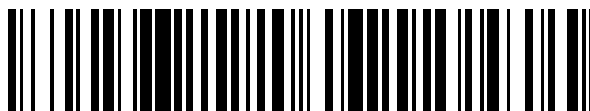


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 718 646**

51 Int. Cl.:

B01J 37/26 (2006.01)

B01J 27/12 (2006.01)

C08F 10/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.08.2013 PCT/US2013/056606**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.03.2014 WO14035875**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.08.2013 E 13762317 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.01.2019 EP 2888045**

54 Título: **Preparación en fase vapor de óxidos de sólidos fluorados**

30 Prioridad:

27.08.2012 US 201213594906

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

03.07.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MCDANIEL, MAX P;
CLEAR, KATHY S;
YANG, QING y
CRAIN, TONY R**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 718 646 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 en fase vapor de óxidos de sólidos fluorados

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

5 La presente invención se refiere en general al campo de la catálisis de polimerización de olefinas, a composiciones de catalizadores soportados, a métodos para la polimerización y copolimerización de olefinas y poliolefinas. Más específicamente, esta invención se refiere a soportes activadores de óxidos sólidos fluorados, a métodos para producir soportes activadores de óxidos sólidos fluorados de este tipo y a composiciones catalíticas que emplean estos soportes activadores de óxidos sólidos fluorados.

10 Sería beneficioso producir soportes activadores de óxidos sólidos fluorados que tuvieran un área superficial incrementada y una actividad incrementada del catalizador en los procesos de polimerización de olefinas, por ejemplo, utilizando sistemas catalíticos basados en metaloceno. Por consiguiente, es a estos fines a los que se dirige la presente invención.

SUMARIO DE LA INVENCION

La materia objeto de la invención se recoge en las reivindicaciones adjuntas.

15 También se proporcionan por parte de la presente invención composiciones catalíticas que contienen los soportes activadores de óxidos sólidos fluorados, producidos de acuerdo con el procedimiento de la invención. Una de tales composiciones catalíticas puede comprender un compuesto de metal de transición, tal como un compuesto de metaloceno, y el soporte activador de óxido sólido fluorado. En un aspecto, esta composición catalítica puede comprender, además, un compuesto de organoaluminio opcional, mientras que en otro aspecto, la composición catalítica puede comprender además un co-catalizador opcional. Co-catalizadores opcionales adecuados pueden incluir, pero no se limitan a, compuestos de aluminóxano, compuestos de organozinc, compuestos de organoboro u organoborato, compuestos iónicos ionizantes, y similares, o combinaciones de los mismos.

20 Las composiciones catalíticas de la presente invención se pueden utilizar para polimerizar olefinas para formar homopolímeros, copolímeros, terpolímeros y similares. Un procedimiento de este tipo para polimerizar olefinas en presencia de una composición catalítica de la presente invención puede comprender poner en contacto la composición catalítica con un monómero de olefina y, opcionalmente, un comonómero de olefina bajo condiciones de polimerización para producir un polímero de olefina, en donde la composición catalítica comprende un compuesto de metal de transición, tal como un compuesto de metaloceno y un soporte activador de óxido sólido fluorado. Otros co-catalizadores, incluyendo compuestos de organoaluminio, pueden emplearse en este procedimiento.

30 Los polímeros producidos a partir de la polimerización de olefinas, que dan como resultado homopolímeros o copolímeros, por ejemplo, pueden utilizarse para producir diversos artículos de fabricación.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA FIGURA.

La **FIG. 1** presenta una representación gráfica del área superficial frente a la temperatura de fluoración pico para los Ejemplos 1-6.

35 DEFINICIONES

Para definir más claramente los términos y expresiones utilizados en esta memoria, se proporcionan las siguientes definiciones. A menos que se indique lo contrario, las siguientes definiciones son aplicables a esta divulgación. Si se utiliza un término o expresión en esta divulgación, pero no se define específicamente en esta memoria, se puede aplicar la definición del Compendio de Terminología Química de la IUPAC, 2ª Ed. (1997), siempre que esa definición no entre en conflicto con cualquier otra divulgación o definición empleada en esta memoria, o haga indefinida o no habilitada cualquier reclamación a la que se aplique esa definición. En la medida en que cualquier definición o uso proporcionado por cualquier documento incorporado en esta memoria como referencia entre en conflicto con la definición o el uso proporcionado en esta memoria, la definición o el uso proporcionado en esta memoria prevalece.

45 Con respecto a los términos o frases de transición de la reivindicación, la expresión de transición "que comprende", que es sinónima de "que incluye", "que contiene", "que tiene" o "caracterizado por", es inclusiva o abierta y no excluye elementos o etapas de método no enumerados adicionales. La frase de transición "que consiste en" excluye cualquier elemento, etapa o ingrediente no especificado en la reivindicación. La frase de transición "que consiste esencialmente en" limita el alcance de una reivindicación a los materiales o etapas especificados y aquellos que no afectan materialmente a la o las características básicas y nuevas de la reivindicación. Una reivindicación "que consiste esencialmente en" ocupa un término medio entre las reivindicaciones cerradas que están escritas en un formato de "consistente en" y las reivindicaciones totalmente abiertas que están redactadas en un formato "que comprende". Por ejemplo, en ausencia de una indicación al contrario, describir un compuesto o una composición

como "que consiste esencialmente en" no debe interpretarse como "que comprende", sino que pretende describir el componente enumerado que incluye materiales que no alteran significativamente la composición o el método al que se aplica el término. Por ejemplo, un material de alimentación que consiste esencialmente en un material A puede incluir impurezas, típicamente presentes en una muestra producida comercialmente o disponible comercialmente del compuesto o la composición enumerada. Cuando una reivindicación incluye características y/o clases de características diferentes (por ejemplo, una etapa del método, características de material de alimentación y/o características del producto, entre otras posibilidades), los términos de transición que comprenden, consisten esencialmente en y consisten en emplear solo la clase característica a la que se utiliza, y es posible tener diferentes términos o frases de transición utilizados con diferentes características dentro de una reivindicación. Por ejemplo, un método puede comprender varias etapas enumeradas (y otras etapas no enumeradas), pero utiliza un sistema catalítico que consiste en componentes específicos; alternativamente, que consiste esencialmente en componentes específicos; o alternativamente, que comprende los componentes específicos y otros componentes no enumerados.

En esta divulgación, aunque las composiciones y los métodos se describen a menudo en términos de "que comprenden" varios componentes o etapas, las composiciones y los métodos también pueden "consistir esencialmente en" o "consistir en los diversos componentes o etapas", a menos que se indique lo contrario.

Los términos "un", "una" y "el", "la" pretenden incluir alternativas en plural, p. ej., al menos una. Por ejemplo, la divulgación de "un óxido sólido", "un compuesto que contiene flúor", etc., pretende abarcar uno, o mezclas o combinaciones de más de un compuesto óxido sólido, que contiene flúor, etc., a menos que se especifique de otra manera.

Para cualquier compuesto o grupo particular descrito en esta memoria, cualquier nombre o estructura (general o específica) presentada pretende abarcar todos los isómeros conformacionales, regioisómeros, estereoisómeros y mezclas de los mismos que pueden surgir de un conjunto particular de sustituyentes, a menos que se especifique lo contrario. El nombre o la estructura (general o específica) también abarcan todos los enantiómeros, diastereómeros y otros isómeros ópticos (si los hay), ya sea en formas enantioméricas o racémicas, así como en forma de mezclas de estereoisómeros, como reconocería un experto en la materia, a menos que se especifique lo contrario. Por ejemplo, una referencia general a pentano incluye n-pentano, 2-metil-butano y 2,2-dimetilpropano; y una referencia general a un grupo butilo incluye un grupo n-butilo, un grupo sec.-butilo, un grupo iso-butilo y un grupo t-butilo.

En un aspecto, un "grupo" químico se puede definir o describir de acuerdo con cómo ese grupo se deriva formalmente de un compuesto de referencia o "parental", por ejemplo, por el número de átomos de hidrógeno separados del compuesto parental para generar el grupo, incluso si ese grupo no se sintetiza literalmente de esa manera. Estos grupos pueden utilizarse como sustituyentes o coordinarse o unirse a un átomo de un metal, átomo de oxígeno, etc. A modo de ejemplo, un "grupo alquilo" puede derivarse formalmente separando un átomo de hidrógeno de un alcano. La divulgación de que un sustituyente, ligando u otro resto químico puede constituir un "grupo" particular implica que se siguen las reglas bien conocidas de la estructura química y la unión cuando ese grupo se emplea tal como se describe. Al describir un grupo como "derivado por", "derivado de", "formado por" o "formado a partir de", estas expresiones se utilizan en un sentido formal y no pretenden reflejar métodos o procesos sintéticos específicos, a menos que se especifique de otro modo o el contexto lo requiera de otro modo.

El término "sustituido" cuando se utiliza para describir un grupo, por ejemplo, cuando se refiere a un análogo sustituido de un grupo particular, pretende describir cualquier resto que no sea hidrógeno que reemplace formalmente un átomo de hidrógeno en ese grupo, y se pretende que sea no limitativo, a menos que se especifique lo contrario. También se puede hacer referencia a un grupo o grupos en esta memoria, tales como "no sustituido", o mediante términos o expresiones equivalentes tales como "no sustituido", que se refiere al grupo original en el que un resto no hidrógeno no reemplaza un átomo de hidrógeno dentro de ese grupo.

Tal como se utiliza en esta memoria, el término "hidrocarburo" se refiere a un compuesto que contiene solo átomos de carbono e hidrógeno. Se pueden utilizar otros identificadores para indicar la presencia de grupos particulares, si los hay, en el hidrocarburo (p. ej., hidrocarburo halogenado indica que la presencia de uno o más átomos de halógeno reemplaza un número equivalente de átomos de hidrógeno en el hidrocarburo).

Un compuesto "aromático" es un compuesto que contiene un sistema de doble enlace conjugado cíclicamente que sigue la regla de Hückel ($4n + 2$) y contiene ($4n + 2$) electrones pi, en donde n es un número entero de 1 a 5. Compuestos aromáticos incluyen "arenos" (compuestos hidrocarbonados aromáticos, p. ej., benceno, tolueno, xileno, etc.) y "heteroarenos" (compuestos heteroaromáticos derivados formalmente de arenos por reemplazo de uno o más átomos de carbono metino ($-C=$) del sistema de doble enlace conjugado cíclicamente con un heteroátomo trivalente o divalente, de tal manera que mantenga el sistema continuo de electrones pi característico de un sistema aromático y un número de electrones pi fuera del plano correspondientes a la regla de Hückel ($4n + 2$)). Tal como se describe en esta memoria, el término "sustituido" se puede utilizar para describir un grupo aromático, areno o heteroareno, en donde un resto no hidrógeno reemplaza formalmente a un átomo de hidrógeno en el compuesto, y pretende que sea no limitativo, a menos que se especifique de otro modo.

Tal como se utiliza en esta memoria, el término "alcano" se refiere a un compuesto hidrocarbonado saturado. Se pueden utilizar otros identificadores para indicar la presencia de grupos particulares, si los hay, en el alcano (p. ej., alcano halogenado indica que la presencia de uno o más átomos de halógeno que reemplazan un número equivalente de átomos de hidrógeno en el alcano). La expresión "grupo alquilo" se utiliza en esta memoria de acuerdo con la definición especificada por IUPAC: un grupo univalente formado por la separación de un átomo de hidrógeno de un alcano. El grupo alcano o alquilo puede ser lineal o ramificado, a menos que se especifique lo contrario.

El término "alqueno" se refiere a una olefina hidrocarbonada lineal o ramificada que tiene un doble enlace carbono-carbono. Un "grupo alqueno" es un grupo univalente derivado de un alqueno mediante la separación de un átomo de hidrógeno de cualquier átomo de carbono del alqueno. Se pueden utilizar otros identificadores para describir con más detalle la posición del doble enlace carbono-carbono (p. ej., un grupo alqueno terminal).

El término "polímero" se utiliza en esta memoria genéricamente para incluir homopolímeros, copolímeros, terpolímeros, etc. de olefinas. Un copolímero puede derivarse de un monómero de olefina y un comonómero de olefina, mientras que un terpolímero se puede derivar de un monómero de olefina y dos comonómeros de olefina. Por consiguiente, "polímero" abarca copolímeros, terpolímeros, etc., derivados de cualquier monómero y comonómero o comonómeros de olefina descritos en esta memoria. De manera similar, un polímero de etileno incluiría homopolímeros de etileno, copolímeros de etileno, terpolímeros de etileno y similares. Como ejemplo, un copolímero de olefina, tal como un copolímero de etileno, puede derivarse 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 podría clasificarse como copolímero de etileno/1-hexeno. El término "polímero" también pretende incluir todos los polímeros de peso molecular, e incluye polímeros u oligómeros de peso molecular más bajo. La solicitante pretende que el término "polímero" abarque oligómeros derivados de cualquier monómero de olefina descrito en esta memoria (así como de un monómero de olefina y un comonómero de olefina, un monómero de olefina y dos comonómeros de olefina, etcétera).

De manera similar, el alcance del término "polimerización" incluye homopolimerización, copolimerización, terpolimerización, etc., así como procesos que también pueden denominarse procesos de oligomerización. Por lo tanto, un proceso de copolimerización implicaría poner en contacto un monómero de olefina (p. ej., etileno) y un comonómero de olefina (p. ej., 1-hexeno) para producir un copolímero de olefina.

El término "co-catalizador" se utiliza generalmente en esta memoria para referirse a compuestos de organoaluminio que pueden constituir un componente de una composición catalítica. Además, "co-catalizador" también se refiere a otros componentes opcionales de una composición catalítica que incluyen, pero no se limitan a aluminóxanos, compuestos de organoboro u organoborato, y compuestos iónicos ionizantes, y similares. El término "co-catalizador" se utiliza independientemente de la función real del compuesto o de cualquier mecanismo químico mediante el cual el compuesto pueda operar.

Las expresiones "composición catalítica", "mezcla catalítica", "sistema catalítico" y similares no dependen del producto o la composición real resultante del contacto o la reacción de los componentes iniciales de la composición/mezcla/sistema catalítico reivindicados, de la naturaleza del sitio catalítico activo, o el destino del co-catalizador, el o los compuestos de metales de transición, cualquier monómero de olefina utilizado para preparar una mezcla precontactada, o el activador (p. ej., activador-soporte), después de combinar estos componentes. Por lo tanto, las expresiones "composición catalítica", "mezcla catalítica", "sistema catalítico" y similares, abarcan los componentes iniciales de partida de la composición, así como cualquier producto o productos que pueda resultar del contacto con estos componentes iniciales de partida, y esto incluye sistemas o composiciones catalíticas heterogéneas y homogéneas. Las expresiones "composición catalítica", "mezcla catalítica", "sistema catalítico" y similares se pueden utilizar indistintamente a lo largo de esta divulgación.

La expresión "producto de contacto", el término "contacto" y similares se utilizan en esta memoria para describir composiciones en las que los componentes se ponen en contacto entre sí en cualquier orden, de cualquier manera y durante cualquier período de tiempo. Por ejemplo, los componentes se pueden poner en contacto combinando o mezclando. Además, a menos que se especifique lo contrario, la puesta en contacto de cualquier componente puede producirse en presencia o ausencia de cualquier otro componente de las composiciones descritas en esta memoria. La combinación de materiales o componentes adicionales se puede hacer por cualquier método adecuado. Además, la expresión "producto de contacto" incluye mezclas, combinaciones, soluciones, suspensiones, productos de reacción y similares, o combinaciones de los mismos. Aunque el "producto de contacto" puede, y con frecuencia incluye, productos de reacción, no es necesario que los componentes respectivos reaccionen entre sí. Igualmente, "poner en contacto" dos o más componentes puede dar como resultado un producto de reacción o una mezcla de reacción. Por consiguiente, dependiendo de las circunstancias, un "producto de contacto" puede ser una mezcla, una mezcla de reacción o un producto de reacción.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

Se divulgan y describen diversos procedimientos para producir un óxido sólido fluorado.

Las siguientes etapas en los procedimientos descritos para producir óxidos sólidos fluorados pueden realizarse utilizando cualquier aparato adecuado. Por ejemplo, un lecho fluidizado es especialmente conveniente, hecho funcionar de forma discontinua o continua. Alternativamente, el procedimiento puede realizarse en un lecho fijo, o en una bandeja u otro recipiente fijo, o mediante un calcinador rotatorio, o cualquier otro equipo adecuado de tipo horno.

La etapa (a) del procedimiento se puede referir a menudo como la etapa de calcinación, y en la etapa de calcinación, un óxido sólido se calcina a una temperatura de calcinación pico para producir un óxido sólido calcinado. La etapa de calcinación se puede realizar a una diversidad de temperaturas y períodos de tiempo. Por ejemplo, la etapa de calcinación se puede llevar a cabo a una temperatura de calcinación pico en un intervalo de aproximadamente 500 °C a aproximadamente 1000 °C; alternativamente, de aproximadamente 500 °C a aproximadamente 950 °C; alternativamente, de aproximadamente 600 °C a aproximadamente 900 °C; alternativamente, de aproximadamente 550 °C a aproximadamente 900 °C; alternativamente, de aproximadamente 550 °C a aproximadamente 850 °C; o alternativamente, de aproximadamente 600 °C hasta aproximadamente 750 °C. En estos y otros aspectos, estos intervalos de temperaturas también pretender abarcar circunstancias en las que la etapa de calcinación se realiza a una serie de temperaturas diferentes (p. ej., una temperatura de calcinación inicial, una temperatura de calcinación pico), en lugar de a una temperatura fija única, que cae dentro de los intervalos respectivos. Por ejemplo, la etapa de calcinación puede comenzar a una temperatura de calcinación inicial y, posteriormente, la temperatura de la etapa de calcinación se puede incrementar hasta la temperatura de calcinación pico, por ejemplo, una temperatura de calcinación pico en un intervalo de aproximadamente 500 °C a aproximadamente 1000 °C. o de aproximadamente 600 °C a aproximadamente 750 °C.

La duración de la etapa de calcinación no se limita a período de tiempo en particular alguno. Por lo tanto, la etapa de calcinación se puede llevar a cabo, por ejemplo, en un período de tiempo que oscila entre tan poco como 45 minutos y tanto como 12-24 horas, o más. El tiempo de calcinación apropiado puede depender, por ejemplo, de la temperatura de calcinación inicial/pico y de la atmósfera bajo la cual se realiza la calcinación, entre otras variables. En general, sin embargo, la etapa de calcinación se puede llevar a cabo en un período de tiempo que puede estar en un intervalo de aproximadamente 45 minutos a aproximadamente 18 horas, tal como, por ejemplo, de aproximadamente 45 minutos a aproximadamente 15 horas, de aproximadamente 1 hora a aproximadamente 12 horas, de aproximadamente 3 horas a aproximadamente 12 horas, de aproximadamente 3 horas a aproximadamente 10 horas, o de aproximadamente 5 horas a aproximadamente 10 horas.

En un aspecto, la calcinación del óxido sólido se puede realizar en una atmósfera ambiental (p. ej., una atmósfera oxidante), por ejemplo, una atmósfera ambiental seca. Por lo tanto, la etapa de calcinación se puede realizar en una atmósfera que comprende aire, una mezcla de oxígeno y aire, una mezcla de oxígeno y un gas inerte, y así sucesivamente. Dado que la corriente de gas de calcinación puede comprender aire, la corriente de gas de calcinación puede comprender aproximadamente 20-21 % en moles de oxígeno. Sin embargo, pueden emplearse corrientes de gas de calcinación con oxígeno diluido, tales como las que tienen menos de aproximadamente 15 % en moles, o menos de aproximadamente 10 % en moles de oxígeno. Por ejemplo, intervalos adecuados para el % molar de oxígeno en la corriente de gas de calcinación pueden incluir, pero no se limitan a los siguientes intervalos: de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 25 % en moles, de aproximadamente 1 a aproximadamente 21 % en moles, de aproximadamente 2 a aproximadamente 21 % en moles, de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 % en moles, de aproximadamente 15 a aproximadamente 25 % en moles o de aproximadamente 5 a aproximadamente 15 % en moles, y similares.

En otro aspecto, la calcinación del óxido sólido se puede realizar en una atmósfera reductora. La atmósfera reductora puede comprender hidrógeno molecular y/o monóxido de carbono, ya sea individualmente o en una mezcla con aire y/o un gas inerte. En algunos aspectos, el hidrógeno molecular y/o el monóxido de carbono pueden ser el componente principal de la corriente de gas de calcinación, mientras que en otros aspectos, el hidrógeno molecular y/o el monóxido de carbono pueden ser un componente secundario. Se puede emplear cualquier cantidad adecuada de agente reductor en la corriente de gas de calcinación. Por consiguiente, por ejemplo, la corriente de gas de calcinación puede comprender (o consistir esencialmente en, o consistir en) hidrógeno molecular y un gas inerte (p. ej., nitrógeno) o, alternativamente, monóxido de carbono y un gas inerte.

En aún otro aspecto, la calcinación del óxido sólido se puede realizar en una atmósfera inerte. Por lo tanto, la corriente de gas de calcinación puede comprender (o consistir esencialmente en, o consistir en) un gas inerte. El gas inerte puede ser helio, neón, argón, nitrógeno, dióxido de carbono, agua/vapor y similares, y esto incluye la combinación de dos o más de estos materiales.

El óxido sólido utilizado para producir el óxido sólido fluorado puede comprender oxígeno y uno o más elementos de los Grupos 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 o 15 de la Tabla Periódica, o que comprende oxígeno y uno o más elementos de los elementos lantánidos o actínidos (véase, p. ej., Condensed Chemical Dictionary de Hawley, 11ª Ed, John Wiley & Sons, 1995; Cotton, F.A., Wilkinson, G., Murillo, C.A. y Bochmann, M., Advanced Inorganic

Chemistry, 6ª edición, Wiley-Interscience, 1999). Por ejemplo, el óxido sólido puede comprender oxígeno y al menos un elemento seleccionado de Al, B, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, La, Mn, Mo, Ni, P, Sb, Si, Sn, Sr, Th, Ti, V, W, P, Y, Zn y Zr.

5 Por consiguiente, ejemplos adecuados de materiales de óxido sólido que pueden utilizarse para formar los óxidos sólidos fluorados pueden incluir, pero no se limitan a, Al_2O_3 , B_2O_3 , BeO, Bi_2O_3 , CdO, Co_3O_4 , Cr_2O_3 , CuO, Fe_2O_3 , Ga_2O_3 , La_2O_3 , Mn_2O_3 , MoO_3 , NiO, P_2O_5 , Sb_2O_5 , SiO_2 , SnO_2 , SrO, ThO_2 , TiO_2 , V_2O_5 , WO_3 , Y_2O_3 , ZnO, ZrO_2 y similares, incluyendo óxidos mixtos de los mismos, y combinaciones de los mismos. Esto incluye co-geles o co-precipitados de diferentes materiales de óxido sólido, o materiales en los que un óxido está recubierto con otro. El óxido sólido de esta invención puede abarcar materiales de óxido, tales como alúmina, "óxidos mixtos" de los mismos, tales como sílice-alúmina, y combinaciones y mezclas de los mismos. Los óxidos mixtos tales como sílice-alúmina pueden ser fases químicas sencillas o múltiples, con más de un metal combinado con oxígeno para formar el óxido sólido. Ejemplos de óxidos mixtos que pueden utilizar para formar un óxido sólido fluorado, ya sea individualmente o en combinación, pueden incluir, pero no se limitan a sílice-alúmina, sílice-titania, sílice-zirconia, alúmina-titania, alúmina-zirconia, aluminato de zinc, alúmina-boria, sílice-boria, aluminofosfato-sílice, titania-zirconia, y similares. El óxido sólido utilizado en esta memoria también puede abarcar materiales de óxido tales como sílice-alúmina recubierta, tal como se describe en la Patente de Estados Unidos N° 7.884.163.

10 Por consiguiente, en un aspecto de esta invención, el óxido sólido puede comprender (o consistir esencialmente en, o consistir en) sílice, alúmina, sílice-alúmina, sílice-alúmina recubierta, fosfato de aluminio, aluminofosfato, heteropolivolfamato, titania, zirconia, magnesia, boria, óxido de zinc, cualquiera de sus óxidos mixtos, o cualquier combinación de los mismos. En otro aspecto, el óxido sólido puede comprender sílice, alúmina, titania, zirconia, magnesia, boria, óxido de zinc, cualquier óxido mixto de los mismos, o cualquier combinación de los mismos. En aún otro aspecto, el óxido sólido puede comprender sílice-alúmina, alúmina revestida con sílice, sílice-titania, sílice-zirconia, alúmina-boria, o cualquier combinación de los mismos. En aún otro aspecto, el óxido sólido puede comprender sílice; alternativamente, alúmina; alternativamente, sílice-alúmina; o alternativamente, alúmina recubierta de sílice.

15 La sílice-alúmina que se puede utilizar en la presente invención puede tener típicamente un contenido de alúmina de aproximadamente 5 a aproximadamente 95% en peso. De acuerdo con un aspecto de esta invención, el contenido en alúmina de la sílice-alúmina puede ser de aproximadamente 5 a aproximadamente 50%, o de aproximadamente 8% a aproximadamente 30% de alúmina en peso. En otro aspecto, se pueden emplear compuestos de sílice-alúmina con un alto contenido en alúmina, en los que el contenido en alúmina de estos compuestos de sílice-alúmina puede variar típicamente de aproximadamente 60% a aproximadamente 90%, o de aproximadamente 65% a aproximadamente 80% de alúmina en peso. De acuerdo con aún otro aspecto de esta invención, el componente de óxido sólido puede comprender alúmina sin sílice, y acuerdo con otro aspecto de esta invención, el componente de óxido sólido puede comprender sílice sin alúmina. Además, como se ha proporcionado anteriormente en esta memoria, el óxido sólido puede comprender una alúmina recubierta de sílice.

20 Los óxidos sólidos de la presente invención tienen generalmente áreas superficiales que varían de aproximadamente 100 a aproximadamente 1000 m^2/g . En algunos aspectos, el área superficial puede caer dentro de un intervalo de aproximadamente 150 a aproximadamente 750 m^2/g , por ejemplo, de aproximadamente 200 a aproximadamente 600 m^2/g . El área superficial del óxido sólido puede oscilar entre aproximadamente 250 y aproximadamente 500 m^2/g en otro aspecto de esta invención. En esta invención se pueden emplear óxidos sólidos que tienen áreas superficiales de aproximadamente 300 m^2/g , aproximadamente 350 m^2/g , aproximadamente 400 m^2/g o aproximadamente 450 m^2/g .

25 El volumen de poros del óxido sólido es generalmente mayor que aproximadamente 0,5 mL/g. A menudo, el volumen de poros puede ser mayor que aproximadamente 0,75 mL/g, o mayor que aproximadamente 1 mL/g. En otro aspecto, el volumen de poros puede ser mayor que aproximadamente 1,2 mL/g. En aún otro aspecto, el volumen de poros puede caer dentro de 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.

30 Los óxidos sólidos descritos en esta memoria tienen generalmente tamaños medios de partícula que varían de aproximadamente 10 micras a aproximadamente 200 micras. En algunos aspectos de esta invención, el tamaño medio de partícula puede caer dentro de un intervalo de aproximadamente 25 micras a aproximadamente 150 micras. Por ejemplo, el tamaño medio de partícula del óxido sólido puede estar en un intervalo de aproximadamente 40 a aproximadamente 120 micras.

35 La etapa (b) del procedimiento para producir un óxido sólido fluorado se puede referir a menudo como la etapa de fluoración, y en esta etapa, el óxido sólido calcinado se pone en contacto con un vapor que comprende un compuesto que contiene flúor para producir el óxido sólido fluorado. La etapa de fluoruración se realiza a una temperatura pico de fluorización en un intervalo de aproximadamente 350 °C a aproximadamente 650 °C; alternativamente, de aproximadamente 350 °C a aproximadamente 600 °C; alternativamente, de aproximadamente 400 °C a aproximadamente 650 °C; o alternativamente, de aproximadamente 400 °C a aproximadamente 600 °C,

alternativamente de 450 °C a 650 °C. En estos y otros aspectos, estos intervalos de temperaturas también pretenden abarcar circunstancias en las que la etapa de fluoración se realiza a una serie de temperaturas diferentes (p. ej., una temperatura inicial de fluoruración, una temperatura pico de fluoruro), en lugar de a una temperatura fija única, que cae dentro de los respectivos intervalos. Por ejemplo, la etapa de fluorización puede comenzar a una temperatura inicial de fluoración y, posteriormente, la temperatura de la etapa de fluorización se puede aumentar hasta la temperatura pico de fluoración, por ejemplo, en un intervalo de aproximadamente 350 °C a aproximadamente 650 °C, o de aproximadamente 400 °C a aproximadamente 600 °C.

La duración de la etapa de fluorización no se limita a período de tiempo particular alguno. Por lo tanto, la etapa de fluorización se puede llevar a cabo, por ejemplo, en un período de tiempo que va desde tan poco como 30 segundos hasta 12-24 horas, o más. La duración apropiada de la etapa de fluorización puede depender, por ejemplo, de la temperatura inicial/pico de fluoruración, de la atmósfera bajo la cual se efectúa la fluoruración y de la cantidad de flúor en la corriente de vapor, entre otras variables. En general, sin embargo, la etapa de fluorización se puede llevar a cabo en un período de tiempo que puede estar en un intervalo de aproximadamente 30 segundos a aproximadamente 18 horas, tal como, por ejemplo, de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 15 horas, de aproximadamente 3 minutos a aproximadamente 10 horas, de aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 8 horas, de aproximadamente 15 minutos a aproximadamente 8 horas, de aproximadamente 30 minutos a aproximadamente 3 horas, o de aproximadamente 1 hora a aproximadamente 5 horas, y similares.

En un aspecto, la fluoración del óxido sólido calcinado se puede realizar en una atmósfera ambiental (p. ej., una atmósfera oxidante), por ejemplo, una atmósfera ambiental seca. Por lo tanto, el vapor empleado en la etapa de fluorización puede comprender un compuesto que contiene flúor y aire, un compuesto que contiene flúor y una mezcla de oxígeno y aire, un compuesto que contiene flúor y una mezcla de oxígeno y un gas inerte, y así sucesivamente. De manera similar a la corriente de gas empleada en la etapa de calcinación, el vapor utilizado en la etapa de fluorización puede contener cualquier % molar de oxígeno razonable, pero intervalos típicos pueden incluir de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 25 % en moles, de aproximadamente 1 a aproximadamente 21 % en moles, de aproximadamente 2 a aproximadamente 21 % en moles, de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 % en moles, de aproximadamente 15 a aproximadamente 25 % en moles o de aproximadamente 5 a aproximadamente 15 % en moles, y similares.

En otro aspecto, la fluoración del óxido sólido calcinado se puede realizar en una atmósfera reductora. Además de un compuesto que contiene flúor, la corriente de vapor puede comprender hidrógeno molecular y/o monóxido de carbono, individualmente o en una mezcla con aire y/o un gas inerte. De manera similar a la corriente de gas empleada en la etapa de calcinación, el vapor utilizado en la etapa de fluoración puede contener cualquier cantidad razonable de un agente reductor. Por ejemplo, la corriente de gas de calcinación puede comprender (o consistir esencialmente en, o consistir en) un compuesto que contiene flúor, hidrógeno molecular y un gas inerte (p. ej., nitrógeno), o alternativamente, un compuesto que contiene flúor, monóxido de carbono, y un gas inerte.

En aún otro aspecto, la fluoración del óxido sólido se puede realizar en una atmósfera inerte. Por lo tanto, además del compuesto que contiene flúor, el vapor puede comprender (o consistir esencialmente en, o consistir en) un gas inerte. El gas inerte puede ser helio, neón, argón, nitrógeno, dióxido de carbono y similares, y esto incluye la combinación de dos o más de estos materiales.

En determinados aspectos, la cantidad del compuesto que contiene flúor en la corriente de vapor que entra en contacto con el óxido sólido calcinado puede ser de al menos aproximadamente 10 ppmv (ppm en volumen), al menos 100 ppmv o al menos 1% en volumen. En algunos aspectos, el compuesto que contiene flúor puede representar sustancialmente la corriente de vapor completa que entra en contacto con el óxido sólido calcinado. Sin embargo, más a menudo, la cantidad del compuesto que contiene flúor en la corriente de vapor que entra en contacto con el óxido sólido calcinado puede ser inferior a aproximadamente el 20%, inferior a aproximadamente el 10%, o inferior a aproximadamente el 5% en volumen.

En un aspecto, el compuesto que contiene flúor puede estar presente en la corriente de vapor a lo largo de la duración de la etapa de fluoración. Por ejemplo, aproximadamente 25 ppmv, o aproximadamente 100 ppmv del compuesto que contiene flúor en una corriente de aire seco puede ponerse en contacto con el óxido sólido calcinado a una temperatura de fluoración pico particular (p. ej., en el intervalo de 350 °C a 650 °C) y durante una duración particular de la etapa de fluoración (p. ej., en el intervalo de 45 minutos a 2 horas). En otro aspecto, el compuesto que contiene flúor puede estar presente en la corriente de vapor durante solo una parte de la duración de la etapa de fluoración, p. ej., menos de aproximadamente 15 minutos. Por ejemplo, aproximadamente el 1% en volumen, o aproximadamente el 5% en volumen del compuesto que contiene flúor en una corriente de aire seco puede ponerse en contacto con el óxido sólido calcinado a una temperatura de fluoración pico particular (p. ej., en el intervalo de 350 °C a 650 °C) y para una porción particular de la duración de la etapa de fluoración (p. ej., 30 segundos, 1 minuto, 5 minutos, 10 minutos, etc.). Durante el resto de la duración de la etapa de fluoración (p. ej., un total de 30 min, un total de 1 hora, etc.), la corriente de vapor puede contener solo el aire seco. Por lo tanto, el compuesto que contiene flúor puede estar presente en la corriente de vapor durante tan solo aproximadamente 30 segundos hasta la duración completa de la etapa de fluoración. A menudo, el compuesto que contiene flúor puede estar presente en

la corriente de vapor durante un período de tiempo suficiente para dar como resultado una carga F deseada en el óxido sólido fluorado y, típicamente, no es sobre-suministrado por encima de lo requerido para retener más de aproximadamente el 95% de la F en el óxido sólido fluorado (p. ej., 99-100% en peso).

5 El compuesto que contiene flúor comprende (i) un fluoroalcano o fluoroalqueno de la fórmula $C_xH_yF_z$, en donde x es un número entero de 1 a 8, y y y z son números enteros, tal que $y + z = 2x + n$, y en donde n es 0, 1 o 2; (ii) benceno, tolueno o xileno, en donde al menos un átomo de hidrógeno está reemplazado por un átomo de F; o (iii) un alquil-alqueniil-éter, en donde al menos un grupo alquilo o alqueniilo tiene un átomo de hidrógeno reemplazado por un átomo de F; o cualquier combinación de los mismos.

10 Por ejemplo, compuestos que contienen flúor adecuados pueden incluir, pero no se limitan a tetrafluorometano, trifluorometano, difluorometano, fluorometano, hexafluoroetano, pentafluoroetano, pentafluorodimetil-éter, 1,1,2,2-tetrafluoroetano, 1,1,1,2-tetrafluoroetano, bis(difluorometil)éter, 1,1,2-trifluoroetano, 1,1,1-trifluoroetano, metil-trifluorometil-éter, 2,2,2-trifluoroetil-metil-éter, 1,2-difluoroetano, 1,1-difluoroetano, fluoroetano, octafluoropropano, 1,1,2,2,3,3,3-heptafluoropropano, trifluorometil 1,1,2,2-tetrafluoroetil-éter, 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano, trifluorometil 1,2,2,2-tetrafluoroetil éter, 1,1,1,2,2,3-hexafluoropropano, 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano, 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropano, 1,2,2,2-tetrafluoroetil difluorometil-éter, hexafluoropropano, pentafluoropropano, 1,1,2,2,3-pentafluoropropano, 1,1,2,3,3-pentafluoropropano, 1,1,1,2,3-pentafluoropropano, 1,1,1,3,3-pentafluoropropano, metil pentafluoroetil-éter, difluorometil 2,2,2-trifluoroetil-éter, difluorometil 1,1,2-trifluoroetil-éter, 1,1,2,2-tetrafluoropropano, metil 1,1,2,2-tetrafluoroetil-éter, trifluoropropano, difluoropropano, fluoropropano, octafluorociclobutano, decafluorobutano, 1,1,1,2,2,3,3,4,4-nonafluorobutano, 1,1,1,2,3,4,4,4-octafluorobutano, 1,1,1,2,2,3,3-heptafluorobutano, perfluoropropil-metil-éter, perfluoroisopropil metil-éter, 1,1,1,3,3-pentafluorobutano, perfluorohexano (tetradecafluorohexano), tetrafluoroetileno, 1,1-difluoroetileno, fluoroetileno, hexafluoropropileno, 2,3,3,3-tetrafluoropropeno, hexafluoropropeno trímero y similares, así como sus combinaciones.

25 En otro aspecto, el compuesto que contiene flúor puede comprender (o consistir esencialmente en, o consistir en) tetrafluorometano, trifluorometano, difluorometano, fluorometano, hexafluoroetano, pentafluoroetano, tetrafluoroetano, trifluoroetano, difluoroetano, octafluoropropano, perfluorohexano, perfluorobenceno, pentafluorodimetil-éter, bis(difluorometil)éter, metil trifluorometil-éter, trifluoroetil metil-éter, y similares, así como mezclas o combinaciones de los mismos. Por ejemplo, el compuesto que contiene flúor puede comprender (o consistir esencialmente en, o consistir en) tetrafluorometano; alternativamente, trifluorometano; alternativamente, difluorometano; alternativamente, fluorometano; alternativamente, hexafluoroetano; alternativamente, pentafluoroetano; alternativamente, tetrafluoroetano; alternativamente, trifluoroetano; alternativamente, difluoroetano; alternativamente, octafluoropropano; alternativamente, perfluorohexano; alternativamente, perfluorobenceno; alternativamente, pentafluorodimetil-éter; alternativamente, bis(difluorometil)éter; alternativamente, metil trifluorometil-éter; o alternativamente, trifluoroetil metil-éter.

35 En aún otro aspecto, el compuesto que contiene flúor puede comprender tetrafluoroetano, perfluorohexano y similares, o cualquier combinación de los mismos. En aún otro aspecto, el compuesto que contiene flúor puede comprender tetrafluoroetano, o alternativamente, el compuesto que contiene flúor puede comprender perfluorohexano.

40 De acuerdo con algunos aspectos de esta invención, el óxido sólido fluorado puede ser, o puede comprender alúmina fluorada, sílice-alúmina fluorada, sílice-zirconia fluorada, sílice-titania fluorada, sílice-alúmina recubierta fluorada y similares, o una combinación de los mismos. En otros aspectos, el óxido sólido fluorado puede comprender (o consistir esencialmente en, o consistir en) alúmina fluorada; alternativamente, sílice fluorada-alúmina; alternativamente, sílice fluorada-zirconia; alternativamente, sílice fluorada-titania; o alternativamente, sílice fluorada-alúmina recubierta.

45 Generalmente, el óxido sólido fluorado puede contener de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 % en peso de flúor (F), basado en el peso total del óxido sólido fluorado. En aspectos particulares proporcionados en esta memoria, el óxido sólido fluorado puede contener de aproximadamente 3 a aproximadamente 15 % en peso de flúor, de aproximadamente 3 a aproximadamente 10 % en peso de flúor, de aproximadamente 4 a aproximadamente 12 % en peso de flúor, de aproximadamente 5 a aproximadamente 12 % en peso de flúor, o de aproximadamente 5 a aproximadamente 10 % en peso de flúor, basado en el peso total del óxido sólido fluorado.

50 Opcionalmente, el óxido sólido fluorado se puede impregnar con un metal, tal como un metal de transición, en cualquier fase del procedimiento, así como pre-impregnar el óxido sólido o post-impregnar el óxido sólido fluorado, utilizando diversas técnicas y métodos conocidos. El metal puede ser un metal de transición de los Grupos 3 a 11 de la Tabla Periódica, tales como titanio, zirconio, hafnio, vanadio, molibdeno, wolframio, hierro, cobalto, níquel, cobre, escandio, itrio, lantano y similares, o combinaciones de los mismos. Por ejemplo, el óxido sólido fluorado se puede impregnar con titanio, zirconio, hafnio, vanadio, níquel y similares, ya sea individualmente o en combinación. Si se emplea, el porcentaje en peso del metal de transición en el óxido sólido fluorado, basado en el peso total del óxido sólido fluorado que contiene metal, a menudo puede estar en un intervalo de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 10 % en peso, de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 9% en peso, de aproximadamente

0,1 a aproximadamente 5% en peso, de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 3% en peso o de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 2% en peso.

5 Los procedimientos para producir un óxido sólido fluorado se realizan con una calcinación de temperatura más alta seguida de una fluoración de temperatura más baja. Si bien no se desea limitar a teoría alguna, la solicitante cree que calcinar el óxido sólido primero a una temperatura más alta, seguido de una etapa de fluoración a temperatura más baja puede dar como resultado un óxido sólido fluorado con mayor volumen de poros, mayor área de superficie y/o mayor actividad catalítica resultante. Por lo tanto, la temperatura pico de fluoración es de aproximadamente 100 °C a aproximadamente 300 °C menor que la temperatura pico de calcinación. Por ejemplo, ejemplos representativos y no limitativos de la temperatura pico de calcinación y la temperatura pico de fluoración pueden incluir lo siguiente:

10 una temperatura pico de calcinación de 750 °C y una temperatura pico de fluoración de 500 °C, una temperatura pico de calcinación de 750 °C y una temperatura pico de fluoración de 600 °C, una temperatura pico de calcinación de 700 °C y una temperatura pico de fluoración de 500 °C, una temperatura pico de calcinación de 800 °C y una temperatura pico de fluoración de 500 °C, o una temperatura pico de calcinación de 600 °C y una temperatura pico de fluoración de 500 °C, y similares.

15 Los óxidos sólidos fluorados de la presente invención tienen áreas superficiales (p. ej., determinadas utilizando el método BET) en un intervalo de aproximadamente 275 a aproximadamente 700 m²/g, de aproximadamente 300 a aproximadamente 650 m²/g, de aproximadamente 300 a aproximadamente 500 m²/g o de aproximadamente 325 a aproximadamente 700 m²/g.

20 En un aspecto particular, el área superficial del óxido sólido fluorado producido por el procedimiento descrito en esta memoria puede ser al menos aproximadamente un 5% mayor que un área superficial de un óxido sólido fluorado obtenido al realizar la etapa de contacto (etapa de fluoración) a la temperatura pico de calcinación, en lugar de a la temperatura pico de fluoración. En este aspecto, cualquier otra condición utilizada para producir el óxido sólido fluorado se ha de mantener constante para esta comparación, p. ej., el mismo tiempo de calcinación, la misma atmósfera de calcinación, el mismo tiempo de contacto/fluoración, etc.

25 Los óxidos sólidos fluorados de la presente invención tienen volúmenes de poros (p. ej., utilizando el método t-plot) en un intervalo de aproximadamente 1,2 a aproximadamente 2 mL/g, de aproximadamente 1,3 a aproximadamente 2 mL/g, de aproximadamente 1,3 a aproximadamente 1,8 mL/g o de aproximadamente 1,3 a aproximadamente 1,7 mL/g.

30 Los óxidos sólidos fluorados descritos en esta memoria pueden tener generalmente tamaños de partícula medios que varían de aproximadamente 10 micras a aproximadamente 200 micras. En algunos aspectos de esta invención, el tamaño de partícula medio puede caer dentro de un intervalo de aproximadamente 25 micras a aproximadamente 150 micras. Por ejemplo, el tamaño de partícula medio del óxido sólido fluorado puede estar en un intervalo de aproximadamente 40 a aproximadamente 120 micras.

35 En diversos aspectos contemplados en esta memoria, los procedimientos para producir un óxido sólido fluorado pueden incluir, además, una o más etapas opcionales realizadas antes de la etapa de calcinación, y/o una o más etapas intermedias opcionales realizados después de la etapa de calcinación, pero antes de la etapa de fluoración, y/o una o más etapas opcionales realizadas después de la etapa de fluoración. Como un ejemplo no limitativo, se puede realizar una etapa de purga después de la etapa de calcinación, y esta etapa de purga puede comprender poner en contacto el óxido sólido calcinado con una corriente de purga que comprende (o consiste esencialmente en, o consiste en) un gas inerte, tal como helio, neón, argón o nitrógeno, o una mezcla de ellos. La etapa de purga se puede realizar a la temperatura pico de calcinación hasta la temperatura ambiente. Como otro ejemplo no limitativo, se puede realizar una etapa de almacenamiento después de la etapa de fluoración, y esta etapa de almacenamiento puede comprender poner en contacto el óxido sólido fluorado con una corriente de gas de almacenamiento que comprende (o consiste esencialmente en, o consiste en) un gas inerte, tal como helio, neón, argón o nitrógeno, o una mezcla de los mismos. La etapa de almacenamiento puede realizarse mientras se enfría desde la temperatura pico de fluoración hasta la temperatura ambiente y/o durante el almacenamiento del óxido sólido fluorado antes de su uso en un sistema catalítico, por ejemplo.

45

COMPOSICIONES CATALÍTICAS

50 Las composiciones catalíticas descritas en esta memoria emplean un activador-soporte de óxido sólido fluorado, y el óxido sólido fluorado se puede producir utilizando cualquiera de los procedimientos descritos en esta memoria. De acuerdo con un aspecto de la presente invención, se proporciona una composición catalítica que comprende un compuesto de metal de transición y un óxido sólido fluorado de acuerdo con la presente invención. De acuerdo con este y otros aspectos de la presente invención, se contempla que las composiciones catalíticas descritas en esta memoria puedan contener más de un compuesto de metal de transición y/o más de un activador-soporte de óxido sólido.

55

El compuesto de metal de transición puede comprender, por ejemplo, un metal de transición (uno o más de uno) de los Grupos IIIB-VIIB de la Tabla Periódica de los Elementos. En un aspecto, el compuesto de metal de transición puede comprender un metal de transición del Grupo III, IV, V o VI, o una combinación de dos o más metales de transición. El compuesto de metal de transición puede comprender cromo, titanio, zirconio, hafnio, vanadio o una combinación de los mismos, o puede comprender cromo, titanio, zirconio, hafnio o una combinación de los mismos, en otros aspectos. Por consiguiente, el compuesto de metal de transición puede comprender cromo, o titanio, o zirconio, o hafnio, individualmente o en combinación. El compuesto de metal de transición puede comprender, por ejemplo, un compuesto de metaloceno y/o un compuesto de cromo.

Diversos sistemas catalíticos basados en metales de transición conocidos por un experto en la técnica son útiles en la polimerización de olefinas. Estos incluyen, pero no se limitan a, sistemas catalíticos basados en Ziegler-Natta (p. ej., sistemas catalíticos basados en Ziegler), sistemas catalíticos basados en cromo, sistemas catalíticos basados en metaloceno, sistemas catalíticos Phillips, sistemas catalíticos Ballard, sistemas catalíticos de compuestos de coordinación, sistemas catalíticos post-metaloceno, y similares, incluyendo combinaciones de los mismos. Los óxidos sólidos fluorados producidos en esta memoria pueden ser sustituidos por el activador, y/o soporte, y/o vehículo típicamente utilizado en dichos sistemas catalíticos. Ejemplos de sistemas catalíticos basados en metales de transición representativos y no limitativos en los que se pueden emplear óxidos sólidos fluorados incluyen los descritos en las patentes de EE.UU. N°s 3.887.494, 3.119.569, 4.053.436, 4.981.831, 4.364.842, 4.444.965, 4.364.855, 4.504.638, 4.364.854, 4.444.964, 4.444.962, 3.976.632, 4.248.735, 4.297.460, 4.397.766, 2.825.721, 3.225.023, 3.226.205, 3.622.521, 3.625.864, 3.900.457, 4.301.034, 4.547.557, 4.339.559, 4.806.513, 5.037.911, 5.219.817, 5.221.654, 4.081.407, 4.296.001, 4.392.990, 4.405.501, 4.151.122, 4.247.421, 4.460.756, 4.182.815, 4.735.931, 4.820.785, 4.988.657, 5.436.305, 5.610.247, 5.627.247, 3.242.099, 4.808.561, 5.275.992, 5.237.025, 5.244.990, 5.179.178, 4.855.271, 5.179.178, 5.275.992, 3.900.457, 4.939.217, 5.210.352, 5.436.305, 5.401.817, 5.631.335, 5.571.880, 5.191.132, 5.480.848, 5.399.636, 5.565.592, 5.347.026, 5.594.078, 5.498.581, 5.496.781, 5.563.284, 5.554.795, 5.420.320, 5.451.649, 5.541.272, 5.705.478, 5.631.203, 5.654.454, 5.705.579, 5.668.230, 6.300.271, 6.831.141, 6.653.416, 6.613.712, 7.294.599, 6.355.594, 6.395.666, 6.833.338, 7.417.097, 6.548.442, 7.312.283, 7.226.886 y 7.619.047.

En algunos aspectos de esta invención, pueden emplearse co-catalizadores opcionales. Por ejemplo, una composición catalítica que comprende un compuesto de metal de transición (p. ej., un compuesto de metaloceno) y un óxido sólido fluorado puede comprender, además, un co-catalizador opcional. Co-catalizadores adecuados en este aspecto pueden incluir, pero no se limitan a compuestos de organoaluminio, compuestos de aluminóxano, compuestos de organozinc, compuestos de organoboro u organoborato, compuestos iónicos ionizantes, y similares, o combinaciones de los mismos. Más de un co-catalizador puede estar presente en la composición catalítica. Ejemplos de dichos co-catalizadores se describen, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. N°s 3.242.099, 4.794.096, 4.808.561, 5.576.259, 5.807.938, 5.919.983 y 8.114.946.

Esta invención abarca, además, métodos para preparar composiciones catalíticas descritas en esta memoria, tales como, por ejemplo, poner en contacto los componentes catalíticos respectivos en cualquier orden o secuencia. Puede ser beneficioso en determinadas circunstancias pre-contactar algunos de los componentes de la composición catalítica o contactar los componentes de la composición catalítica en un orden o secuencia particular.

Composiciones catalíticas de la presente invención tienen generalmente una actividad catalítica mayor que aproximadamente 500 gramos de polímero (homopolímero, copolímero, etc., según lo requiera el contexto) de olefina por gramo de óxido sólido fluorado (FSO) por hora. Esta actividad se puede abreviar como gP/gFSO/h. En otro aspecto, la actividad catalítica puede ser mayor que aproximadamente 1.000, mayor que aproximadamente 2.500 o mayor que aproximadamente 5.000 gP/gFSO/h. En aún otro aspecto, las composiciones catalíticas de esta invención se pueden caracterizar por tener una actividad catalítica mayor que aproximadamente 6.000, o mayor que aproximadamente 8.000 gP/gFSO/h. Todavía en otro aspecto, la actividad catalítica puede ser mayor que aproximadamente 10.000 gP/gFSO/h. Esta actividad se mide en condiciones de polimerización en suspensión utilizando isobutano como diluyente, a una temperatura de polimerización de aproximadamente 95 °C y una presión del reactor de aproximadamente 2758 kPa (400 psig). La presión del reactor se controla en gran medida por la presión del monómero, p. ej., la presión de etileno, pero otros factores que contribuyen a la presión del reactor pueden incluir gas hidrógeno (si se utiliza hidrógeno), vapor de isobutano y gas o vapor de comonómero (si se utiliza un comonómero).

En un aspecto particular, la actividad catalítica de un sistema catalítico que contiene el óxido sólido fluorado producido por el procedimiento descrito en esta memoria (a una temperatura pico de calcinación de X, y la temperatura pico de fluoración de al menos 50 °C menos que X) puede ser al menos aproximadamente 5% mayor que la de un sistema catalítico similar que contiene un óxido sólido fluorado obtenido al realizar la etapa de contacto (etapa de fluoración) a la misma temperatura pico de calcinación de X, en lugar de a la temperatura pico de fluoración. En este aspecto, cualquier otra condición utilizada para producir el óxido sólido fluorado y cualquier condición de polimerización utilizada para producir el polímero deben mantenerse constantes para esta comparación. Por ejemplo, las condiciones pueden ser como se describen en los Ejemplos 7-17 que siguen.

Por lo tanto, los procedimientos descritos en esta memoria pueden proporcionar óxidos sólidos fluorados que dan como resultado sistemas catalíticos con mayor actividad que los procedimientos en los que la temperatura pico de fluoración no es al menos 50 °C menor que la temperatura pico de calcinación. En general, la actividad catalítica de un sistema catalítico que contiene el óxido sólido fluorado producido por el procedimiento descrito en esta memoria puede ser al menos aproximadamente un 5% mayor que la de un sistema catalítico similar que contiene un óxido sólido fluorado obtenido al realizar la etapa de contacto (etapa de fluoruración) a la temperatura pico de calcinación, pero en algunos aspectos, la actividad catalítica puede ser al menos aproximadamente un 7% mayor, al menos aproximadamente un 10% mayor, al menos aproximadamente un 12% mayor, al menos aproximadamente un 15% mayor, al menos aproximadamente un 20% mayor, etc., tal como de aproximadamente un 5-100% mayor, aproximadamente 7-75% mayor, o aproximadamente 10-50% mayor.

MONÓMEROS DE OLEFINA Y POLÍMEROS DE OLEFINA

Los monómeros de olefina contemplados en esta memoria incluyen típicamente compuestos de olefina que tienen de 2 a 30 átomos de carbono por molécula y que tienen al menos un doble enlace olefinico. Se incluyen procedimientos de homopolimerización que utilizan una única olefina, tal como etileno, propileno, buteno, hexeno, octeno y similares, así como reacciones de copolimerización, terpolimerización, etc., que utilizan un monómero de olefina con al menos un compuesto olefinico diferente. Tal como se describió previamente, los procedimientos de polimerización pretenden abarcar también los procedimientos de oligomerización.

Como un ejemplo, cualquier copolímero, terpolímero, etc. de etileno resultante, puede contener generalmente una cantidad mayor de etileno (> 50 por ciento en moles) y una cantidad menor de comonómero (< 50 por ciento en moles). Comonómeros que pueden copolimerizarse con etileno tienen a menudo de 3 a 20 átomos de carbono, o de 3 a 10 átomos de carbono, en su cadena molecular.

Se pueden emplear olefinas acíclicas, cíclicas, policíclicas, terminales (α), internas, lineales, ramificadas, sustituidas, no sustituidas, funcionalizadas y no funcionalizadas. Por ejemplo, compuestos insaturados típicos que pueden polimerizarse para producir polímeros de olefinas pueden incluir, 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 (p. ej., 1-octeno), los cuatro nonenos normales, los cinco decenos normales, y similares, o mezclas de dos o más de estos compuestos. Olefinas cíclicas y bicíclicas, que incluyen pero no se limitan a ciclopenteno, ciclohexeno, norbornileno, norbornadieno y similares, también pueden polimerizarse tal como se describe en esta memoria. El estireno también se puede emplear como un monómero o como un comonómero. En un aspecto, el monómero de olefina puede ser una olefina C_2-C_{20} ; alternativamente, una α -olefina C_2-C_{20} ; alternativamente, una olefina C_2-C_{12} ; alternativamente, una α -olefina C_2-C_{10} ; alternativamente, etileno, propileno, 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno; alternativamente, etileno o propileno; alternativamente, etileno; o alternativamente, propileno.

Cuando se desea un copolímero (o alternativamente, un terpolímero), el monómero de olefina puede ser, por ejemplo, etileno o propileno, que se copolimeriza con al menos un comonómero (p. ej., una α -olefina C_2-C_{20} , una α -olefina C_3-C_{20} , etc.). De acuerdo con un aspecto, el monómero de olefina en el procedimiento de polimerización puede ser etileno. En este aspecto, ejemplos de comonómeros de olefina adecuados pueden incluir, 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. De acuerdo con un aspecto, el comonómero puede comprender una α -olefina (por ejemplo, una α -olefina C_3-C_{10}), mientras que en otro aspecto, el comonómero puede comprender 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, estireno, o cualquier combinación de los mismos. Por ejemplo, el comonómero puede comprender 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, o una combinación de los mismos.

En general, la cantidad de comonómero introducida en un reactor de polimerización para producir el copolímero puede ser de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 50 por ciento en peso del comonómero en base al peso total del monómero y comonómero. De acuerdo con otro aspecto, la cantidad de comonómero introducida en un reactor de polimerización puede ser de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 40 por ciento en peso de comonómero en base al peso total del monómero y comonómero. En aún otro aspecto, la cantidad de comonómero introducida en un reactor de polimerización puede ser de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 35 por ciento en peso de comonómero en base al peso total del monómero y comonómero. Aún en otro aspecto, la cantidad de comonómero introducida en un reactor de polimerización puede ser de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 20 por ciento en peso de comonómero en base al peso total del monómero y comonómero.

Si bien no se pretende estar ligado por esta teoría, cuando se utilizan olefinas ramificadas, sustituidas o funcionalizadas como reaccionantes, se cree que un impedimento estérico puede impedir y/o retardar la reacción de polimerización. Por lo tanto, no se esperaría que la o las porciones ramificadas y/o cíclicas de la olefina separadas en cierta medida del doble enlace carbono-carbono impidan la reacción de la manera en que los mismos sustituyentes de olefina situados más próximos al doble enlace carbono-carbono podrían hacerlo.

De acuerdo con un aspecto, al menos un monómero/reaccionante puede ser etileno, por lo que la reacción de polimerización puede ser una homopolimerización que implique solo etileno, o una copolimerización con una olefina acíclica, cíclica, terminal, interna, lineal, ramificada, sustituida o no sustituida diferente. Además, los métodos descritos en esta memoria pretenden que la olefina también abarque los compuestos de diolefina que incluyen, pero no se limitan a, 1,3-butadieno, isopreno, 1,4-pentadieno, 1,5-hexadieno y similares.

Los polímeros de olefina abarcados en esta memoria pueden incluir cualquier polímero (u oligómero) producido a partir de cualquier monómero (y comonómero(s) opcional(es) descrito en esta memoria) de olefina. Por ejemplo, el polímero de olefina puede comprender un homopolímero de etileno, un homopolímero de propileno, un copolímero de etileno (p. ej., etileno/ α -olefina, etileno/1-buteno, etileno/1-hexeno, etileno/1-octeno, etc.), un copolímero de propileno, un terpolímero de etileno, un terpolímero de propileno, y similares, incluyendo combinaciones de los mismos. En un aspecto, el polímero de olefina puede tener una distribución unimodal del peso molecular, mientras que en otro aspecto, el polímero de olefina puede tener una distribución bimodal o multimodal del peso molecular.

SISTEMAS DE REACTORES DE POLIMERIZACIÓN

Los sistemas catalíticos descritos están destinados a cualquier procedimiento de polimerización de olefinas utilizando diversos tipos de reactores de polimerización, sistemas de reactores de polimerización y condiciones de reacción de polimerización. Tal como se utiliza en esta memoria, "reactor de polimerización" incluye cualquier reactor de polimerización capaz de polimerizar (inclusive oligomerizar) monómeros y comonómeros (uno o más de un comonómero) de olefinas para producir homopolímeros, copolímeros, terpolímeros y similares. Los diversos tipos de reactores de polimerización incluyen aquellos que se pueden referir como reactor discontinuo, reactor de suspensión, reactor de fase gaseosa, reactor de solución, reactor de alta presión, reactor tubular, reactor de autoclave y similares, o combinaciones de los mismos. Las condiciones de polimerización para los diversos tipos de reactores son bien conocidas por los expertos en la técnica. Los reactores de fase gaseosa pueden comprender reactores de lecho fluido o reactores horizontales en etapas. Los reactores de suspensión pueden comprender bucles verticales u horizontales. Los reactores de alta presión pueden comprender reactores de autoclaves o tubulares. Tipos de reactores pueden incluir procedimientos discontinuos o continuos. Los procedimientos continuos pueden utilizar la descarga intermitente o continua del producto. Los sistemas y procedimientos de reactores de polimerización también pueden incluir el reciclaje directo parcial o total de monómero sin reaccionar, comonómero sin reaccionar y/o diluyente.

Un sistema de reactor de polimerización puede comprender un solo reactor o múltiples reactores (2 reactores, más de 2 reactores, etc.) del mismo o diferente tipo. Por ejemplo, el sistema de reactor de polimerización puede comprender un reactor de suspensión, un reactor de fase gaseosa, un reactor de solución o una combinación de dos o más de estos reactores. La producción de polímeros en múltiples reactores puede incluir varias fases en al menos dos reactores de polimerización separados interconectados por un dispositivo de transferencia que hace posible transferir los polímeros resultantes del primer reactor de polimerización al segundo reactor. Las condiciones de polimerización deseadas en uno de los reactores pueden ser diferentes de las condiciones operativas del o de los otros reactores. Alternativamente, la polimerización en múltiples reactores puede incluir la transferencia manual de polímero de un reactor a los reactores subsiguientes para la polimerización continua. Sistemas de reactores múltiples pueden incluir cualquier combinación que incluya, pero no se limite a reactores de bucle múltiple, reactores de fase gaseosa múltiple, una combinación de reactores de fase gaseosa y bucle, reactores de alta presión múltiple o una combinación reactores de alta presión con bucle y/o fase gaseosa. Los reactores múltiples se pueden hacer funcionar en serie, en paralelo o en ambos.

De acuerdo con un aspecto, el sistema de reactor de polimerización puede comprender al menos un reactor de suspensión de bucle que comprende bucles verticales u horizontales. El monómero, el diluyente, el catalizador y el comonómero pueden alimentarse continuamente a un reactor de bucle en donde se produce la 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 separación continua de este reactor de una suspensión que comprende partículas de polímero y el diluyente. El efluente del reactor se puede evaporar para separar el polímero sólido de los líquidos que comprenden el diluyente, el monómero y/o el comonómero. Se pueden utilizar diversas tecnologías para esto, que incluyen, pero no se limitan a evaporación que pueden incluir cualquier combinación de adición de calor y reducción de presión, separación por acción ciclónica en un ciclón o hidrociclón, o separación por centrifugación.

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

Diluyentes adecuados utilizados en la polimerización en suspensión incluyen, pero no se limitan a, el monómero que se polimeriza e hidrocarburos que son líquidos bajo las condiciones de reacción. Ejemplos de diluyentes adecuados incluyen, pero no se limitan a hidrocarburos, tales como propano, ciclohexano, isobutano, n-butano, n-pentano, isopentano, neopentano y n-hexano. Algunas reacciones de polimerización en bucle pueden producirse bajo

condiciones a granel, en donde no se utiliza diluyente. Un ejemplo es la polimerización de monómero de propileno tal como se describe en la patente de EE.UU. N° 5.455.314.

De acuerdo con aún otro aspecto, el sistema de reactor de polimerización puede comprender al menos un reactor de fase gaseosa (p. ej., un reactor de lecho fluido). Dichos sistemas de reactor pueden emplear una corriente de reciclaje continua que contiene uno o más monómeros ciclados continuamente a través de un lecho fluido en presencia del catalizador bajo condiciones de polimerización. Se puede retirar una corriente de reciclaje del lecho fluido y reciclarla nuevamente al reactor. Simultáneamente, el producto polimérico se puede retirar del reactor y se puede añadir monómero nuevo o reciente para reemplazar el monómero polimerizado. Dichos reactores de fase gaseosa pueden comprender un procedimiento para la polimerización en fase gaseosa de múltiples etapas de olefinas, en el que las olefinas se polimerizan en la fase gaseosa en al menos dos zonas de polimerización en fase gaseosa independientes al tiempo que se alimenta un polímero que contiene catalizador formado en una primera zona de polimerización a una segunda zona de polimerización. Un tipo de reactor de fase gaseosa se describe en las patentes de EE.UU. N°s 5.352.749, 4.588.790 y 5.436.304.

De acuerdo con aún otro aspecto, el sistema de reactor de polimerización puede comprender un reactor de polimerización de alta presión, p. ej., puede comprender un reactor tubular o un reactor de autoclave. Los reactores tubulares pueden tener varias zonas en donde se añaden monómero reciente, iniciadores o catalizadores. El monómero se puede arrastrar en una corriente gaseosa inerte e introducir en una zona del reactor. Los iniciadores, catalizadores y/o componentes del catalizador pueden ser arrastrados en una corriente gaseosa e introducidos en otra zona del reactor. Las corrientes gaseosas pueden ser entremezcladas para la polimerización. El calor y la presión pueden emplearse de manera apropiada para obtener condiciones óptimas de reacción de polimerización.

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

El sistema de reactor de polimerización puede comprender, además, cualquier combinación de al menos un sistema de alimentación de material bruto, al menos un sistema de alimentación para el catalizador o los componentes de catalizador, y/o al menos un sistema de recuperación de polímeros. Sistemas de reactor adecuados pueden comprender, además, sistemas para la purificación de material de alimentación, almacenamiento y preparación de catalizador, extrusión, enfriamiento del reactor, recuperación de polímero, fraccionamiento, reciclaje, almacenamiento, descarga, análisis de laboratorio y control de procesos. Dependiendo de las propiedades deseadas del polímero de olefina, el hidrógeno se puede añadir al reactor de polimerización según sea necesario (p. ej., continuamente, de forma pulsada, etc.).

Las condiciones de polimerización que pueden controlarse por su eficiencia y para proporcionar las propiedades del polímero deseadas pueden incluir la temperatura, la presión y las concentraciones de diversos reaccionantes. La temperatura de polimerización puede afectar a la productividad del catalizador, al peso molecular del polímero y a la distribución del peso molecular. Una temperatura de polimerización adecuada puede ser cualquier temperatura por debajo de la temperatura de despolimerización de acuerdo con 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 puede estar dentro de un intervalo de aproximadamente 70 °C a aproximadamente 90 °C, o de aproximadamente 75 °C a aproximadamente 85 °C.

Las presiones adecuadas también variarán de acuerdo con el tipo de reactor y de polimerización. Típicamente, la presión para las polimerizaciones en fase líquida en un reactor de bucle puede ser inferior a 6895 kPa (1000 psig). La presión para la polimerización en fase gaseosa puede estar en el intervalo de 1379 kPa a 3447 kPa (200 a 500 psig). La polimerización a alta presión en reactores tubulares o de autoclave se puede realizar generalmente a aproximadamente 137895 a 517107 kPa (20.000 a 75.000 psig). Los reactores de polimerización también se pueden hacer funcionar en una región supercrítica que se produce a temperaturas y presiones generalmente más altas. El funcionamiento por encima del punto crítico de un diagrama de presión/temperatura (fase supercrítica) puede ofrecer ventajas.

EJEMPLOS

La invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos, que no deben interpretarse de ninguna manera como que imponen limitaciones al alcance de esta invención. Diversos otros aspectos, realizaciones,

modificaciones y equivalentes de los mismos que, después de leer la descripción en esta memoria, pueden sugerirse a un experto en la técnica sin apartarse del espíritu de la presente invención o del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

EJEMPLOS DE REFERENCIA 1, 2, 4 y 6 y EJEMPLOS 3 y 5

5 En los Ejemplos 1-6, se realizaron experimentos para determinar el impacto (i) de la cantidad de flúor impregnada en el óxido sólido y (ii) la temperatura pico de fluoración en el área superficial resultante del óxido sólido. Aproximadamente 10 g de un óxido sólido de sílice-alúmina (W.R. Grace 13-120, 30% de alúmina, inicialmente 380 m²/g de área de superficie y 1,3 mL/g de volumen de poros) se colocaron en un tubo de cuarzo vertical de 5 cm (2 pulgadas) de diámetro equipado con una placa de distribución de cuarzo sinterizado en la parte inferior. Luego se
10 añadió aire seco desde el fondo del tubo a través de la placa de distribución para fluidizar el óxido sólido a una velocidad de gas de 0,03 m/s (0,1 pies/s). El tubo se colocó en un horno eléctrico y la temperatura se elevó a 400 °C/h hasta 750 °C, en donde se mantuvo durante tres horas. Después, la temperatura se cambió a la temperatura pico de fluoración deseada, en donde el óxido sólido calcinado se trató con flúor mediante inyección de vapor de perfluorohexano en una cantidad para dar como resultado 0 % en peso (sin perfluorohexano), 2,5 % en peso o 5 %
15 en peso de flúor, basado en el peso total del óxido sólido. La evaporación del perfluorohexano en el aire seco y la reacción con el óxido sólido duró aproximadamente 5 min. Luego, el óxido sólido (u óxido sólido fluorado) se mantuvo a la temperatura pico de fluoración durante 1 h, se enfrió y se almacenó bajo nitrógeno seco. Las temperaturas pico de fluoración y los contenidos de flúor se resumen en la **Tabla I**.

20 La **FIG. 1** ilustra el área superficial resultante (determinada por el método BET) de cada uno de los Ejemplos 1-6, después de utilizar las temperaturas pico de fluoración y con el % en peso de F mostrado en la **Tabla I**. Todas las muestras se calcinaron primero a 750 °C, luego se sometieron a una temperatura pico de fluoración igual o inferior. En general, tal como se muestra en la **FIG. 1**, el área superficial disminuyó a medida que aumentaba la temperatura pico de fluoración. Adicionalmente, las áreas superficiales disminuyeron a medida que aumentaba el % en peso de F, pero esta disminución fue menor a las temperaturas pico de fluoración más bajas. Por ejemplo, a una carga de
25 cero F, el área superficial solo disminuyó mínimamente a medida que la temperatura pico de fluoración aumentaba de 500 °C a 750 °C. Sin embargo, la fluoración a 750 °C redujo considerablemente el área superficial a medida que la carga de F se incrementó de 0% de F a 5% de F. La aplicación de 5% de F a la temperatura pico de fluoración de 750 °C dio como resultado un área superficial de aproximadamente 260 m²/g, mientras que la aplicación de 5% de F a la temperatura pico de fluoración de 500 °C dio como resultado un área superficial de aproximadamente 292 m²/g,
30 un aumento de más del 12%. Por lo tanto, las áreas superficiales más altas se lograron inesperadamente calcinando primero a una temperatura más alta, y luego fluorando a una temperatura más baja.

Tabla I. Ejemplos 1-6

Ejemplo	% en Peso de Flúor	Temperatura Pico de Fluoración (°C)
1	0	500
2	0	750
3	2,5	500
4	2,5	750
5	5	500
6	5	750

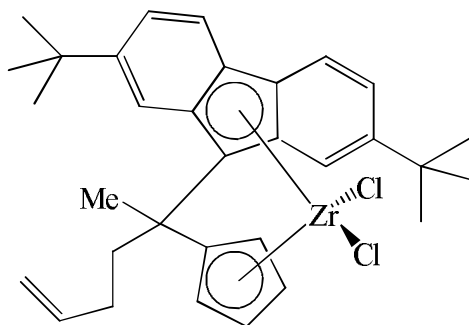
EJEMPLOS DE REFERENCIA 7-10, 12, 13 y 16 y EJEMPLOS 11, 14, 15 y 17

35 En los Ejemplos 7-17, se realizaron experimentos para determinar el impacto de diferentes temperaturas pico de calcinación, temperaturas pico de fluoración y compuestos que contienen flúor en la actividad catalítica resultante de un sistema catalítico que contiene un óxido sólido fluorado. Determinadas propiedades de los Ejemplos 7-17 se resumen en la **Tabla II**.

40 Los experimentos de polimerización se realizaron de la siguiente manera. Primero, se calcinaron muestras de 10 g de alúmina recubierta de sílice (Sasol, 28% de sílice y 72% de alúmina, inicialmente 420 m²/g de área superficial y 1,6 mL/g de volumen de poro) y se fluoraron a las temperaturas que se muestran en la **Tabla II**, utilizando

sustancialmente el mismo procedimiento que el descrito anteriormente para los Ejemplos 1-6. Se sometieron a ensayo varios compuestos diferentes que contienen flúor (FC1 - anhídrido perfluoroacético; FC2 -perfluorohexano; FC3 - Teflon; FC4 - tetrafluoroetano), cada uno vaporizando el compuesto que contiene flúor en la corriente de aire seco utilizada para fluidizar el óxido sólido durante un período de aproximadamente 5 min a la temperatura pico de fluoración (la duración total de la etapa de fluoración fue de 1 hora). En el caso de FC3, se colocó una carga de Teflon sólido en el lecho fluidizante de óxido sólido a la temperatura de fluoración, en donde se descompuso, liberando productos de descomposición que contenían flúor. En algunos casos, el gas de salida obtenido durante la etapa de fluoración se burbujeó a través de una solución de NaOH 0,1N para capturar cualquier F que no reaccionara con el óxido sólido, y esta concentración de F se determinó luego en la solución de burbujeo por cromatografía iónica.

La actividad del catalizador de polimerización se evaluó en un reactor de autoclave de acero inoxidable de 2,2 L equipado con hélice marina que gira a 400 rpm y un sistema de control de la temperatura del reactor. Después de purgar el reactor con nitrógeno seco, se añadieron al reactor aproximadamente 0,03 g del óxido sólido fluorado respectivo. Luego se añadió una solución de metaloceno en tolueno (3 mg del compuesto que se muestra a continuación), seguido de 0,5 mL de co-catalizador de triisobutilaluminio 1M.



Se cerró el reactor y se añadió 1 L de líquido de isobutano. La temperatura se aumentó a la temperatura de polimerización deseada de 95 °C, y se suministró etileno a demanda para mantener una presión constante de 2758 kPa (400 psig) durante los 30 min de duración del experimento. El reactor se ventiló y enfrió posteriormente, y el producto polimérico se secó y se pesó. La actividad base del catalizador se determinó como los gramos de PE producidos por g de óxido sólido fluorado cargado por hora (g/g/h). Dado que los experimentos se realizaron en diferentes momentos, se utilizó la referencia a una ejecución de polimerización de "control" realizada en un momento cercano a cada uno de los experimentos para normalizar las actividades del catalizador base. Por lo tanto, la actividad del catalizador de cada uno de los experimentos se convirtió en una actividad catalítica basada en el porcentaje de la actividad de la operación de control.

El óxido sólido fluorado para las operaciones de control utilizó la misma sílice-alúmina recubierta que en los Ejemplos 7-17, pero la sílice-alúmina recubierta se impregnó con una solución de alcohol de bifluoruro de amonio, dando como resultado 7 % en peso de F basado en el peso del óxido sólido. Después de la calcinación tal como se describe en los Ejemplos 1-6 en aire seco a 600 °C durante 3 horas, el control de óxido sólido fluorado se enfrió y se almacenó bajo nitrógeno seco. La actividad del catalizador de polimerización se sometió a ensayo de la misma manera que en los Ejemplos 7-17.

La **Tabla II** resume determinados aspectos de los Ejemplos 7-17. El % en peso de F se basó en el peso del óxido sólido fluorado. Para las muestras sometidas a ensayo, el % en peso de F retenido por el óxido sólido fluorado (y no presente en el gas de salida y capturado en la solución de NaOH) estaba inesperadamente entre el 99% y el 100%, lo que indica que la totalidad o virtualmente la totalidad del F del compuesto que contiene flúor impregnó el óxido sólido y no se perdió en el gas de salida. Lo más sorprendente es que las actividades catalíticas más altas (tal como el porcentaje de la actividad del control) se obtuvieron cuando el óxido sólido se calcinó inicialmente a una temperatura más alta, y luego se trató con fluoruro a una temperatura más baja. Por ejemplo, los Ejemplos 11, 14, 15 y 17 mostraron cada uno una actividad catalítica inesperadamente superior con temperaturas pico de fluoración de 100 °C a 300 °C menos que la temperatura pico de calcinación. Adicionalmente, todo el F del compuesto que contiene flúor se absorbió en el soporte de óxido sólido. La **Tabla II** también sugiere que, bajo las mismas temperaturas pico de calcinación y fluoración, el compuesto FC4 que contiene flúor dio como resultado una mayor actividad del catalizador que FC1 y FC2 (véanse los Ejemplos 7, 8 y 16).

ES 2 718 646 T3

Tabla II. Ejemplos 7-17.

Ejemplo	Compuesto con Contenido en Flúor	Temperatura Pico de Calcinación (°C)	Temperatura Pico de Fluoración (°C)	% en Peso de Flúor	% en Peso de Flúor Retenido	Actividad Catalítica (% de Control)
7*	FC1	600	600	6,7	100	89
8*	FC2	600	600	6,7	100	84
9*	FC1	600	400	6,7	99,8	89
10*	FC2	600	300	6,7	100	5
11	FC2	700	500	8,1	100	107
12*	FC1	600	150	6,7	--	1
13*	FC3	600	400	6,7	99,1	--
14	FC2	750	600	6,7	--	170
15	FC4	600	500	6,9	100	129
16*	FC4	600	600	6,9	100	118
17	FC4	800	500	10,0	100	151

* = ejemplos de referencia

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir un óxido sólido fluorado, comprendiendo el procedimiento:
- (a) calcinar un óxido sólido a una temperatura pico de calcinación para producir un óxido sólido calcinado; y
- (b) poner en contacto el óxido sólido calcinado a una temperatura pico de fluoración en un intervalo de 350°C a 650°C con un vapor que comprende un compuesto con contenido en flúor para producir el óxido sólido fluorado;
- en el que la temperatura pico de fluoración es de 100°C a 300°C menor que la temperatura pico de calcinación, y en el que el compuesto con contenido en flúor comprende (i) un fluoroalcano o fluoroalqueno de la fórmula $C_xH_yF_z$, en donde x es un número entero de 1 a 8, y y y z son números enteros, tal que $y + z = 2x + n$, y en donde n es 0, 1 o 2; (ii) benceno, tolueno o xileno, en donde al menos un átomo de hidrógeno está reemplazado por un átomo de F; o (iii) un alquil- o alqueniil-éter, en donde al menos un grupo alquilo o alqueniilo tiene un átomo de hidrógeno reemplazado por un átomo de F; o cualquier combinación de los mismos.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la temperatura pico de calcinación está en un intervalo de 500 °C a 1000 °C.
3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la temperatura pico de calcinación está en un intervalo de 600 °C a 750 °C, o la temperatura pico de fluoración está en un intervalo de 400 °C a 600 °C.
4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el compuesto con contenido en flúor comprende perfluorohexano, tetrafluoroetano o una combinación de los mismos;
- el óxido sólido fluorado comprende alúmina fluorada, sílice-alúmina fluorada, sílice-zirconia fluorada, sílice-titania fluorada, sílice-alúmina recubierta fluorada o una combinación de los mismos; o ambos.
5. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el compuesto con contenido en flúor comprende un fluoroalcano o fluoroalqueno de la fórmula $C_xH_yF_z$, en donde x es un número entero de 1 a 8, y y y z son números enteros, tal que $y + z = 2x + n$, y en donde n es 0, 1 o 2.
6. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el óxido sólido comprende sílice, alúmina, titania, zirconia, magnesia, boria, sílice-alúmina, sílice-alúmina recubierta, sílice-titania, sílice-zirconia, alúmina-boria o cualquier combinación de las mismas, preferiblemente en donde el óxido sólido fluorado comprende sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina recubierta fluorada, alúmina fluorada o una combinación de las mismas.
7. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la etapa (a) y la etapa (b) se realizan en una atmósfera oxidante o, en el que:
- el óxido sólido fluorado comprende de 5 a 12 % en peso de flúor, basado en el peso del óxido sólido fluorado; o
- el vapor comprende de 100 ppmv a 20 % en volumen de compuesto con contenido en flúor; o ambos.
8. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que
- la puesta en contacto en la etapa (b) se realiza durante un periodo de tiempo menor que aproximadamente 8 h; y
- el compuesto con contenido en flúor está presente en el vapor durante menos de aproximadamente 15 min, o en el que el óxido sólido fluorado tiene:
- un volumen de poros en un intervalo de 1,2 a 2 mL/g; y
- un área superficial en un intervalo de 275 a 700 m²/g.
9. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que en la etapa (a) el procedimiento comprende:
- calcinar un óxido sólido a una temperatura pico de calcinación en una atmósfera oxidante para producir un óxido sólido calcinado.
10. El procedimiento de la reivindicación 9, en el que:
- la temperatura pico de calcinación está en un intervalo de 550 °C a 900 °C;
- la temperatura pico de fluoración está en un intervalo de 350 °C a 650 °C; y

la temperatura pico de fluoración es de 100 °C a 300 °C menor que la temperatura pico de calcinación.

11. El procedimiento de la reivindicación 9, en el que:

el compuesto con contenido en flúor comprende perfluorohexano, tetrafluoroetano o una combinación de los mismos; y

5 el óxido sólido fluorado comprende sílice-alúmina fluorada, sílice-alúmina recubierta fluorada, alúmina fluorada o una combinación de las mismas.

12. Un óxido sólido fluorado, producido mediante el procedimiento de la reivindicación 1, en donde el óxido sólido fluorado tiene:

un volumen de poros en un intervalo de 1,2 a 2 mL/g; y

10 un área superficial en un intervalo de 275 a 700 m²/g.

13. Una composición catalítica que comprende un compuesto de metal de transición y el óxido sólido fluorado de la reivindicación 12.

14. Un procedimiento de polimerización, que comprende poner en contacto la composición catalítica de la reivindicación 13 con un monómero de olefina y, opcionalmente, un co-monómero de olefina bajo condiciones de
15 polimerización para producir un polímero de olefina.

