que pueden copolimerizarse con etileno con frecuencia tienen de 3 a 20 átomos de carbono en su cadena molecular.

Pueden emplearse olefinas acíclicas, cíclicas, policíclicas, terminales ( $\alpha$ ), internas, lineales, ramificadas, sustituidas, no sustituidas, funcionalizadas y no funcionalizadas en esta invención. Por ejemplo, los compuestos insaturados típicos que pueden polimerizarse con las composiciones catalíticas de esta invención incluyen, pero no se limitan a, etileno, propileno, 1-buteno, 2-buteno, 3-metil-1-buteno, isobutileno, 1-penteno, 2-penteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 2-hexeno, 3-hexeno, 3-etil-1-hexeno, 1-hepteno, 2-hepteno, 3-hepteno, los cuatro octenos normales, los cuatro nonenos normales, los cinco decenos normales y similares o mezclas de dos o más de estos compuestos. Las olefinas cíclicas y bicíclicas, incluyendo, pero no limitándose a, ciclopenteno, ciclohexeno, norbornileno, norbornadieno, y similares, también pueden polimerizarse como se describió anteriormente. También puede emplearse estireno como monómero en la presente invención.

Cuando se desea un copolímero (o alternativamente, un terpolímero), el monómero olefínico puede comprender, por ejemplo, etileno o propileno, que se copolimeriza con al menos un comonómero. Según un aspecto de esta invención, el monómero olefínico en el procedimiento de polimerización es etileno. En este aspecto, los ejemplos de comonómeros olefinicos adecuados incluyen, pero no se limitan a, propileno, 1-buteno, 2-buteno, 3-metil-1-buteno, isobutileno, 1-penteno, 2-penteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 2-hexeno, 3-etil-1-hexeno, 1-hepteno, 2-hepteno, 3-hepteno, 1-octeno, 1-deceno, estireno, y similares, o combinaciones de los mismos. Según un aspecto de la presente invención, los comonómeros comprenden 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, o estireno, o cualquier combinación de los mismos.

En general, la cantidad de comonómero introducida en una zona del reactor para producir el copolímero es de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 50 por ciento en peso del comonómero basándose en el peso total del monómero y comonómero. Según otro aspecto de la presente invención, la cantidad de comonómero introducida en una zona del reactor es de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 40 por ciento en peso del comonómero basándose en el peso total del monómero y comonómero. En otro aspecto más, la cantidad de comonómero introducida en una zona del reactor es de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 35 por ciento en peso del comonómero basado en el peso total del monómero y comonómero. Sin embargo, en otro aspecto, la cantidad de comonómero introducida en una zona del reactor es de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 20 por ciento en peso del comonómero basado en el peso total del monómero y comonómero.

Si bien no se desea estar ligado a esta teoría, en el caso de que se usen olefinas ramificadas, sustituidas o funcionalizadas, como agentes reaccionantes, se cree que un impedimento estético puede impedir y/o ralentizar el procedimiento de polimerización. Así, no se esperaría que la porción o las porciones ramificadas y/o cíclicas de la olefina retiradas un poco del doble enlace carbono-carbono impidieran la reacción de la manera en que lo harían los mismos sustituyentes olefinicos situados más próximos al doble enlace carbono-carbono. Según un aspecto de la presente invención, un monómero/agente reaccionante es etileno, así que las polimerizaciones son una homopolimerización que implica sólo etileno o copolimerizaciones con una olefina diferente acíclica, cíclica, terminal, interna, lineal, ramificada, sustituida o no sustituida. Además, las composiciones y los procedimientos catalíticos de esta invención pueden usarse en la polimerización de compuestos diolefinicos incluyendo, pero no limitándose a, 1,3-butadieno, isopreno, 1,4-pentadieno y 1,5-hexadieno.

## **Composiciones catalíticas**

Las composiciones catalíticas de la presente invención pueden comprender un producto de contacto de:

(i) un compuesto de metal de transición o de metaloceno;

- (ii) un compuesto de organoaluminio y
- (iii) un óxido sólido químicamente tratado y calcinado.

5 El óxido sólido químicamente tratado y calcinado puede prepararse por cualquiera de los procedimientos descritos en la presente memoria. Por ejemplo, los óxidos sólidos químicamente tratados y calcinados pueden producirse usando el recipiente de calcinación continua descrito anteriormente y como se ilustra en las **figuras 1-2**. Estas composiciones catalíticas pueden usarse para producir poliolefinas, tales como homopolímeros de etileno, copolímeros de etileno y similares, para una variedad de aplicaciones de uso final. Se considera que las composiciones catalíticas de la presente invención pueden contener más de un compuesto de metaloceno (o más de un compuesto de metal de transición o un compuesto de metaloceno y un compuesto de metal de transición, etcétera), así como más de un óxido sólido químicamente tratado y calcinado. Adicionalmente, puede usarse más de un compuesto de organoaluminio.

15 En un aspecto, la composición catalítica está sustancialmente exenta de aluminóxanos, compuestos de organoboro u organoborato y compuestos iónicos ionizantes. En este aspecto, la composición catalítica presenta actividad catalítica, para analizar a continuación, en ausencia de estos materiales adicionales. Por ejemplo, una composición catalítica puede consistir esencialmente en un compuesto de metaloceno, un compuesto de organoaluminio y un óxido sólido químicamente tratado y calcinado, en donde no hay ningún otro material en la composición catalítica que aumente/disminuya la actividad de la composición catalítica más de aproximadamente un 10 % de la actividad del catalizador de la composición catalítica en ausencia de dichos materiales.

20 Esta invención incluye además métodos para preparar composiciones catalíticas descritas en la presente memoria, tal como poniendo en contacto los respectivos componentes de catalizador en cualquier orden o secuencia. Por ejemplo, puede emplearse un sistema de preparación de catalizador. Dicho sistema puede comprender:

- (a) un sistema de adición de compuesto de metaloceno o de metal de transición configurado para añadir un compuesto de metaloceno o de metal de transición al sistema de la preparación de catalizador a una velocidad controlada;
- 25 (b) un sistema de adición de cocatalizador configurado para añadir un cocatalizador al sistema de preparación de catalizador a una velocidad controlada;
- (c) un recipiente de calcinación continua, configurado para añadir un óxido sólido químicamente tratado y calcinado al sistema de preparación de catalizador a una velocidad controlada;
- 30 (d) un controlador programado con un algoritmo para controlar la velocidad de adición del compuesto de metaloceno o de metal de transición y el cocatalizador basándose en la velocidad de adición del óxido sólido químicamente tratado y calcinado del recipiente de calcinación continua.

35 Este sistema de catalizador también puede comprender tanques de almacenamiento, tanques de mezcla o combinación, válvulas de control, caudalímetros, bombas y otro equipo del procedimiento que reconocería fácilmente un experto. Por ejemplo, basándose en la velocidad de adición del óxido sólido químicamente tratado y calcinado del recipiente de calcinación continua en un tanque de mezcla de catalizador, el controlador puede modificar la velocidad de adición del compuesto de metaloceno (y/o metal de transición) y/o el cocatalizador para que se corresponda con una relación predeterminada o deseada de los respectivos componentes. Como ejemplo, la relación en peso del compuesto de metaloceno o metal de transición al óxido sólido químicamente tratado y calcinado puede controlarse en un intervalo de aproximadamente 1:10 a aproximadamente 1:10.000 y/o la relación en peso del cocatalizador al óxido sólido químicamente tratado y calcinado puede ser controlada dentro de un intervalo de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 1:1.000. El controlador en el sistema de preparación de catalizador puede ser programado con varios algoritmos para cambiar y controlar la adición de los diversos componentes y entre estos algoritmos están redes neuronales, mínimos cuadrados parciales, regresiones de componentes, modelos de principios fundamentales y similares.

45 En otros aspectos de la invención, puede ponerse en contacto previamente el compuesto de metaloceno o de metal de transición con una olefina si se desea, no necesariamente el monómero o comonómero olefínico que tiene que copolimerizarse, y un compuesto de organoaluminio durante un primer periodo de tiempo previo a la puesta en contacto de esta mezcla puesta en contacto previamente con un óxido sólido químicamente tratado y calcinado. El primer periodo de tiempo para el contacto, el tiempo de precontacto, entre el compuesto de metaloceno o metal de transición, la olefina y el compuesto de organoaluminio oscila típicamente desde un periodo de tiempo de aproximadamente 0,05 horas a aproximadamente 24 horas, por ejemplo, de aproximadamente 0,05 horas a aproximadamente 1 hora. También pueden emplearse tiempos de precontacto de aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 30 minutos.

55 En otro aspecto de la invención, puede ponerse en contacto previamente el compuesto de metaloceno o de metal de transición con un monómero olefínico y un óxido sólido químicamente tratado y calcinado durante un primer periodo de tiempo previo a la puesta en contacto de esta mezcla puesta en contacto previamente con un compuesto de organoaluminio. El primer periodo de tiempo para el contacto, el tiempo de precontacto, entre el compuesto de

metaloceno o metal de transición, el monómero olefínico y el óxido sólido químicamente tratado y calcinado oscila típicamente desde un periodo de tiempo de aproximadamente 0,05 horas a aproximadamente 24 horas, por ejemplo, de aproximadamente 0,05 horas a aproximadamente 2 horas. También pueden emplearse tiempos de precontacto de aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 60 minutos.

5 Alternativamente, el procedimiento de puesta en contacto previa se lleva a cabo en múltiples etapas, en vez de en una sola etapa, en que se preparan múltiples mezclas, comprendiendo cada una una serie diferente de componentes de catalizador. Por ejemplo, se ponen en contacto al menos dos componentes de catalizador formando una primera mezcla, seguido por la puesta en contacto de la primera mezcla con al menos otro componente de catalizador formando una segunda mezcla, etcétera.

10 Pueden llevarse a cabo múltiples etapas de puesta en contacto previa en un recipiente único o en múltiples recipientes. Además, pueden llevarse a cabo múltiples etapas de puesta en contacto previa en serie (o secuencialmente) en paralelo o una de sus combinaciones. Por ejemplo, puede formarse una primera mezcla de dos componentes de catalizador en un primer recipiente, puede formarse una segunda mezcla que comprenda la primera mezcla más un componente de catalizador adicional en el primer recipiente o en un segundo recipiente, que se pone típicamente aguas abajo del primer recipiente.

15 En otro aspecto, pueden dividirse uno o más de los componentes de catalizador y usarse en diferentes tratamientos de puesta en contacto previa. Por ejemplo, se alimenta parte de un componente de catalizador a un primer recipiente de puesta en contacto previa para una puesta en contacto previa con al menos otro componente de catalizador, mientras el resto de ese mismo componente de catalizador se alimenta a un segundo recipiente de puesta en contacto previa para ponerlo en contacto previamente con al menos otro componente de catalizador o se alimenta directamente al reactor o una de sus combinaciones. La puesta en contacto previa puede llevarse a cabo en cualquier equipo adecuado, tal como tanques, tanques de mezcla con agitación, varios dispositivos de mezcla estática, un frasco, un recipiente de cualquier tipo o combinaciones de estos aparatos.

20 En otro aspecto de esta invención, se ponen en contacto los diversos componentes de catalizador (por ejemplo, compuesto de metaloceno o de metal de transición, óxido sólido químicamente tratado y calcinado, cocatalizador de organoaluminio y opcionalmente un hidrocarburo insaturado) en el reactor de polimerización de manera simultánea mientras está transcurriendo la reacción de polimerización. Alternativamente, pueden ponerse en contacto previamente dos o más cualesquiera de estos componentes de catalizador en un recipiente previamente a entrar en la zona de reacción. Esta etapa de puesta en contacto previa puede ser continua, en la que el producto puesto en contacto previamente se alimenta de manera continua al reactor, o puede ser un procedimiento escalonado o discontinuo en el que se añade un lote de producto puesto en contacto previamente para preparar una composición catalítica. Esta etapa de puesta en contacto previa puede llevarse a cabo durante un periodo de tiempo que puede oscilar desde unos segundos a tanto como varios días o más tiempo. En este aspecto, la etapa de puesta en contacto previa continua generalmente dura de aproximadamente 1 segundo a aproximadamente 1 hora. En otro aspecto, la etapa de puesta en contacto previa continua dura de aproximadamente 10 segundos a aproximadamente 45 minutos o de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 30 minutos.

25 Una vez que se pone en contacto una mezcla puesta en contacto previamente de un compuesto de metaloceno o metal de transición, monómero olefínico y un cocatalizador de organoaluminio con un óxido sólido químicamente tratado y calcinado, esta composición (con la adición del óxido sólido químicamente tratado y calcinado) se denomina una "mezcla puesta en contacto posteriormente". La mezcla puesta en contacto posteriormente permanece opcionalmente en contacto durante un segundo periodo de tiempo, el tiempo de contacto posterior, previo a la iniciación del procedimiento de polimerización. Los tiempos de contacto posterior entre la mezcla puesta en contacto previamente y el óxido sólido químicamente tratado y calcinado en general oscila de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 24 horas. En un aspecto más, el tiempo de contacto posterior está en un intervalo de aproximadamente 0,05 horas a aproximadamente 1 hora. La etapa de puesta en contacto previa, la etapa de puesta en contacto posterior, o ambas, pueden aumentar la productividad del polímero cuando se compara con la misma composición catalítica que se prepara sin previa puesta de contacto o puesta de contacto posterior. Sin embargo, no se requieren ni una etapa de puesta en contacto previa ni una etapa de puesta en contacto posterior.

30 Puede calentarse la mezcla puesta en contacto posteriormente a una temperatura y durante un periodo de tiempo suficiente para permitir la adsorción, impregnación o interacción de mezcla puesta en contacto previamente y el óxido sólido químicamente tratado y calcinado, de manera que una porción de los componentes de la mezcla de puesta en contacto previa se inmoviliza, se adsorbe o deposita ahí. En el caso de que se emplee calentamiento, la mezcla puesta en contacto posterior se calienta en general a una temperatura de entre aproximadamente -18 °C (0 °F) a aproximadamente 65 °C (150 °F) o de aproximadamente 4 °C (40 °F) a aproximadamente 35 °C (95 °F).

35 Según un aspecto de esta invención, la relación molar de los moles de compuesto de metaloceno o de metal de transición a los moles de compuesto de organoaluminio en una composición catalítica está en general en un intervalo de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:10.000. En otro aspecto, la relación molar está en un intervalo de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:1.000. Sin embargo, en otro aspecto, la relación molar de los moles de compuesto de metaloceno o de metal de transición a los moles de compuesto de organoaluminio está en un intervalo de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:100. Estas relaciones molares reflejan la relación de

60

moles totales de compuesto (o compuestos, incluyendo compuestos de metal de transición) de metaloceno a la cantidad total de compuesto (o compuestos) de organoaluminio tanto en la mezcla puesta en contacto previamente como en la mezcla puesta en contacto posteriormente combinadas, si se emplean etapas de puesta en contacto previa y/o de puesta en contacto posterior.

5 Cuando se usa una etapa de puesta en contacto previa, la relación molar de los moles totales de monómero olefínico a moles totales de compuesto de metaloceno o metal de transición en la mezcla puesta en contacto previamente está típicamente en un intervalo de aproximadamente 1:10 a aproximadamente 100.000:1. Se usan moles totales de cada componente en esta relación para justificar aspectos de esta invención en el caso de que se emplee más de un monómero olefínico y/o más de un compuesto de metaloceno (o un compuesto o compuestos de metal de transición o tanto un compuesto de metaloceno como un compuesto de metal de transición, etc.). Además, esta relación molar puede estar en un intervalo de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 1.000:1 en otro aspecto de la invención.

10 En general, la relación en peso de compuesto de organoaluminio a óxido sólido químicamente tratado y calcinado está en un intervalo de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 1:1.000. Si se emplea más de un compuesto de organoaluminio y/o más de un óxido sólido químicamente tratado y calcinado, esta relación se basa en el peso total de cada componente respectivo. En otro aspecto, la relación en peso del compuesto de organoaluminio al óxido sólido químicamente tratado y calcinado está en un intervalo de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 1:100 o de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:50.

15 En algunos aspectos de esta invención, la relación en peso de compuesto de metaloceno o metal de transición a óxido sólido químicamente tratado y calcinado está en un intervalo de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:1.000.000. Si se emplea más de un compuesto de metaloceno o metal de transición y/o más de un óxido sólido químicamente tratado y calcinado, esta relación se basa en el peso total de cada componente respectivo. En otro aspecto, esta relación en peso está en un intervalo de aproximadamente 1:5 a aproximadamente 1:100.000 o de aproximadamente 1:10 a aproximadamente 1:10.000. Sin embargo, en otro aspecto, la relación en peso del compuesto de metaloceno o metal de transición al óxido sólido químicamente tratado y calcinado está en un intervalo de aproximadamente 1:20 a aproximadamente 1:1.000.

20 Según algunos aspectos de esta invención, no se requieren compuestos de aluminóxano para formar la composición catalítica. Así, la polimerización puede transcurrir en ausencia de aluminóxanos. De acuerdo con esto, la presente invención puede usar, por ejemplo, compuestos de organoaluminio y un óxido sólido químicamente tratado y calcinado en ausencia de aluminóxanos. Si bien no se desea estar ligados a la teoría, se cree que el compuesto de organoaluminio probablemente no active el catalizador de metaloceno de la misma manera que un compuesto de organoaluminóxano.

25 Adicionalmente, en algunos aspectos, no se requieren compuestos de organoboro y de organoborato para formar una composición catalítica de esta invención. No obstante, pueden usarse aluminóxanos, compuestos de organoboro u organoborato, compuestos iónicos ionizantes o sus combinaciones, en otras composiciones catalíticas consideradas por, e incluidas en, la presente invención. Por lo tanto, pueden emplearse aluminóxanos, compuestos de organoboro u organoborato, compuestos iónicos ionizantes o sus combinaciones, como componentes opcionales con el compuesto de metaloceno o metal de transición y el óxido sólido químicamente tratado y calcinado, por ejemplo, en presencia o en ausencia de un compuesto de organoaluminio.

30 Las composiciones catalíticas de la presente invención presentan en general una actividad catalítica mayor que aproximadamente 100 gramos de polietileno (homopolímero, copolímero, etc., como requiera el contexto) por gramo de óxido sólido químicamente tratado y calcinado por hora (abreviado gPE/(gCTSO·h)). En otro aspecto, la actividad catalítica es mayor que aproximadamente 250, mayor que aproximadamente 500 o mayor que aproximadamente 750 gPE/(gCTSO·h). En otro aspecto más, las composiciones catalíticas de esta invención se caracterizan por tener una actividad catalítica mayor que aproximadamente 1.000, mayor que aproximadamente 2.000 o mayor que aproximadamente 2.500 gPE/(gCTSO·h). Sin embargo, en otro aspecto, la actividad catalítica es mayor que aproximadamente 5.000 gPE/(gCTSO·h). Esta actividad se mide en condiciones de polimerización en suspensión usando isobutano como diluyente, a una temperatura de polimerización de aproximadamente 90°C y una presión del reactor de aproximadamente 3 MPa (450 psig).

35 Como se analizó anteriormente, cualquier combinación del compuesto de metaloceno o de metal de transición, el óxido sólido químicamente tratado y calcinado, el compuesto de organoaluminio y el monómero olefínico, pueden ponerse en contacto previamente en algunos aspectos de esta invención. Cuando tiene lugar cualquier puesta en contacto previa con un monómero olefínico, no es necesario que el monómero olefínico usado en la etapa de puesta en contacto previa sea el mismo que la olefina que se tiene que copolimerizar. Además, cuando se emplea una etapa de puesta en contacto previa entre cualquier combinación de los componentes de catalizador, durante un primer periodo de tiempo, puede usarse esta mezcla puesta en contacto previamente en una etapa de puesta en contacto posterior subsiguiente entre cualquier otra combinación de componentes de catalizador durante un segundo periodo de tiempo. Por ejemplo, puede usarse un compuesto de metaloceno, un compuesto de organoaluminio y 1-hexeno en una etapa de puesta en contacto previa durante un primer periodo de tiempo y esta mezcla puesta en contacto previamente puede ponerse en contacto después con un óxido sólido químicamente tratado y calcinado

para formar una mezcla puesta en contacto posteriormente que se pone en contacto durante un segundo periodo de tiempo previo a la iniciación de la reacción de polimerización. Por ejemplo, el primer periodo de tiempo para el contacto, el tiempo de contacto previo, entre cualquier combinación del compuesto de metaloceno, el monómero olefínico, el óxido sólido químicamente tratado y calcinado y el compuesto de organoaluminio puede ser de aproximadamente 0,05 horas a aproximadamente 24 horas, de aproximadamente 0,05 horas a aproximadamente 1 hora o de aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 30 minutos. La mezcla puesta en contacto posteriormente permanece opcionalmente en contacto durante un segundo periodo de tiempo, el tiempo de contacto posterior, previo a la iniciación del procedimiento de polimerización. De acuerdo con un aspecto de esta invención, los tiempos de contacto posteriores entre la mezcla puesta en contacto previamente y cualquier componente de catalizador restante es de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 24 horas o de aproximadamente 0,1 hora a aproximadamente 1 hora.

### Procedimiento de polimerización

Pueden usarse composiciones catalíticas de la presente invención para polimerizar olefinas para formar homopolímeros, copolímeros, terpolímeros y similares. Uno de esos procedimientos para polimerizar olefinas en presencia de una composición catalítica comprende poner en contacto la composición catalítica con un monómero olefínico y opcionalmente un comonómero olefínico en condiciones de polimerización para producir un polímero olefínico.

Se pueden realizar los procedimientos de polimerización olefínica descritos en la presente memoria usando varios tipos de reactores de polimerización. Como se usa en la presente memoria, "reactor de polimerización" incluye cualquier reactor de polimerización capaz de polimerizar monómeros y comonómeros olefínicos (uno o más de un comonómero) para producir homopolímeros, copolímeros, terpolímeros y similares. Los diversos tipos de reactores incluyen aquellos que pueden referirse como reactores discontinuos, de suspensión, de fase gaseosa, de disolución, de alta presión, tubulares o autoclave. Los reactores de fase gaseosa pueden comprender reactores de lecho fluidizado o reactores horizontales en etapas. Los reactores de suspensión pueden comprender bucles verticales u horizontales. Los reactores de suspensión pueden comprender bucles verticales u horizontales. Los reactores de alta presión pueden comprender reactores de autoclave o tubulares. Los tipos de reactores pueden incluir procedimientos discontinuos o continuos. Los procedimientos continuos podían usar descarga de productos intermitente o continua. Los procedimientos también pueden incluir reciclado directo parcial o completo de monómero no reaccionado, comonómero no reaccionado y/o diluyente.

Los sistemas de reactor de polimerización de la presente invención pueden comprender un tipo de reactor en un sistema o múltiples reactores del mismo tipo o de tipo diferente. La producción de polímeros en múltiples reactores puede incluir varias etapas en al menos dos reactores de polimerización separados interconectados por un dispositivo de transferencia haciendo posible transferir los polímeros que resultan del primer reactor de polimerización al segundo reactor. Las condiciones de polimerización deseadas en uno de los reactores pueden ser diferentes de las condiciones de operación de los otros reactores. Alternativamente, la polimerización en múltiples reactores puede incluir la transferencia manual de polímero de un reactor a reactores posteriores para polimerización continuada. Los sistemas de múltiples reactores pueden incluir cualquier combinación que incluya, pero no se limite a, múltiples reactores de bucle, múltiples reactores de fase gaseosa, una combinación de reactores de bucle y de fase gaseosa, múltiples reactores de alta presión o una combinación de reactores de alta presión con bucle y/o fase gaseosa. Los múltiples reactores pueden hacerse funcionar en serie o en paralelo.

Según un aspecto de la invención, el sistema de reactor de polimerización puede comprender al menos un reactor de suspensión de bucle que comprenda bucles verticales u horizontales. Se pueden alimentar de manera continua monómero, diluyente, catalizador y opcionalmente cualquier comonómero a un reactor de bucle donde tenga lugar polimerización. En general, los procedimientos continuos pueden comprender la introducción continua de monómero/comonómero, un catalizador y un diluyente en un reactor de polimerización y la eliminación continua de este reactor de una suspensión que comprenda partículas de polímero y el diluyente. El efluente del reactor puede evaporarse de manera súbita para retirar el polímero sólido de los líquidos que comprendan el diluyente, monómero y/o comonómero. Pueden usarse varias tecnologías para esta etapa de separación incluyendo, pero no limitándose a, evaporación súbita que puede incluir cualquier combinación de adición de calor y reducción de la presión; separación por acción ciclónica en un ciclón o hidrociclón o separación por centrifugación.

Un procedimiento de polimerización en suspensión típico (también conocido como el procedimiento de formación de partículas) se describe, por ejemplo, en las patentes de EE. UU. números 3.248.179, 4.501.885, 5.565.175, 5.575.979, 6.239.235, 6.262.191 y 6.833.415, cada una de las cuales se incorpora en la presente memoria como referencia en su totalidad.

Los diluyentes adecuados usados en polimerización en suspensión incluyen, pero no se limitan a, el monómero que se está polimerizando e hidrocarburos que son líquidos en las condiciones de reacción. Ejemplos de diluyentes adecuados incluyen, pero no se limitan a, hidrocarburos tales como propano, ciclohexano, isobutano, n-butano, n-pentano, isopentano, neopentano y n-hexano. Algunas reacciones de polimerización en bucle pueden tener lugar en condiciones volumétricas donde no se usa diluyente. Un ejemplo es la polimerización de monómero de propileno como se describe en la patente de EE. UU. número 5.455.314, que se incorpora en la presente memoria como

referencia en su totalidad.

5 Según otro aspecto más de esta invención, el reactor de polimerización puede comprender al menos un reactor de fase gaseosa. Dichos sistemas pueden emplear una corriente de reciclado continuo que contenga uno o más monómeros ciclados de manera continua por un lecho fluidizado en presencia del catalizador en condiciones de polimerización. Puede retirarse una corriente de reciclado del lecho fluidizado y reciclarse de vuelta al reactor. De manera simultánea, puede retirarse producto polimérico del reactor y puede añadirse monómero nuevo o fresco para reemplazar el monómero polimerizado. Dichos reactores de fase gaseosa pueden comprender un procedimiento para polimerización en fase gaseosa de múltiples etapas de olefinas, en que las olefinas se polimerizan en la fase gaseosa en al menos dos zonas de polimerización en fase gaseosa independientes mientras que se alimenta un polímero que contiene catalizador formado en una primera zona de polimerización a una segunda zona de polimerización. Se describe un tipo de reactor de fase gaseosa en las patentes de EE. UU. números 5.352.749, 4.588.790 y 5.436.304, cada una de las cuales se incorpora como referencia en su totalidad en la presente memoria.

10 Según otro aspecto más de la invención, un reactor de polimerización de alta presión puede comprender un reactor tubular o un reactor de autoclave. Los reactores tubulares pueden presentar varias zonas donde se añade monómero fresco, iniciadores o catalizadores. Puede estar atrapado monómero en una corriente gaseosa inerte e introducirse en una zona del reactor. Pueden estar atrapados iniciadores, catalizadores y/o componentes de catalizador en una corriente gaseosa e introducirse en otra zona del reactor. Las corrientes gaseosas pueden entremezclarse para polimerización. Puede emplearse de manera apropiada calor y presión para obtener condiciones de reacción de polimerización óptimas.

20 Según otro aspecto más de la invención, el reactor de polimerización puede comprender un reactor de polimerización en disolución en donde se pone en contacto el monómero/comonómero con la composición catalítica por agitación adecuada u otro medio. Puede emplearse un portador que comprenda un diluyente orgánico inerte o monómero en exceso. Si se desea, el monómero/comonómero puede ponerse en contacto en la fase de vapor con el producto catalítico de reacción, en presencia o ausencia de material líquido. La zona de polimerización se mantiene a temperaturas y presiones que darán como resultado la formación de una disolución del polímero en un medio de reacción. Puede emplearse agitación para obtener mejor control de la temperatura y mantener mezclas de polimerización uniformes por toda la zona de polimerización. Se utilizan medios adecuados para disipar el calor exotérmico de polimerización.

30 Los reactores de polimerización adecuados para la presente invención pueden comprender además cualquier combinación de al menos un sistema de alimentación de materia prima, al menos un sistema de alimentación para catalizador o componentes de catalizador y/o al menos un sistema de recuperación de polímeros. Los sistemas de reactor adecuados para la presente invención pueden comprender además sistemas para purificación de materia prima, almacenamiento del catalizador y preparación, extrusión, enfriamiento del reactor, recuperación de polímero, fraccionamiento, reciclado, almacenamiento, descarga, análisis de laboratorio y control del procedimiento.

35 Las condiciones que se controlan para eficacia de la polimerización y para proporcionar las propiedades deseadas del polímero incluyen temperatura, presión y las concentraciones de varios agentes reaccionantes. La temperatura de polimerización puede afectar a la productividad del catalizador, el peso molecular del polímero y la distribución de peso molecular. La temperatura de polimerización adecuada puede ser cualquier temperatura por debajo de la temperatura de despolimerización según la ecuación de energía libre de Gibbs. Típicamente, esto incluye de aproximadamente 60°C a aproximadamente 280°C, por ejemplo, o de aproximadamente 60°C a aproximadamente 110°C, dependiendo del tipo de reactor de polimerización. En algunos sistemas de reactores, la temperatura de polimerización generalmente está en un intervalo de aproximadamente 70°C a aproximadamente 90°C o de aproximadamente 75°C a aproximadamente 85°C.

45 Las presiones adecuadas también variarán de acuerdo con el reactor y el tipo de polimerización. La presión para polimerización en fase líquida en un reactor de bucle es típicamente menor que 6,9 MPa (1.000 psig). La presión para polimerización en fase gaseosa es normalmente a aproximadamente 1,4 a 3,5 MPa (200 a 500 psig). La polimerización a alta presión en reactores tubulares o de autoclave se realiza en general a aproximadamente 140 a 350 MPa (20.000 a 75.000 psig). También se pueden hacer funcionar reactores de polimerización en una región supercrítica teniendo lugar a temperaturas y presiones generalmente superiores. El funcionamiento por encima del punto crítico de un diagrama de presión/temperatura (fase supercrítica) puede ofrecer ventajas.

50 La concentración del agente reaccionante que entra en el reactor de polimerización puede controlarse para producir resinas con ciertas propiedades físicas y mecánicas. El producto de uso final propuesto que se formará mediante la resina polimérica y el método de formación de ese producto por último puede determinar las propiedades y los atributos deseados del polímero. Las propiedades mecánicas incluyen ensayos de tracción, flexión, impacto, fluencia, relajación de tensión y dureza. Las propiedades físicas incluyen densidad, peso molecular, distribución de peso molecular, temperatura de fusión, temperatura de transición vítrea, temperatura de cristalización de masa fundida, densidad, estereorregularidad, propagación de las fisuras, ramificación de cadena larga y medidas reológicas.

## Polímeros y artículos

Esta invención también se refiere a los polímeros producidos por cualquiera de los procedimientos de polimerización descritos en la presente memoria. Los artículos de fabricación pueden formarse de, y pueden comprender, los polímeros producidos según esta invención.

5 Si el polímero resultante producido según la presente invención es, por ejemplo, un polímero o copolímero de etileno, sus propiedades pueden caracterizarse por varias técnicas analíticas conocidas y usadas en la industria de las poliolefinas. Los artículos de fabricación pueden formarse de, y pueden comprender, los polímeros de etileno de esta invención, cuyas propiedades típicas se proporcionan a continuación.

10 Los polímeros de etileno (homopolímeros, copolímeros, terpolímeros, etc.) producidos según esta invención presentan en general un índice de fusión de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 100 g/10 min. Se consideran índices de fusión en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 50 g/10 min o de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 20 g/10 min, en algunos aspectos de esta invención. Por ejemplo, un polímero de la presente invención puede presentar un índice de fusión en un intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 10 o de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 6 g/10 min.

15 La densidad de los polímeros a base de etileno producidos usando composiciones catalíticas descritas en la presente memoria se encuentran típicamente en el intervalo de aproximadamente 0,87 a aproximadamente 0,97 g/cm<sup>3</sup>. En un aspecto de esta invención, la densidad de un polímero de etileno está en un intervalo de aproximadamente 0,89 a aproximadamente 0,96 g/cm<sup>3</sup>. Sin embargo, en otro aspecto, la densidad está en un intervalo de aproximadamente 0,90 a aproximadamente 0,95 g/cm<sup>3</sup>, tal como, por ejemplo, de aproximadamente 0,91 a aproximadamente 0,94 g/cm<sup>3</sup>.

20 Los polímeros de etileno pueden formarse en varios artículos de fabricación. Los artículos que pueden comprender polímeros de esta invención incluyen, pero no se limitan a, una película agrícola, una parte de automóvil, un frasco, un tambor, una fibra o género, una película de envasado o contenedor de alimentos, un artículo de servicio alimentario, un tanque de combustible, una geomembrana, un contenedor doméstico, un revestimiento, un producto moldeado, un dispositivo o material sanitario, una tubería, una lámina o cinta, un juguete y similares. Pueden emplearse varios procedimientos para formar estos artículos. Los ejemplos no limitantes de estos procedimientos incluyen: moldeado por inyección, moldeado por soplado, moldeado rotacional, extrusión de película, extrusión de lámina, extrusión de perfil, termoformado y similares. Adicionalmente, con frecuencia se añaden aditivos y modificadores a estos polímeros para proporcionar tratamiento beneficioso a los polímeros o atributos de los productos de uso final.

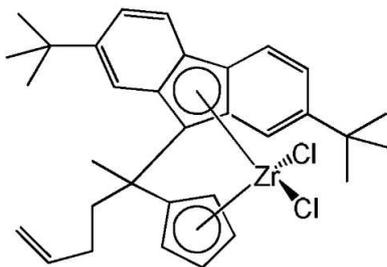
## Ejemplos

35 La invención se ilustra además por los siguientes ejemplos, que no deben interpretarse de ningún modo como que imponen limitaciones al alcance de esta invención. Se pueden sugerir otros diversos aspectos, realizaciones, modificaciones equivalentes de los mismos de los cuales, después de la lectura de la descripción de la presente memoria, a un experto en la materia sin apartarse del espíritu de la presente invención o el alcance de las reivindicaciones adjuntas.

40 La alúmina sulfatada empleada en los ejemplos se preparó de acuerdo con el siguiente procedimiento. Se obtuvo bohemita de W. R. Grace Company con la denominación "Alúmina A" y con una superficie específica de aproximadamente 300 m<sup>2</sup>/g y un volumen de poro de aproximadamente 1,3 mL/g. Este material se obtuvo como un polvo con un tamaño de partícula promedio de aproximadamente 100 micrómetros. Este material fue impregnado para humedad incipiente con una disolución acuosa de sulfato de amonio para igualar aproximadamente el 15 % de sulfato. Después se puso esta mezcla en un recipiente plano y se dejó secar a vacío a aproximadamente 110°C durante aproximadamente 16 horas.

45 Para calcinar el óxido sólido químicamente tratado, se pusieron aproximadamente 10 gramos de esta mezcla en polvo en un tubo de cuarzo de 4,45 centímetros (1,75 pulgadas) provisto de un disco de cuarzo sinterizado en el fondo. Si bien el polvo fue soportado en el disco, se inyectó aire seco haciéndolo pasar por una columna de tamiz molecular 13X, hacia arriba por el disco a la velocidad lineal de aproximadamente 0,045 a 0,05 metros cúbicos por hora (1,6 a 1,8 pies cúbicos estándar por hora). Se empleó un horno eléctrico alrededor del tubo de cuarzo para controlar la temperatura deseada de calcinación. A la respectiva temperatura de calcinación, se dejó que el polvo fluidizara en el aire seco durante el tiempo de calcinación deseado. Después, se recogió la alúmina sulfatada (óxido sólido químicamente tratado y calcinado) y se almacenó en nitrógeno seco y se usó sin exposición a la atmósfera.

50 Se realizaron series de polimerización en un reactor de acero inoxidable de un galón (3,8 litros) como sigue. Primero, se purgó el reactor con nitrógeno y después con vapor de isobutano. Se añadieron aproximadamente 0,5 mL de cocatalizador de organoaluminio de triisobutilaluminio (TIBA) 1 M, 100 mg de alúmina sulfatada y aproximadamente 55 3,4 mg del compuesto de metaloceno mostrado a continuación, en ese orden, por un puerto de carga al tiempo que se descarga vapor de isobutano.



- 5 Se añadió el compuesto de metalloceno de una disolución de 1 mg/mL preparada por disolución de 20 mg del metalloceno en 20 ml de tolueno. El puerto de carga se cerró y se añadieron 1,8 L de isobutano. Después, se añadieron 40 g de 1-hexeno y se agitó el contenido del reactor y se calentó a una temperatura de polimerización de 80 °C. Después se introdujo etileno y se mantuvo la presión total del reactor a 3 MPa (450 psig) durante la duración de la polimerización. Se mantuvo el contenido del reactor a la temperatura de polimerización durante 30 minutos por un sistema de calentamiento-enfriamiento automatizado.

## Ejemplos 1-5

## Efecto del tiempo de calcinación sobre la actividad de la polimerización

- 10 A una temperatura de calcinación de 600 °C, el tiempo de calcinación de la alúmina sulfatada varió de 15 minutos a 6 horas en los ejemplos 1-5. La **tabla I** resume la actividad del catalizador para los ejemplos 1-5, medida en gramos de polímero producido por gramo de óxido sólido químicamente tratado y calcinado por hora.

**Tabla I.** Actividad del catalizador y tiempo de calcinación para los ejemplos 1-5.

Ejemplos	Tiempo de calcinación	Actividad del catalizador
1	15 min	7.020
2	30 min	7.663
3	1 h	7.298
4	3 h	6.909
5	6 h	8.211

## 15 Ejemplos 6-9

## Efecto del tiempo de calcinación sobre la actividad de la polimerización

- 20 A una temperatura de calcinación de 600 °C, el tiempo de calcinación de la alúmina sulfatada varió de 2 horas a 6 horas en los ejemplos 6-9. La **tabla II** resume la actividad del catalizador para los ejemplos 6-9, medida en gramos de polímero producido por gramo de óxido sólido químicamente tratado y calcinado por hora. Se realizó el ejemplo 6 de la misma manera que los ejemplos 1-5. Los ejemplos 7-9 se calcinaron de la manera descrita anteriormente, pero en un recipiente de calcinación discontinuo mayor.

**Tabla II** Actividad del catalizador y tiempo de calcinación para los ejemplos 6-9.

Ejemplo	Tiempo de calcinación	Actividad del catalizador
6	6 h	8.884
7	2 h	8.000
8	4 h	8.667
9	6 h	10.000

Ejemplos 10-13

Efecto de la selección del primer agente o gas de fluidización sobre la actividad de polimerización

5 A una temperatura de calcinación de 600 °C y tiempo de calcinación de 3 horas, la selección del primer agente o gas de fluidización empleado para la calcinación varió en los ejemplos 10-13. En el procedimiento de calcinación anterior, se usó aire, nitrógeno seco, nitrógeno húmedo o monóxido de carbono para fluidizar el óxido sólido químicamente tratado en polvo. Se usó nitrógeno seco como segundo agente para purgar la alúmina sulfatada (óxido sólido químicamente tratado y calcinado). La **tabla III** resume la actividad del catalizador para los ejemplos 10-13, medida en gramos de polímero producido por gramo de óxido sólido químicamente tratado y calcinado por hora. Se realizaron los ejemplos 10-13 de la misma manera que los ejemplos 1-5.

10 **Tabla III** Actividad del catalizador y gas de fluidización para los ejemplos 10-13.

Ejemplo	Gas de fluidización	Actividad del catalizador
10	Aire	9.609
11	Nitrógeno seco	9.039
12	Nitrógeno húmedo	9.508
13	Monóxido de carbono	593

**REIVINDICACIONES**

1. Un sistema de preparación de catalizador que comprende:

- 5 (a) un sistema de adición de compuesto de metaloceno o de metal de transición configurado para añadir un compuesto de metaloceno o de metal de transición al sistema de preparación de catalizador a una velocidad controlada;
- (b) un sistema de adición de cocatalizador configurado para añadir un cocatalizador al sistema de preparación de catalizador a una velocidad controlada;
- 10 (c) un recipiente (5) de calcinación continua, configurado para añadir un óxido sólido químicamente tratado y calcinado al sistema de preparación de catalizador a una velocidad controlada, en donde el recipiente de calcinación continua comprende:
- i. un recipiente (10) de lecho fluidizado sustancialmente horizontal;
- ii. una entrada (60) de material en forma de partículas capaz de introducir material en forma de partículas de entrada en el recipiente (10) de lecho fluidizado;
- 15 iii. una entrada de gas de fluidización capaz de introducir un gas (162) de fluidización en el recipiente (10) de lecho fluidizado;
- iv. un paso de gas de fluidización capaz de dirigir el gas (162) de fluidización desde la entrada de gas de fluidización al recipiente (10) de lecho fluidizado para fluidizar el material en forma de partículas de entrada;
- v. una zona (15, 20, 35) de calentamiento en el recipiente (10) de lecho fluidizado, en donde la zona (15, 20, 35) de calentamiento en el recipiente (10) de lecho fluidizado comprende una primera zona (15) de calentamiento y una  
20 segunda zona (20) de calentamiento, en donde: el gas de fluidización en la primera zona (15) de calentamiento comprende aire, nitrógeno, argón, hidrógeno, oxígeno, monóxido de carbono, agua o cualquier combinación de los mismos y el gas de fluidización en la segunda zona (20) de calentamiento comprende helio, neón, argón, nitrógeno o cualquier combinación de los mismos;
- vi. una salida capaz de retirar material (165) en forma de partículas de salida del recipiente (10) de lecho fluidizado, en donde el material (165) en forma de partículas de salida comprende el óxido sólido químicamente tratado y calcinado y  
25
- vii. un sistema (105) de enfriamiento aguas abajo de la salida del recipiente (10) de lecho fluidizado
- y
- 30 (d) un controlador programado con un algoritmo para controlar la velocidad de adición del compuesto de metaloceno o de metal de transición y el cocatalizador basándose en la velocidad de adición del óxido sólido químicamente tratado y calcinado del recipiente de calcinación continua.

2. Un procedimiento para la preparación continua de un óxido sólido químicamente tratado y calcinado que comprende:

- 35 (a) (i) introducir un óxido sólido en un recipiente (5) de calcinación continua que comprende un recipiente (10) de lecho fluidizado, en donde el recipiente (10) de lecho fluidizado comprende una zona (15, 20, 35) de calentamiento en el recipiente (10) de lecho fluidizado, en donde la zona (15, 20, 35) de calentamiento en el recipiente (10) de lecho fluidizado comprende una primera zona (15) de calentamiento y una segunda zona (20) de calentamiento; y
- 40 poner en contacto el óxido sólido con un compuesto y un gas de fluidización a una temperatura de calcinación durante un tiempo de residencia promedio en una primera zona (15) de calentamiento para producir el óxido sólido químicamente tratado y calcinado, en donde el gas de fluidización en la primera zona (15) de calentamiento comprende: aire, nitrógeno, argón, hidrógeno, oxígeno, monóxido de carbono, agua o cualquier combinación de los mismos;
- o
- 45 (ii) introducir un óxido sólido químicamente tratado en un recipiente (5) de calcinación continua que comprende un recipiente (10) de lecho fluidizado, en donde el recipiente (10) de lecho fluidizado comprende una zona (15, 20, 35) de calentamiento en el recipiente (10) de lecho fluidizado, en donde la zona (15, 20, 35) de calentamiento en el recipiente (10) de lecho fluidizado comprende una primera zona (15) de calentamiento y una segunda zona (20) de calentamiento; y
- 50 poner en contacto el óxido sólido químicamente tratado con un gas de fluidización a una temperatura de calcinación durante un tiempo de residencia promedio en una primera zona (15) de calentamiento para producir el óxido sólido

químicamente tratado y calcinado, en donde el gas de fluidización en la primera zona (15) de calentamiento comprende: aire, nitrógeno, argón, hidrógeno, oxígeno, monóxido de carbono, agua o cualquier combinación de los mismos;

5 (b) poner en contacto el óxido sólido químicamente tratado y calcinado con un gas de fluidización en la segunda zona (20) de calentamiento del recipiente (5) de calcinación continua, en donde el gas de fluidización en la segunda zona (20) de calentamiento comprende: helio, neón, argón, nitrógeno o cualquier combinación de los mismos; y

(c) descargar el óxido sólido químicamente tratado y calcinado del recipiente (10) de lecho fluidizado y enfriar el óxido sólido químicamente tratado y calcinado en presencia de un agente inerte en un sistema (105) de refrigeración aguas abajo de la salida del recipiente (10) de lecho fluidizado.

10 3. El procedimiento según la reivindicación 2, en donde el óxido sólido comprende: sílice, alúmina, sílice-alúmina, aluminofosfato, titania, circonia, magnesita, boria, óxido de cinc, un óxido mixto de los mismos o cualquier combinación de los mismos.

15 4. El procedimiento según la reivindicación 2, en donde el compuesto comprende  $SO_3$ , sulfato de amonio, ácido sulfúrico,  $F_2$ ,  $BF_3$ , fluoruro de hidrógeno, tetrafluoruro de silicio, tetrafluoruro de titanio, perfluorohexano, perfluorobenceno, fluorometano, trifluoroetanol,  $Cl_2$ , cloruro de hidrógeno, tetracloruro de carbono, perclorobenceno, clorometano, diclorometano, cloroformo, tricloroetanol, un freón o cualquier combinación de los mismos.

5. El procedimiento según la reivindicación 2, en donde el óxido sólido químicamente tratado y calcinado comprende: alúmina fluorada, alúmina clorada, alúmina sulfatada, sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina clorada, sílice-alúmina sulfatada o cualquier combinación de los mismos.

20 6. El procedimiento según la reivindicación 2, en donde la temperatura de calcinación está en un intervalo de  $300^{\circ}C$  a  $1.000^{\circ}C$  y el tiempo de residencia promedio está en un intervalo de 5 minutos a 24 horas.

25 7. El procedimiento según la reivindicación 2, en donde la puesta en contacto del óxido sólido químicamente tratado y calcinado con el gas de fluidización en la etapa (b) reduce un contenido de oxígeno residual del óxido sólido químicamente tratado y calcinado a menos de 100 ppm, un contenido de humedad residual del óxido sólido químicamente tratado y calcinado a menos de 100 ppm o una combinación de los mismos.

30 8. El procedimiento según la reivindicación 2, que comprende además reciclar una porción filtrada del óxido sólido, el óxido sólido químicamente tratado y/o el óxido sólido químicamente tratado y calcinado de vuelta a la misma posición o a una posición aguas arriba en el recipiente de calcinación continua, en donde no se pierde por arriba sustancialmente nada del respectivo óxido sólido, óxido sólido químicamente tratado y/o el óxido sólido químicamente tratado y calcinado.

35

40

45



