

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 803 051**

51 Int. Cl.:

C08F 10/02 (2006.01)

C08F 4/24 (2006.01)

C08F 4/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.04.2016** **PCT/US2016/029327**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.11.2016** **WO16176189**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.04.2016** **E 16728426 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.04.2020** **EP 3288985**

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

30 Prioridad:

29.04.2015 US 201514699533

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

22.01.2021

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**PRAETORIUS, JEREMY M.;
SCHWERDTFEGER, ERIC D;
MCDANIEL, MAX P;
CYMBALUK, TED H.;
BOXELL, CONNER D;
CLEAR, KATHY S y
SOLENBERGER, ALAN L**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 803 051 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Métodos para preparar un catalizador

5 Campo técnico

La presente descripción se refiere a composiciones de catalizadores. Más específicamente, la presente descripción se refiere a métodos para preparar composiciones de catalizadores de polimerización de olefinas.

10 Antecedentes

Las mejoras en los métodos para preparar catalizadores de polimerización de olefinas pueden reducir los costos asociados con la producción de catalizadores y mejorar la economía del proceso. Por ejemplo, durante la producción del catalizador, pueden emitirse materiales tales como los compuestos orgánicos volátiles altamente reactivos (HRVOC). Los HRVOC desempeñan un papel en la formación de ozono en las áreas de saturación por ozono, es decir, áreas que no cumplen con los estándares de calidad del aire de la Agencia de Protección Ambiental para el ozono a nivel del suelo. En consecuencia, los procesos que dan como resultado la producción de los HRVOC puede estar sujetos al cumplimiento de varias regulaciones estatales y federales con respecto a la emisión de HRVOC, tal como el programa de limitar y gestionar las emisiones de HRVOC (HECT). Por lo tanto, existe una necesidad continua de desarrollar procesos mejorados para la producción de catalizadores que den como resultado una disminución de las emisiones de HRVOC.

Resumen

25 Un método que comprende a) calcinar un soporte de sílice a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 100 °C a aproximadamente 500 °C para formar un soporte de sílice precalcinado; b) poner en contacto el soporte de sílice precalcinado con un alcóxido de titanio para formar un soporte titanizado; c) posterior a b), poner en contacto el soporte titanizado con un poliol para formar un soporte titanizado asociado a poliol (PATS); d) poner en contacto el PATS con un compuesto que contiene cromo para formar un precursor de catalizador de polimerización; e) secar el precursor de catalizador de polimerización para formar un precursor de catalizador de polimerización seco; y f) calcinar el precursor de catalizador de polimerización seco para producir un catalizador de polimerización, en donde se emite menos de aproximadamente 0,1 % en peso de un compuesto orgánico volátil altamente reactivo (HRVOC) durante la calcinación del precursor de catalizador de polimerización seco.

35 Un método que comprende a) calcinar un soporte de sílice a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 100 °C a aproximadamente 500 °C para formar un soporte de sílice precalcinado; b) poner en contacto el soporte de sílice precalcinado con un alcóxido de titanio para formar un soporte titanizado; c) posterior a b), poner en contacto el soporte titanizado con un poliol para formar un soporte titanizado asociado a poliol (PATS); d) poner en contacto el PATS con un compuesto que contiene cromo para formar un precursor de catalizador de polimerización; e) secar el precursor de catalizador de polimerización para formar un precursor de catalizador de polimerización seco; y f) calcinar el precursor de catalizador de polimerización seco para producir un catalizador de polimerización, en donde se emite menos de aproximadamente 0,1 % en peso de un compuesto orgánico volátil altamente reactivo (HRVOC) durante la calcinación del precursor de catalizador de polimerización seco.

45 Un método que comprende a) calcinar un soporte de sílice a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 100 °C a aproximadamente 500 °C para formar un soporte de sílice precalcinado; b) poner en contacto el soporte de sílice precalcinado con un compuesto que contiene cromo para formar un soporte de Cr/sílice; c) poner en contacto el soporte de Cr/sílice con un alcóxido de titanio para formar un soporte titanizado; d) posterior a c), poner en contacto el soporte titanizado con un poliol para formar un precursor de catalizador de polimerización; e) secar el precursor de catalizador de polimerización para formar un precursor de catalizador de polimerización seco; y f) calcinar el precursor de catalizador de polimerización seco para producir un catalizador de polimerización, en donde se emite menos de aproximadamente 0,1 % en peso de un compuesto orgánico volátil altamente reactivo (HRVOC) durante la calcinación del precursor de catalizador de polimerización seco.

55 Un método que comprende a) calcinar un soporte de sílice a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 100 °C a aproximadamente 500 °C para formar un soporte de sílice precalcinado; b) poner en contacto el soporte de sílice precalcinado con un alcóxido de titanio para formar un soporte titanizado; c) poner en contacto el soporte titanizado con un compuesto que contiene cromo para formar un soporte de Cr/Ti; d) posterior a c), poner en contacto el soporte de Cr/Ti con un poliol para formar un precursor de catalizador de polimerización; e) secar el precursor de catalizador de polimerización para formar un precursor de catalizador de polimerización seco; y f) calcinar el precursor de catalizador de polimerización seco para producir un catalizador de polimerización, en donde se emite menos de aproximadamente 0,1 % en peso de un compuesto orgánico volátil altamente reactivo (HRVOC) durante la calcinación del precursor de catalizador de polimerización seco.

65 Un método que comprende a) calcinar un soporte de Cr/sílice a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 100 °C a aproximadamente 500 °C para formar un soporte precalcinado; b) poner en contacto el soporte precalcinado

con un alcóxido de titanio para formar un soporte titanizado; c) posterior a b), poner en contacto el soporte titanizado con un poliol para formar un soporte titanizado asociado a poliol (PATS); d) secar el PATS para formar un precursor de catalizador de polimerización seco; y e) calcinar el precursor de catalizador de polimerización seco para producir un catalizador de polimerización, en donde se emite menos de aproximadamente 0,1 % en peso de un compuesto orgánico volátil altamente reactivo (HRVOC) durante la calcinación del precursor de catalizador de polimerización seco.

Breve descripción de los dibujos

Las Figuras 1-5 son espectros termogravimétricos/de masa para las muestras del Ejemplo 2.

Descripción detallada

En la presente descripción se describen métodos para la preparación de un catalizador de polimerización. En una modalidad, el método comprende poner en contacto un material de soporte de sílice y un compuesto que contiene titanio para formar un soporte titanizado, y posteriormente a esto poner en contacto el soporte titanizado con un poliol para formar un soporte titanizado asociado a poliol (PATS). Puede añadirse cromo al soporte (por ejemplo, PATS) en cualquier momento adecuado durante el método mediante el contacto del soporte con un compuesto que contiene cromo, produciendo así un precursor de catalizador de polimerización. El precursor de catalizador de polimerización puede tratarse térmicamente y durante el tratamiento térmico la cantidad de HRVOC emitidos puede ser menor que la cantidad emitida durante el tratamiento térmico de un material similar formado en ausencia de un poliol. Las metodologías descritas en la presente descripción dan como resultado un catalizador cuya preparación tiene una emisión reducida de los HRVOC y se denominan en la presente descripción catalizadores de emisiones reducidas (REC). Las modalidades de varias secuencias de métodos específicos de poner en contacto los componentes del catalizador para producir el PATS y/o los REC se describen con más detalle en la presente descripción.

En una modalidad, un material de soporte de sílice (por ejemplo, soporte de sílice) adecuado para uso en la presente descripción puede tener un área superficial y un volumen efectivo de poro para proporcionar la producción de un catalizador activo (por ejemplo, un REC). En una modalidad, el material de soporte de sílice posee un área superficial en el intervalo de aproximadamente 10 m²/gramo a aproximadamente 1000 m²/gramo, alternativamente de aproximadamente 100 m²/gramo a aproximadamente 700 m²/gramo, alternativamente de aproximadamente 200 m²/gramo a aproximadamente 600 m²/gramo, o alternativamente, de aproximadamente 250 m²/gramo a aproximadamente 550 m²/gramo. El material de soporte de sílice puede caracterizarse, además, por un volumen de más de aproximadamente 0,5 cm³/gramo, alternativamente de más de aproximadamente 0,9 cm³/gramo, alternativamente de más de aproximadamente 1,1 cm³/gramo, o alternativamente de más de aproximadamente 1,5 cm³/gramo. En una modalidad, el material de soporte de sílice se caracteriza por un volumen de poro que varía de aproximadamente 0,5 cm³/gramo a aproximadamente 1,5 cm³/gramo. El material de soporte de sílice puede caracterizarse, además, por un tamaño de partícula promedio de aproximadamente 10 micrómetros a aproximadamente 500 micrómetros, alternativamente de aproximadamente 25 micrómetros a aproximadamente 300 micrómetros, o alternativamente de aproximadamente 40 micrómetros a aproximadamente 150 micrómetros. En general, el tamaño de poro promedio del material de soporte de sílice varía de aproximadamente 10 Angstroms a aproximadamente 1000 Angstroms. En una modalidad, el tamaño de poro promedio del material de soporte de sílice está en el intervalo de aproximadamente 50 Angstroms a aproximadamente 500 Angstroms, mientras que en otra modalidad más, el tamaño de poro promedio varía de aproximadamente 75 Angstroms a aproximadamente 350 Angstroms.

El material de soporte de sílice puede contener más de aproximadamente 50 por ciento (%) de sílice, alternativamente más de aproximadamente 80 % de sílice, alternativamente más de aproximadamente 90 % de sílice en peso del material de soporte de sílice. El material de soporte de sílice puede prepararse mediante el uso de cualquier método adecuado, por ejemplo, el material de soporte de sílice puede prepararse mediante síntesis hidrolizando tetraclorosilano (SiCl₄) con agua o poniendo en contacto silicato de sodio con un ácido mineral. Un ejemplo de material de soporte de sílice adecuado para su uso en esta descripción incluye sin limitación ES70, que es un material de soporte de sílice con un área superficial de 300 m²/g, y un volumen de poro de 1,6 cc/g que está disponible comercialmente de PQ Corporation. El material de soporte de sílice puede incluir componentes adicionales que no afecten adversamente al REC, tal como zirconia, alúmina, toria, magnesita, fluoruro, sulfato, fosfato o mezclas de los mismos.

El material de soporte de sílice puede estar presente en el REC en una cantidad de aproximadamente 50 por ciento en peso (% en peso) a aproximadamente 99 % en peso, o alternativamente de aproximadamente 80 % en peso a aproximadamente 99 % en peso. En la presente descripción, el porcentaje de soporte se refiere al porcentaje en peso final del soporte asociado con el catalizador por el peso total del catalizador después de todas las etapas de procesamiento.

En una modalidad, el compuesto que contiene titanio comprende un compuesto que contiene titanio tetravalente (Ti⁴⁺). El compuesto que contiene Ti⁴⁺ puede ser cualquier compuesto que comprenda titanio tetravalente, alternativamente, el compuesto que contiene Ti⁴⁺ puede ser cualquier compuesto que sea soluble en una solución acuosa y sea capaz

de liberar una especie de Ti^{4+} en solución. En una modalidad, el compuesto que contiene titanio es un organotitanio que contiene al menos un alcóxido. Alternativamente, el compuesto que contiene titanio comprende un tetraalcóxido de titanio. En una modalidad, el alcóxido de titanio es isopropóxido de titanio $Ti(OiPr)_4$, etóxido de titanio $Ti(OEt)_4$, n-propóxido de titanio $Ti(nOPr)_4$, butóxido de titanio $Ti(Obu)_4$, 2-etilhexóxido de titanio o combinaciones de los mismos.

La cantidad de titanio presente en el REC puede variar de aproximadamente 0,1 % en peso a aproximadamente 10 % en peso de titanio en peso del REC, alternativamente de aproximadamente 0,5 % en peso a aproximadamente 5 % en peso de titanio, alternativamente de aproximadamente 0,1 % en peso a aproximadamente 4 % en peso, o alternativamente de aproximadamente 2 % en peso a aproximadamente 4 % en peso. En la presente descripción, el porcentaje de titanio se refiere al porcentaje en peso final de titanio asociado con la composición de catalizador por el peso total de la composición de catalizador después de todas las etapas de procesamiento.

En diversas modalidades, el material de soporte de sílice y el compuesto que contiene titanio se ponen en contacto previamente en ausencia de un alcohol polihídrico (por ejemplo, un polialcohol o poliol) para formar un soporte titanizado, y el poliol se pone en contacto posteriormente con el soporte titanizado. En algunas modalidades, el poliol puede comprender cualquier hidrocarburo que tenga al menos 2 grupos alcohol (o alternativamente llamados grupos hidroxil); alternativamente, al menos 3 grupos alcohol; o alternativamente, al menos 4 grupos alcohol. En una modalidad, el poliol es un hidrocarburo alifático que comprende al menos dos grupos alcohol. En algunas modalidades, el poliol es un glicol, un azúcar, un azúcar reducido, un oligómero de un glicol o combinaciones de los mismos.

En un aspecto, el poliol puede ser un poliol alifático tal como etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, tripropilenglicol, polietilenglicoles con un peso molecular de 106 a 8500, polietilenglicoles con un peso molecular de 400 a 2000, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, neopentilglicol, 1,2-hexanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,2-octanodiol, 1,8-octanodiol, 1,2-decanodiol, 1,10-decanodiol, glicerol, 2,2-dimetilolpropano, trimetiloletano, trimetilolpropano, pentaeritritol, dipentaeritritol, sorbitol, 1,2,4-butanotriol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol o combinaciones de los mismos.

En un aspecto, el poliol puede ser un poliol alifático cíclico tal como 1,2-ciclopentanodiol, 1,3-ciclopentanodiol, 1,2-ciclohexanodiol, 1,3-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, 1,2-ciclohexanodimetanol, 1,4-ciclohexanodimetanol, bis(4-hidroxiciclohexil)metano, 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano o cualquier combinación de los mismos.

En un aspecto, el poliol puede ser un aralquil poliol tal como 1-fenil-1,2-etanodiol, 1,2-bencenodimetanol, 1,3-bencenodimetanol, 1,4-bencenodimetanol o mezclas de los mismos. En un aspecto, el poliol puede ser un poliol aromático tal como 1,2-bencenodiol (pirocatecol), 1,3-bencenodiol (resorcinol), 1,4-bencenodiol, metil catecol, metil resorcinol, 1,2,4-bencenotriol, 2-hidroxibencilalcohol, 3-hidroxibencilalcohol, 4-hidroxibencilalcohol, 3,5-dihidroxibencilalcohol, 2-(2-hidroxifenil)etanol, 2-(3-hidroxifenil)etanol, 2-(4-hidroxifenil)etanol, 2-fenil-1,2-propanodiol o mezclas de los mismos.

En una modalidad, el poliol es un alcohol de azúcar que se refiere a las formas hidrogenadas de las aldosas o cetosas de un azúcar. Por ejemplo, el glucitol, también conocido como sorbitol, tiene la misma estructura lineal que la forma de cadena de glucosa, pero el grupo aldehído (-CHO) se reemplaza con un grupo -CH₂OH. Otros alcoholes de azúcar comunes incluyen los monosacáridos eritritol y xilitol y los disacáridos lactitol y maltitol.

En general, los alcoholes de azúcar pueden caracterizarse por la fórmula general $HO-CH_2-(CH-OH)_n-CH_2-OH$, en donde n es típicamente de 1 a 22. Por ejemplo, cuando n = 2, el alcohol de azúcar puede ser eritritol, treitol, etc. Por ejemplo, cuando n = 3, el alcohol de azúcar puede ser arabitol, xilitol, ribitol, etc. Por ejemplo, cuando n = 4, el alcohol de azúcar puede ser manitol, sorbitol, etc. Los alcoholes de azúcar más comunes tienen 5 o 6 átomos de carbono en su estructura; en donde n es 3 o 4, respectivamente. En una modalidad, el alcohol de azúcar comprende manitol, sorbitol, arabitol, treitol, xilitol, ribitol, galactitol, fruitol, iditol, inositol, volemitol, isomalt, malitol, lactitol o combinaciones de los mismos.

En una modalidad, el poliol comprende etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, tripropilenglicol, polietilenglicoles con un peso molecular de 106 a 1000, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, neopentilglicol, 1,2-hexanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,2-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, 1,2-octanodiol, 1,8-octanodiol, 1,2-decanodiol, 1,10-decanodiol, glicerol, 2,2-dimetilolpropano, trimetiloletano, trimetilolpropano, pentaeritritol, dipentaeritritol, sorbitol, 1,2,4-butanodiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, 1-fenil-1,2-etanodiol, 1,2-bencenodiol (pirocatecol), 1,3-bencenodiol (resorcinol), 1,4-bencenodiol, metil catecol, metil resorcinol, 1,2,4-bencenotriol, 2-hidroxibencilalcohol, 3-hidroxibencilalcohol, 4-hidroxibencilalcohol, 3,5-dihidroxibencilalcohol, 1,2-bencenodimetanol, 1,3-bencenodimetanol, 1,4-bencenodimetanol, 2-(2-hidroxifenil)etanol, 2-(3-hidroxifenil)etanol, 2-(4-hidroxifenil)etanol, 2-fenil-1,2-propanodiol, bisfenol A (2,2-di(4-hidroxifenil)propano), bisfenol F (bis(4-hidroxifenil)metano), bisfenol S (4,4'-dihidroxidifenilsulfona), bisfenol Z (4,4'-ciclohexilidenobisfenol), bis(2-hidroxifenil)metano o combinaciones de los mismos. En una modalidad, el poliol se selecciona del grupo que consiste en etilenglicol, glicerol, propilenglicol, butanoglicol, ácido láctico o combinaciones de los mismos.

En una modalidad, el poliol está presente en una cantidad suficiente para proporcionar de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10 equivalentes molares de poliol por mol de titanio, alternativamente de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 5, alternativamente de aproximadamente 1 a aproximadamente 4, o alternativamente de

aproximadamente 2 a aproximadamente 4.

En diversas modalidades, puede añadirse cromo al soporte (para producir un REC que comprende cromo) mediante el contacto del material de soporte de sílice con uno o más compuestos que contienen cromo. El compuesto que contiene cromo puede ser un compuesto soluble en agua o un compuesto soluble en hidrocarburos. Los ejemplos de compuestos de cromo solubles en agua incluyen trióxido de cromo, acetato de cromo, nitrato de cromo o combinaciones de los mismos. Los ejemplos de compuestos de cromo solubles en hidrocarburos incluyen cromato de butilo terciario, un compuesto de diareno cromo (0), bisciclopentadienil cromo (II), acetilacetato de cromo (III) o combinaciones de los mismos. En una modalidad, el compuesto que contiene cromo puede ser un compuesto de cromo (II), un compuesto de cromo (III) o combinaciones de los mismos. Los compuestos de cromo (III) adecuados incluyen, pero no se limitan a, carboxilatos de cromo, naftenatos de cromo, haluros de cromo, sulfato de cromo, nitrato de cromo, dionatos de cromo o combinaciones de los mismos. Los compuestos específicos de cromo (III) incluyen, pero no se limitan a, sulfato de cromo (III), cloruro de cromo (III), nitrato de cromo (III), bromuro crómico, acetilacetato de cromo (III), acetato de cromo (III). Los compuestos de cromo (II) adecuados incluyen, pero no se limitan a, cloruro de cromo, bromuro de cromo, yoduro de cromo, sulfato de cromo (II), acetato de cromo (II) o combinaciones de los mismos.

La cantidad de cromo presente en el catalizador puede variar de aproximadamente 0,1 % en peso a aproximadamente 10 % en peso por peso del REC, alternativamente de aproximadamente 0,25 % en peso a aproximadamente 3 % en peso, o alternativamente de aproximadamente 0,5 % en peso a aproximadamente 1,5 % en peso. En la presente descripción, el porcentaje de cromo se refiere al porcentaje final de cromo asociado con el material de soporte por el peso total del material después de todas las etapas de procesamiento.

En una modalidad, un método para preparar un REC del tipo descrito en la presente descripción comprende poner en contacto un material de soporte de sílice con un compuesto que contiene titanio para formar un soporte titanizado antes del contacto del soporte titanizado con un poliol. El cromo puede añadirse en cualquier momento o etapa adecuada del método poniendo en contacto el soporte con un compuesto que contiene cromo. El material de soporte de sílice puede usarse como se preparó o como se obtuvo de fuentes comerciales. Alternativamente, el material de soporte de sílice puede calcinarse antes de su utilización en la preparación de un REC (por ejemplo, antes del contacto con cualquiera de los otros componentes de catalizador tales como alcóxido de titanio, poliol y/o compuesto que contiene cromo). Por ejemplo, el material de soporte de sílice puede calcinarse a una temperatura de aproximadamente 100 °C a aproximadamente 500 °C, alternativamente de aproximadamente 125 °C a aproximadamente 300 °C, o alternativamente de aproximadamente 150 °C a aproximadamente 200 °C durante un período de tiempo de aproximadamente 30 minutos a aproximadamente 24 horas, alternativamente de aproximadamente 1 hora a aproximadamente 12 horas, o alternativamente de aproximadamente 1 hora a aproximadamente 8 horas para producir un material de soporte de sílice precalcinado. De aquí en adelante, la descripción se referirá al uso de un material de soporte de sílice precalcinado, aunque debe entenderse que el material de soporte de sílice puede o no haberse sometido a un procedimiento de precalcinación del tipo descrito en la presente descripción.

En una modalidad, el material de soporte de sílice precalcinado se pone en contacto con un compuesto que contiene titanio, ambos del tipo descrito en la presente descripción, para producir un soporte de sílice titanizado. El contacto puede llevarse a cabo mediante el uso de cualquier método adecuado, por ejemplo, mediante intercambio iónico, humedad incipiente, relleno de poros, impregnación acuosa, impregnación con solvente orgánico, recubrimiento por fusión, cogelificación y similares. El material de soporte de sílice titanizado puede ponerse en contacto posteriormente con un poliol (por ejemplo, etilenglicol) para producir un soporte de sílice titanizado asociado a poliol (PATS). El contacto del material de soporte de sílice titanizado y el poliol puede llevarse a cabo en presencia de cualquier solvente adecuado. Por ejemplo, el solvente puede ser un solvente orgánico anhidro. En una modalidad, el solvente comprende alcoholes, cetonas, hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos aromáticos, halocarburos, éteres, acetonitrilo, ésteres o combinaciones de los mismos. Alternativamente, el solvente comprende alcoholes, cetonas, ésteres o combinaciones de los mismos.

Los hidrocarburos alifáticos que pueden ser útiles como solvente incluyen hidrocarburos alifáticos de C₃ a C₂₀; alternativamente, hidrocarburos alifáticos de C₄ a C₁₅; o alternativamente, hidrocarburos alifáticos de C₅ a C₁₀. Los hidrocarburos alifáticos pueden ser cíclicos o acíclicos y/o pueden ser lineales o ramificados, a menos que se especifique de otra manera. Ejemplos no limitantes de solventes de hidrocarburos alifáticos acíclicos adecuados que pueden utilizarse individualmente o en cualquier combinación incluyen propano, isobutano, n-butano, butano (n-butano o una mezcla de hidrocarburos alifáticos acíclicos C₄ lineales y ramificados), pentano (n-pentano o una mezcla de hidrocarburos alifáticos acíclicos C₅ lineales y ramificados), hexano (n-hexano o una mezcla de hidrocarburos alifáticos acíclicos C₆ lineales y ramificados), heptano (n-heptano o una mezcla de hidrocarburos alifáticos acíclicos C₇ lineales y ramificados), octano (n-octano o una mezcla de hidrocarburos alifáticos acíclicos C₈ lineales y ramificados) y combinaciones de los mismos. Los hidrocarburos aromáticos que pueden ser útiles como solventes incluyen hidrocarburos aromáticos C₆ a C₂₀; o, alternativamente, hidrocarburos aromáticos C₆ a C₁₀. Ejemplos no limitantes de hidrocarburos aromáticos adecuados que pueden utilizarse individualmente o en cualquier combinación en la presente descripción incluyen benceno, tolueno, xileno (incluido orto-xileno, meta-xileno, para-xileno o mezclas de los mismos) y etilbenceno, o combinaciones de los mismos.

Los hidrocarburos alifáticos halogenados que pueden ser útiles como solvente incluyen hidrocarburos alifáticos halogenados C₁ a C₁₅; alternatively, hidrocarburos alifáticos halogenados C₁ a C₁₀; o, alternatively, hidrocarburos alifáticos halogenados C₁ a C₅. Los hidrocarburos alifáticos halogenados pueden ser cíclicos o acíclicos y/o pueden ser lineales o ramificados, a menos que se especifique de otra manera. Ejemplos no limitantes de hidrocarburos alifáticos halogenados adecuados que pueden utilizarse incluyen cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, dicloroetano, tricloroetano y combinaciones de los mismos; alternatively, cloruro de metileno, cloroformo, dicloroetano, tricloroetano y combinaciones de los mismos. Los hidrocarburos aromáticos halogenados que pueden ser útiles como solventes incluyen hidrocarburos aromáticos halogenados C₆ a C₂₀; o, alternatively, hidrocarburos aromáticos halogenados C₆ a C₁₀. Ejemplos no limitantes de hidrocarburos aromáticos halogenados adecuados incluyen clorobenceno, diclorobenceno y combinaciones de los mismos.

Los ésteres, cetonas, o alcoholes que pueden ser útiles como solventes incluyen ésteres, cetonas, o alcoholes de C₁ a C₂₀; alternatively, ésteres, cetonas, aldehídos, o alcoholes de C₁ a C₁₀; o, alternatively, ésteres, cetonas, aldehídos, o alcoholes de C₁ a C₅. Los ejemplos no limitantes de ésteres adecuados que pueden utilizarse como solventes incluyen acetato de etilo, acetato de propilo, acetato de butilo, isobutirato de isobutilo, lactato de metilo, lactato de etilo y combinaciones de los mismos. Los ejemplos no limitantes de cetonas adecuadas que pueden utilizarse como solventes incluyen acetona, etil metil cetona, metil isobutil cetona y combinaciones de las mismas. Los ejemplos no limitantes de alcoholes adecuados que se pueden utilizar como solventes incluyen metanol, etanol, propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, pentanol, hexanol, heptanol, octanol, alcohol bencílico, fenol, ciclohexanol y similares, o combinaciones de los mismos. En una modalidad, el solvente comprende metanol, etanol, isopropanol, propanol, butanol, acetona, metiletilcetona, acetato de etilo, heptano o combinaciones de los mismos.

En una modalidad, el método comprende además secar el PATS. Por ejemplo, el PATS puede secarse a una temperatura de aproximadamente 40 °C a aproximadamente 300 °C, alternatively de aproximadamente 80 °C a aproximadamente 200 °C, o alternatively de aproximadamente 100 °C a aproximadamente 200 °C durante un período de tiempo de aproximadamente 30 minutos a aproximadamente 24 horas, o alternatively de aproximadamente 1 hora a aproximadamente 12 horas para formar un PATS seco. En una modalidad, el PATS seco se pone en contacto posteriormente con el compuesto que contiene cromo para formar un PATS que contiene cromo. El contacto del PATS seco con el compuesto que contiene cromo puede llevarse a cabo mediante el uso de cualquier metodología adecuada, tal como impregnación de humedad incipiente, por ejemplo. En una modalidad, el PATS que contiene cromo (por ejemplo, precursor de catalizador) se activa para formar el REC. En modalidades alternativas, el cromo puede añadirse al soporte (y al catalizador resultante, por ejemplo, catalizador de polimerización) en cualquier momento adecuado en el proceso general de producción de catalizador. Por ejemplo, en modalidades alternativas, el cromo puede añadirse poniendo en contacto al menos uno de un soporte de sílice, un soporte de sílice precalcinado, un soporte titanizado, un PATS o combinaciones de los mismos con un compuesto que contiene cromo.

En algunas modalidades, un método para formar un REC comprende poner en contacto un material de soporte de sílice precalcinado con un compuesto que contiene cromo para formar un material de soporte de sílice que contiene cromo. El material de soporte de sílice que contiene cromo resultante puede ponerse en contacto después con un compuesto que contiene titanio para formar un material de Cr/Ti /Si. El material de Cr/Ti /Si puede secarse para formar un material de Cr/Ti /Si seco en condiciones similares a las descritas en la presente descripción para secar un PATS. El material de Cr/Ti /Si seco puede ponerse en contacto con un poliol en presencia de un solvente para formar un PATS que contiene cromo (por ejemplo, un precursor del catalizador) que puede activarse posteriormente para formar un REC.

En una modalidad, una metodología para la formación de un REC comprende el contacto del compuesto que contiene titanio y el material de soporte de sílice antes de la adición de un poliol.

En una modalidad, el PATS que contiene cromo se trata térmicamente (por ejemplo, se calcina) para formar un REC. El tratamiento térmico del PATS que contiene cromo puede llevarse a cabo mediante el uso de cualquier método adecuado, por ejemplo, la fluidización. Sin querer limitarse por la teoría, el tratamiento térmico del soporte que contiene cromo puede dar como resultado un aumento en la cantidad de cromo hexavalente presente en el catalizador. En una modalidad, el tratamiento térmico del PATS que contiene cromo se lleva a cabo en cualquier atmósfera adecuada, tal como aire, oxígeno, gases inertes (por ejemplo, Ar) o monóxido de carbono calentando a una temperatura de aproximadamente 400 °C a aproximadamente 1000 °C, alternatively de aproximadamente 500 °C a aproximadamente 900 °C, alternatively de aproximadamente 550 °C a aproximadamente 850 °C, o alternatively de aproximadamente 550 °C a aproximadamente 750 °C. El tratamiento térmico puede llevarse a cabo durante un período de tiempo que varía de aproximadamente 30 minutos a aproximadamente 24 horas, alternatively de aproximadamente 1 hora a aproximadamente 12 horas, o alternatively de aproximadamente 4 horas a aproximadamente 8 horas.

En una modalidad, una o más de las etapas descritas anteriormente en la presente descripción para la preparación de un REC pueden llevarse a cabo en un reactor o sistema de reactor. En una modalidad alternativa, una o más de las etapas descritas anteriormente en la presente descripción para la preparación de un REC pueden llevarse a cabo fuera de un reactor o sistema de reactor. En tales modalidades, uno o más parámetros de preparación (por ejemplo,

tratamiento térmico del PAT que contiene cromo) pueden ajustarse para facilitar la formación del REC. El material resultante es un REC que puede funcionar como un catalizador de polimerización cuando se emplea en una reacción/sistema de polimerización.

5 Los catalizadores de la presente descripción (es decir, los REC) son adecuados para su uso en cualquier método de polimerización de olefinas, mediante el uso de diversos tipos de reactores de polimerización. En una modalidad, un polímero de la presente descripción se produce mediante cualquier método de polimerización de olefinas, utilizando diversos tipos de reactores de polimerización. Como se usa en la presente descripción, "reactor de polimerización" incluye cualquier reactor de polimerización capaz de polimerizar monómeros de olefina para producir homopolímeros y/o copolímeros. Los homopolímeros y/o copolímeros producidos en el reactor se pueden denominar resina y/o polímeros. Los diversos tipos de reactores incluyen, pero no se limitan a aquellos que pueden denominarse como discontinuos, en suspensión, en fase de gas, en disolución, de alta presión, tubulares, de autoclave, u otro reactor y/o reactores. Los reactores en fase de gas pueden comprender reactores de lecho fluidificado o reactores horizontales en etapas. Los reactores de suspensión de sólidos pueden comprender bucles verticales y/o horizontales. Los reactores de alta presión pueden comprender reactores de autoclave y/o tubulares. Los tipos de reactores pueden incluir procesos discontinuos y/o continuos. Los procesos continuos pueden usar la descarga o transferencia intermitente y/o continua del producto. Los procesos también pueden incluir el reciclaje directo parcial o total de monómero no reaccionado, comonómero no reaccionado, catalizador y/o cocatalizadores, diluyentes, y/u otros materiales del proceso de polimerización.

20 Los sistemas de reactores de polimerización de la presente descripción pueden comprender un tipo de reactor en un sistema o reactores múltiples del mismo tipo o diferente. La producción de polímeros en reactores múltiples puede incluir varias etapas en al menos dos reactores de polimerización separados interconectados por un dispositivo de transferencia que hace posible transferir los polímeros que resultan del primer reactor de polimerización al segundo reactor. Alternativamente, la polimerización en reactores múltiples puede incluir la transferencia, ya sea manual o automática, de polímero de un reactor a un reactor posterior o reactores para la polimerización adicional. Alternativamente, la polimerización en varias etapas o en varios pasos puede tener lugar en un solo reactor, en donde las condiciones se cambian de manera que tenga lugar una reacción de polimerización diferente.

30 Las condiciones de polimerización deseadas en uno de los reactores pueden iguales o diferentes a las condiciones operativas de cualquier otro reactor implicado en el proceso general de producción del polímero de la presente descripción. Los sistemas de reactores múltiples pueden incluir cualquier combinación incluyendo, pero no limitado a, reactores múltiples de bucle, reactores en fase gas múltiples, una combinación de reactores en bucle y gas, reactores de alta presión múltiples o una combinación de reactores de alta presión con reactores en bucle y/o gas. Los reactores múltiples pueden operar en serie o en paralelo. En una modalidad, puede emplearse cualquier disposición y/o cualquier combinación de reactores para producir el polímero de la presente descripción.

Según un aspecto de la modalidad, el sistema de reactores de polimerización puede comprender al menos un reactor de suspensión en bucle. Tales reactores son comunes, pueden comprender bucles verticales u horizontales. El monómero, diluyente, sistema catalítico y, opcionalmente, cualquier comonómero se pueden alimentar continuamente en un reactor de suspensión de bucle, donde se produce la polimerización. Generalmente, los procesos continuos pueden comprender la introducción continua de un monómero, un catalizador y/o un diluyente en un reactor de polimerización y la retirada continua de este reactor de una suspensión que comprende partículas poliméricas y el diluyente. El efluente del reactor se puede vaporizar súbitamente para eliminar los líquidos que comprenden el diluyente, monómero y/o comonómero. Se pueden usar varias tecnologías para esta etapa de separación que incluye, pero no limita a, vaporización súbita que puede incluir cualquier combinación de adición de calor y reducción de la presión; separación por acción ciclónica bien en un ciclón o hidrociclón; o separación por centrifugación.

50 Los procesos típicos de polimerización en suspensión (también conocidos como procesos en forma de partículas) se describen en las patentes de EE.UU. Nos. 3,248,179; 4,501,885; 5,565,175; 5,575,979; 6,239,235; 6,262,191 y 6,833,415, por ejemplo; cada una de las cuales se incorpora aquí como referencia en su totalidad.

Los diluyentes adecuados usados en la polimerización en suspensión incluyen, pero no se limitan a, el monómero que se polimeriza e hidrocarburos que son líquidos bajo condiciones de reacción. Los ejemplos de diluyentes adecuados incluyen, pero no están limitados a, hidrocarburos tales como propano, ciclohexano, isobutano, n-butano, n-pentano, isopentano, neopentano, y n-hexano. Algunas reacciones de polimerización en bucle pueden ocurrir en condiciones a granel en las que no se usa diluyente. Un ejemplo es la polimerización de monómero de propileno como se describe en la Patente de EE.UU. No. 5,455,314, que se incorpora por referencia en la presente memoria en su totalidad.

60 Según otro aspecto más de la modalidad, el reactor de polimerización puede comprender al menos un reactor en fase gas. Dichos sistemas pueden emplear una corriente de reciclado continua que contiene uno o más monómeros ciclados continuamente a través de un lecho fluidizado en presencia del catalizador bajo condiciones de polimerización. Una corriente de reciclado se puede tomar del lecho fluidizado y reciclarse de nuevo en el reactor. Simultáneamente, el producto polimérico se puede extraer del reactor y se puede añadir monómero nuevo o fresco para reemplazar el monómero polimerizado. Tales reactores en fase gaseosa pueden comprender un proceso para la polimerización de olefinas en fase gaseosa en múltiples etapas, en el que las olefinas se polimerizan en la fase

gaseosa en al menos dos zonas de polimerización en fase gaseosa independientes mientras se alimenta un polímero que contiene catalizador formado en una primera zona de polimerización a una segunda zona de polimerización. Un tipo de reactor en fase gaseosa se describe en las Patentes de EE.UU. N° 4,588,790; 5,352,749 y 5,436,304, que se incorpora por referencia en la presente memoria en su totalidad.

Según otro aspecto más de la modalidad, un reactor de polimerización de alta presión puede comprender un reactor tubular o un reactor de autoclave. Los reactores tubulares pueden tener varias zonas en las que se añaden monómeros nuevos, iniciadores o catalizadores. El monómero puede estar contenido en una corriente gaseosa inerte e introducirse en una zona del reactor. Los iniciadores, catalizadores y/o componentes catalíticos pueden estar contenidos en una corriente gaseosa e introducirse en otra zona del reactor. Las corrientes gaseosas pueden entremezclarse para la polimerización. Puede emplearse calor y presión apropiadamente para obtener condiciones óptimas de reacción de polimerización.

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

Los reactores de polimerización adecuados para la presente descripción pueden comprender además cualquier combinación de al menos un sistema de alimentación de material bruto, al menos un sistema de alimentación para el catalizador o componentes del catalizador y/o al menos un sistema de recuperación del polímero. Los sistemas de reactores adecuados para la presente descripción pueden comprender además sistemas para la purificación de la carga de alimentación, almacenamiento y preparación del catalizador, extrusión, enfriamiento del reactor, recuperación del polímero, fraccionamiento, reciclado, almacenamiento, descarga, análisis de laboratorio y control del proceso.

Las condiciones que se controlan para la eficiencia de polimerización y para proporcionar propiedades del polímero incluyen, pero no se limitan a temperatura, presión, tipo y cantidad de catalizador o cocatalizador, y las concentraciones de varios reactivos. La temperatura de polimerización puede afectar la productividad del catalizador, el peso molecular del polímero y la distribución del 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, y/o de aproximadamente 70 °C a aproximadamente 110 °C, dependiendo del tipo de reactor de polimerización y/o proceso de polimerización.

Las presiones adecuadas también variarán según el tipo de reactor y polimerización. La presión para la polimerización en fase líquida en un reactor de bucle típicamente es menor que 6,9 MPa (1000 psig). La presión para la polimerización en fase gaseosa es normalmente de aproximadamente de 1,4 MPa a 3,45 MPa (200 psig a 500 psig). La polimerización a presión elevada en reactores tubulares o autoclaves generalmente se realiza a aproximadamente 138 MPa a 518 MPa (20 000 psig a 75 000 psig). Los reactores de polimerización también pueden operar en una región supercrítica que ocurre generalmente a mayores temperaturas y presiones. La operación por encima del punto crítico de un diagrama de presión/temperatura (fase supercrítica) puede ofrecer ventajas.

La concentración de diversos reactivos puede controlarse para producir polímero sólido con determinadas propiedades físicas y mecánicas. El producto de uso final propuesto que se formará por el polímero y el método de formación de ese producto pueden variar para determinar las propiedades deseadas del producto final. Las propiedades mecánicas incluyen, pero no se limitan a, resistencia a la tracción, módulo de flexión, resistencia al impacto, deslizamiento, relajación de tensión y ensayos de dureza. Las propiedades físicas incluyen, pero no se limitan a densidad, peso molecular, distribución de peso molecular, temperatura de fusión, temperatura de transición vítrea, temperatura de fusión de cristalización, densidad, estereorregularidad, crecimiento de fractura, ramificación de cadena larga y medidas reológicas.

Las concentraciones de monómero, comonómero, hidrógeno, cocatalizador, modificadores y donadores de electrones generalmente son importantes para la producción de estas propiedades de polímero específicas. El comonómero se puede usar para controlar la densidad del producto. Se puede usar hidrógeno para controlar el peso molecular del producto. Los cocatalizadores pueden usarse para alquilar, eliminar venenos y controlar el peso molecular. La concentración de venenos puede minimizarse, ya que los venenos pueden impactar las reacciones y/o afectar a las propiedades del producto polimérico. Pueden usarse modificadores para controlar las propiedades del producto y los donadores de electrones afectan la estereorregularidad.

Los polímeros tales como homopolímeros de polietileno y copolímeros de etileno con otras mono-olefinas pueden producirse de la manera descrita anteriormente mediante el uso de los REC preparados como se describe en la

presente descripción. Las resinas de polímero producidas como se describe en la presente memoria se pueden transformar en artículos de fabricación o artículos de uso final usando técnicas conocidas en la técnica tales como extrusión, moldeo por soplado, moldeo por inyección, hilado de fibras, termoconformado y fundición. Por ejemplo, una resina polimérica se puede extrudir en una lámina, que después se termoconforma en un artículo de uso final como un contenedor, una copa, una bandeja, un palé, un juguete o un componente de otro producto. Los ejemplos de otros artículos de uso final en los que se pueden formar las resinas poliméricas incluyen tuberías, películas, botellas y fibras.

En una modalidad, un REC preparado como se describe en la presente descripción da como resultado una reducción en el nivel de HRVOC producidos durante la preparación del catalizador. Por ejemplo, los HRVOC pueden comprender hidrocarburos, compuestos aromáticos, alcoholes, cetonas o combinaciones de los mismos. En una modalidad, los HRVOC comprenden alquenos, alternativamente propileno, buteno, etileno o combinaciones de los mismos. Los REC producidos como se describe en la presente descripción pueden caracterizarse por emisiones de HRVOC que se reducen de aproximadamente 50 % a aproximadamente 99 % en comparación con las emisiones de un catalizador similar preparado en ausencia de un poliol. Alternativamente, las emisiones de HRVOC a partir de los REC preparados como se describe en la presente descripción se reducen en más de aproximadamente 50 %, alternativamente más de aproximadamente 75 %, alternativamente más de aproximadamente 90 %, o alternativamente más de aproximadamente 99 % en comparación con un catalizador similar preparado en ausencia de un poliol. En una modalidad, las emisiones de HRVOC durante la preparación de REC del tipo descrito en la presente descripción son menos de aproximadamente 1 % en peso en base al peso total del catalizador, alternativamente menos de aproximadamente 0,5 % en peso, o alternativamente menos de aproximadamente 0,1 % en peso. En una modalidad, el HRVOC es propileno y el REC tiene emisiones desde aproximadamente 50 % en peso a aproximadamente 1 % en peso en base al por ciento en peso de titanio en el REC, alternativamente menos de aproximadamente 20 % en peso, alternativamente menos de aproximadamente 10 % en peso, o alternativamente menos de aproximadamente 1 % en peso.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos se proporcionan como modalidades particulares de la descripción y para demostrar la práctica y ventajas de la misma. Se entiende que los ejemplos se proporcionan como ilustración, y no se pretende que limiten la especificación o las reivindicaciones siguientes de ninguna manera.

El índice de fusión de alta carga (HLMI) de una resina polimérica representa la velocidad de flujo de una resina fundida a través de un orificio de 0,0825 pulgadas de diámetro cuando se somete a una fuerza de 21 600 gramos a 190 °C. Los valores HLMI se determinan de acuerdo con la condición E de ASTM D1238.

Las polimerizaciones se realizaron en 1,2 L de isobutano a 100 °C y 550 psi de etileno con 5 mL de 1-hexeno y se realizaron a una productividad de 3200 g de PE/g de catalizador. La actividad del catalizador se determinó dividiendo la masa de polímero recuperado de la reacción por el tiempo de polimerización activo.

Ejemplo 1

Se prepararon cuatro catalizadores y se investigaron los efectos de la presencia de poliol durante la preparación sobre las propiedades del catalizador. Se comparan diversas propiedades de los catalizadores de la presente descripción, designados S1-S4, con las de un catalizador de control, designado CONT, preparado en ausencia de un poliol en la Tabla 1.

Tabla 1

Catalizador	Fuente de titanio	Aditivo	Actividad	HLMI	Solvente
CONT	Ti(OiPr) ₄	Ninguna	5767	18,4	MeOH
S1	Ti(OiPr) ₄	1 equiv. de glicerol	5455	20,4	MeOH
S2	Ti(OiPr) ₄	3 equiv. de glicerol	6226	20,6	iPrOH
S3	Ti(OiPr) ₄	3 equiv. de EG	6067	18,9	iPrOH
S4	Ti(OiPr) ₄	3 equiv. de EG	4695	19,9	MeOH
EG= etilenglicol, MeOH=metanol, iPrOH=isopropanol					

Los resultados demuestran que los catalizadores preparados con un poliol (es decir, REC) no parecen ser significativamente diferentes en términos de actividad de polimerización o el potencial de índice de fusión de los polímeros producidos en comparación con los resultados observados cuando se usa un catalizador de control preparado en ausencia de un poliol.

Ejemplo 2

Se investigaron las emisiones de HRVOC para catalizadores del tipo descrito en la presente descripción (REC). Específicamente, se llevaron a cabo los análisis de espectros termogravimétricos y de masa (TGA/MS) de catalizadores del tipo descrito en la presente descripción preparados en presencia o ausencia de un poliol. La Figura 1 representa el espectro de TGA/MS de un catalizador de Cr/sílice-titanio preparado con $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$ en ausencia de un poliol (CONT). Con referencia a la Figura 1, en el lado derecho de la figura hay un pico a $\sim 250^\circ\text{C}$ desde las señales de relación masa-carga (m/z) de 39, 41, y 42 que indican la emisión de propileno. La Figura 2 representa el espectro de TGA/MS de un catalizador de Cr/sílice comercial que se había humedecido con isopropanol, que desde $\sim 85^\circ\text{C}$ a 165°C tenía picos a m/z de 31, 39, 41, 42, 43 y 45. Estos resultados demuestran que la señal observada en la Figura 1 proviene del propileno y no se debe a la pérdida de isopropanol por la titanio unida a sílice.

S1, que era un REC preparado en presencia del poliol glicerol y el solvente metanol, mostró lo que parecía ser una disminución significativa en la producción de propileno, ver la Figura 3. El espectro de TGA/MS presentado en la Figura 3 muestra dos pérdidas de isopropanol. La primera pérdida se produjo a aproximadamente 70°C y la segunda se produjo a aproximadamente 130°C . Sin desear limitarse a la teoría, los resultados sugieren que el primer pico probablemente se deba a la evaporación del solvente libre, mientras que el segundo pico aparece debido a la pérdida de isopropanol adsorbido físicamente en el gel de sílice. Un tercer pico amplio, de intensidad mucho más débil, se produjo a alrededor de 225°C y estaba compuesto principalmente por señales de $m/z = 39, 41$ y 42 , lo que sugiere que era propileno.

Se preparó un segundo catalizador mediante el uso de 3 equivalentes de glicerol e isopropanol como un solvente, S2. Un espectro de TGA/MS de S2, Figura 4, muestra que solo hay dos picos antes de la combustión de los orgánicos, uno a 145°C correspondiente a la desorción de isopropanol y otro a casi 300°C . El último pico estaba compuesto por señales de $m/z = 42, 43$ y posiblemente $44, 45$; sin embargo, este pico se carga en el pico para CO_2 que está presente debido a la combustión de los compuestos orgánicos. Las señales observadas son consistentes con el glicerol, que tiene un punto de ebullición de 290°C , y no parece haber nada en el espectro que sugiera la producción de propileno. Los resultados indican que el glicerol es capaz de reemplazar los ligandos de isopropóxido en titanio.

Se observaron resultados similares cuando se usó etilenglicol en lugar de glicerol. La adición de tres equivalentes del diol tanto en metanol como en isopropanol, muestras S3 y S4, respectivamente, dio como resultado cantidades indetectables de propileno durante el análisis de TGA/MS, ver la Figura 5. En los espectros de TGA/MS del catalizador preparado en metanol, S3, se observa desorción de isopropanol a aproximadamente 150°C seguido de un pico a aproximadamente 270°C que contiene señales de $m/z = 43$ y 44 que pueden atribuirse al etilenglicol. Sin embargo, no parecía haber ningún signo de producción de propileno en el espectro. Se obtuvieron resultados similares cuando el catalizador se preparó en isopropanol.

Aunque se han mostrado y descrito varias modalidades, un experto en la técnica puede hacer modificaciones a estas sin apartarse del espíritu y enseñanzas de la descripción. Las modalidades descritas en la presente descripción son solo ejemplares, y no se pretende que sean limitantes. Son posibles muchas variaciones y modificaciones de la invención descrita en la presente descripción y están en el alcance de la descripción. Cuando los intervalos o limitaciones numéricas se indican expresamente, debe entenderse que dichos intervalos o limitaciones expresados incluyen intervalos o limitaciones iterativos de una magnitud semejante que se encuentra en los intervalos o limitaciones indicados expresamente (p. ej., de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 incluye 2, 3, 4, etc.; mayor que 0,10 incluye 0,11, 0,12, 0,13, etc.). Se pretende que el uso del término "opcionalmente" con respecto a cualquier elemento de una reivindicación signifique que se requiere el elemento objeto, o alternativamente, que no se requiere. Se pretende que ambas alternativas estén dentro del alcance de la reivindicación. Debe entenderse que el uso de términos más amplios, como comprende, incluye, tiene, etc., proporciona soporte para términos más limitados, como que consiste en, que consiste esencialmente en, comprendido sustancialmente de, etc.

En consecuencia, el alcance de la protección no está limitado por la descripción mostrada anteriormente, sino que solo está limitado por las reivindicaciones. Cada una y todas las reivindicaciones se incorporan en la especificación como una modalidad de la presente descripción. Así, las reivindicaciones son una descripción adicional y son una adición a las modalidades de la presente descripción. La discusión de una referencia en la descripción no implica que es técnica anterior con respecto a la presente divulgación, especialmente cualquier referencia que pueda tener una fecha de publicación posterior a la fecha de prioridad de la presente solicitud. Las descripciones de todas las patentes, solicitudes de patente y publicaciones citadas en la presente descripción se incorporan en esta por referencia, hasta el grado de que proporcionan detalles ilustrativos, de procedimiento u otros suplementarios a los mostrados en la presente descripción.

REIVINDICACIONES

1. Un método que comprende:

- a) calcinar un soporte de sílice a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 100 °C a aproximadamente 500 °C para formar un soporte de sílice precalcinado;
- b) poner en contacto el soporte de sílice precalcinado con un alcóxido de titanio para formar un soporte titanizado;
- c) posterior a b), poner en contacto el soporte titanizado con un poliol para formar un soporte titanizado asociado a poliol (PATS);
- d) poner en contacto el PATS con un compuesto que contiene cromo para formar un precursor de catalizador de polimerización;
- e) secar el precursor de catalizador de polimerización para formar un precursor de catalizador de polimerización seco; y
- f) calcinar el precursor de catalizador de polimerización seco para producir un catalizador de polimerización, en donde se emite menos de 0,1 % en peso de un compuesto orgánico volátil altamente reactivo (HRVOC) durante la calcinación del precursor de catalizador de polimerización seco.

2. El método de la reivindicación 1, en donde el poliol comprende etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, tripropilenglicol, polietilenglicoles con un peso molecular de 106 a 1000, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, neopentilglicol, 1,2-hexanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,2-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, 1,2-octanodiol, 1,8-octanodiol, 1,2-decanodiol, 1,10-decanodiol, glicerol, 2,2-dimetilolpropano, trimetiloetano, trimetilolpropano, pentaeritritol, dipentaeritritol, sorbitol, 1,2,4-butanodiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, 1-fenil-1,2-etanodiol, 1,2-benzenodiol (pirocatecol), 1,3-benzenodiol (resorcinol), 1,4-benzenodiol, metil catecol, metil resorcinol, 1,2,4-benzenotriol, 2-hidroxibencilalcohol, 3-hidroxibencilalcohol, 4-hidroxibencilalcohol, 3,5-dihidroxibencilalcohol, 1,2-benzenodimetanol, 1,3-benzenodimetanol, 1,4-benzenodimetanol, 2-(2-hidroxifenil)etanol, 2-(3-hidroxifenil)etanol, 2-(4-hidroxifenil)etanol, 2-fenil-1,2-propanodiol, bisfenol A (2,2-di(4-hidroxifenil)propano), bisfenol F (bis(4-hidroxifenilo)metano), bisfenol S (4,4'-dihidroxidifenilsulfona), bisfenol Z (4,4'-ciclohexilidenobisfenol), bis(2-hidroxifenil)metano o combinaciones de los mismos.

3. El método de la reivindicación 1, en donde el poliol está presente en una cantidad de 0,1 a 10 equivalentes molares por mol de titanio.

4. El método de la reivindicación 1, en donde una emisión del HRVOC se reduce de 50 % a 100 % en comparación con la emisión del HRVOC de un catalizador de polimerización preparado por un proceso similar en ausencia del poliol.

5. El método de la reivindicación 1, en donde el alcóxido de titanio es un tetraalcóxido de titanio; o en donde el alcóxido de titanio comprende isopropóxido de titanio; o en donde el alcóxido de titanio está presente en una cantidad de 0,1 % en peso a 10 % en peso.

6. Un método que comprende poner en contacto el catalizador de polimerización producido por el método de la reivindicación 1 con (i) un monómero de olefina y (ii) un comonómero opcional en una zona de reacción en condiciones adecuadas para producir un polímero; y recuperar el polímero, opcionalmente:

en donde el monómero de olefina comprende etileno y el polímero comprende polietileno; o
en donde el reactor es un reactor de bucle.

7. El método de la reivindicación 1, en donde el HRVOC es hidrocarburos, compuestos aromáticos, alcoholes, cetonas o combinaciones de los mismos, opcionalmente en donde el HRVOC es propileno.

8. El método de la reivindicación 1, en donde el HRVOC es propileno y en donde las emisiones de propileno varían de 50 % en peso a menos de 1 % en peso en base al porcentaje en peso de titanio.

9. El método de la reivindicación 1, en donde el alcóxido de titanio comprende isopropóxido de titanio y el isopropóxido de titanio está presente en una cantidad de 0,1 % en peso a 10 % en peso.

10. Un método que comprende:

- a) calcinar un soporte de sílice a una temperatura en el intervalo de 100 °C a 500 °C para formar un soporte de sílice precalcinado;
- b) poner en contacto el soporte de sílice precalcinado con un compuesto que contiene cromo para formar un soporte de Cr/sílice;
- c) poner en contacto el soporte de Cr/sílice con un alcóxido de titanio para formar un soporte titanizado;

- d) posterior a c), poner en contacto el soporte titanizado con un poliol para formar un precursor de catalizador de polimerización;
- e) secar el precursor de catalizador de polimerización para formar un precursor de catalizador de polimerización seco; y
- f) calcinar el precursor de catalizador de polimerización seco para producir un catalizador de polimerización, en donde se emite menos de 0,1 % en peso de un compuesto orgánico volátil altamente reactivo (HRVOC) durante la calcinación del precursor de catalizador de polimerización seco.

11. Un método que comprende:

- a) calcinar un soporte de sílice a una temperatura en el intervalo de 100 °C a 500 °C para formar un soporte de sílice precalcinado;
- b) poner en contacto el soporte de sílice precalcinado con un alcóxido de titanio para formar un soporte titanizado;
- c) poner en contacto el soporte titanizado con un compuesto que contiene cromo para formar un soporte de Cr/Ti;
- d) posterior a c), poner en contacto el soporte de Cr/Ti con un poliol para formar un precursor de catalizador de polimerización;
- e) secar el precursor de catalizador de polimerización para formar un precursor de catalizador de polimerización seco; y
- f) calcinar el precursor de catalizador de polimerización seco para producir un catalizador de polimerización, en donde se emite menos de 0,1 % en peso de un compuesto orgánico volátil altamente reactivo (HRVOC) durante la calcinación del precursor de catalizador de polimerización seco.

12. Un método que comprende:

- a) calcinar un soporte de Cr/sílice a una temperatura en el intervalo de 100 °C a 500 °C para formar un soporte precalcinado;
- b) poner en contacto el soporte precalcinado con un alcóxido de titanio para formar un soporte titanizado;
- c) posterior a b), poner en contacto el soporte titanizado con un poliol para formar un soporte titanizado asociado a poliol (PATS);
- d) secar el PATS para formar un precursor de catalizador de polimerización seco; y
- e) calcinar el precursor de catalizador de polimerización seco para producir un catalizador de polimerización, en donde se emite menos de 0,1 % en peso de un compuesto orgánico volátil altamente reactivo (HRVOC) durante la calcinación del precursor de catalizador de polimerización seco.

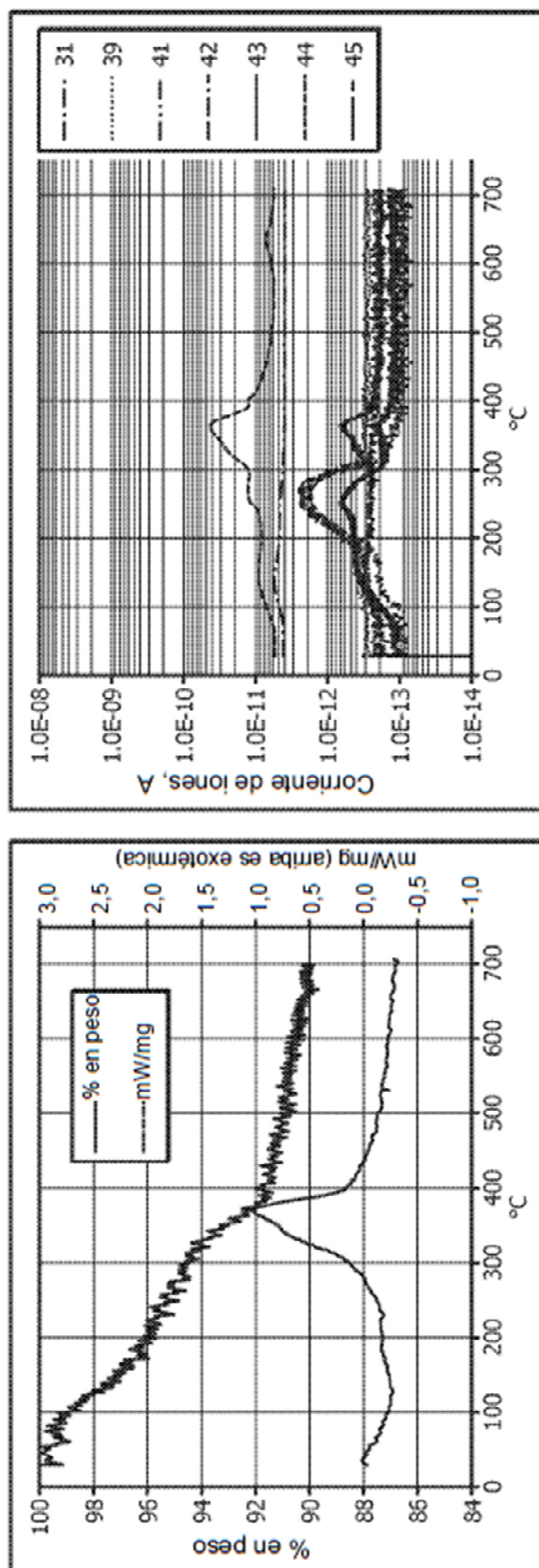


Figura 1

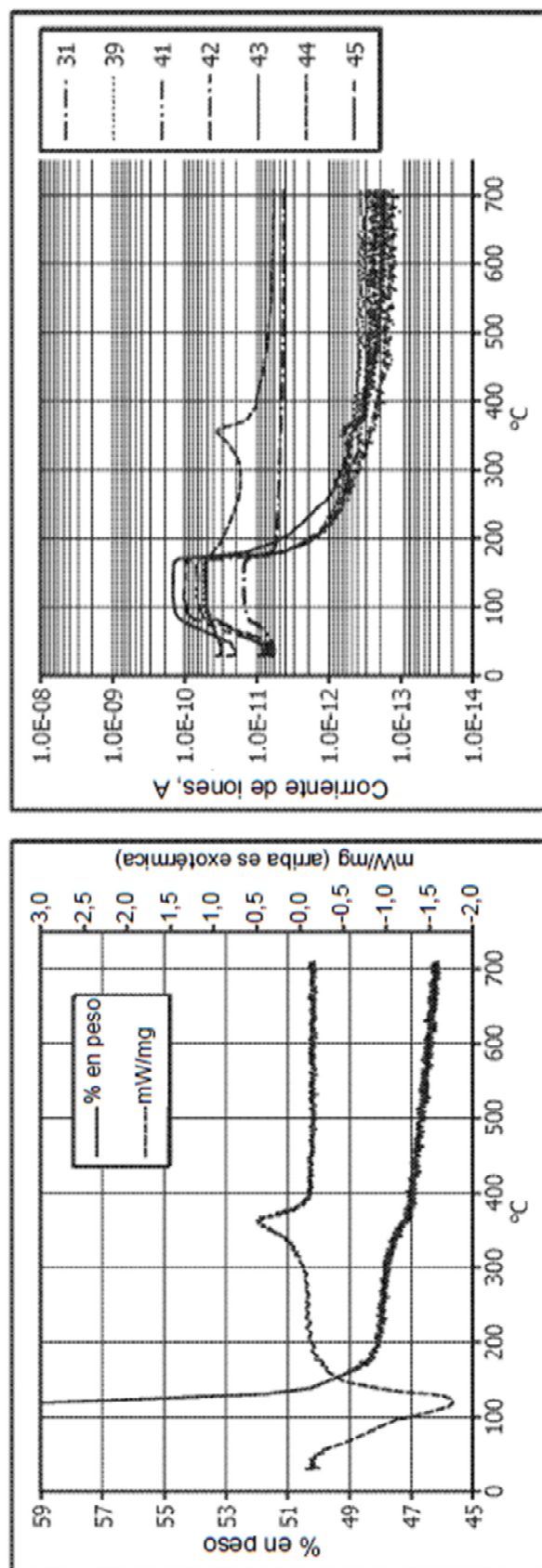


Figura 2

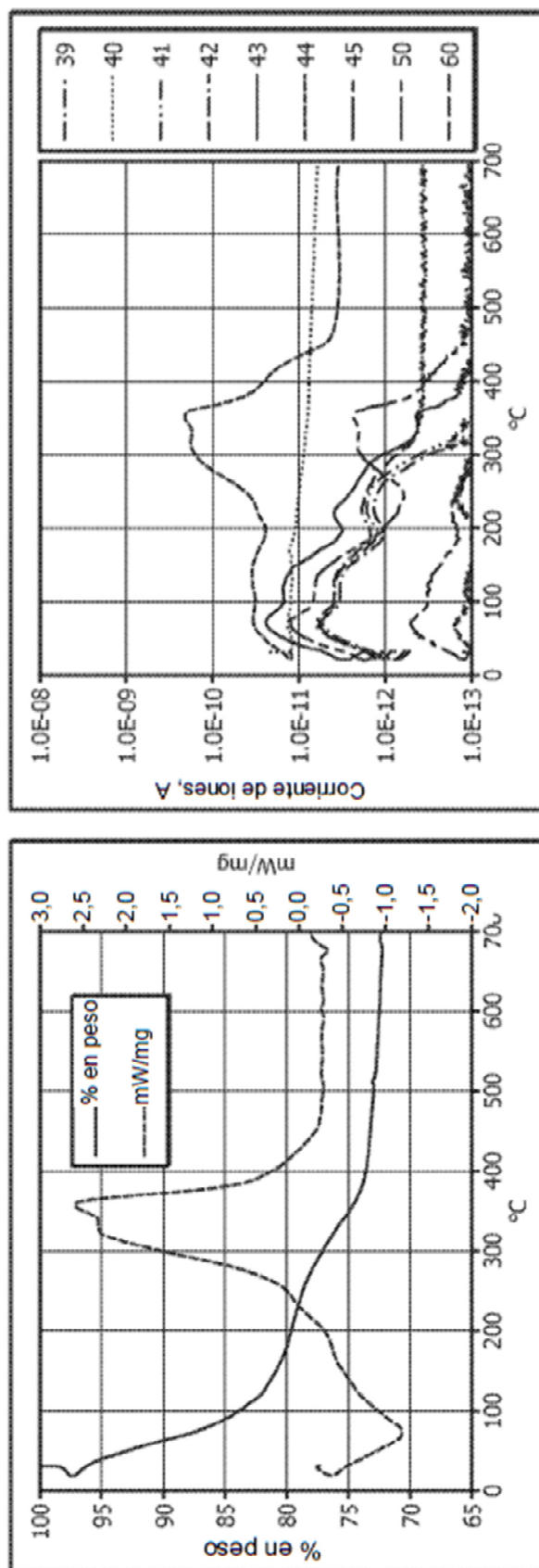


Figura 3

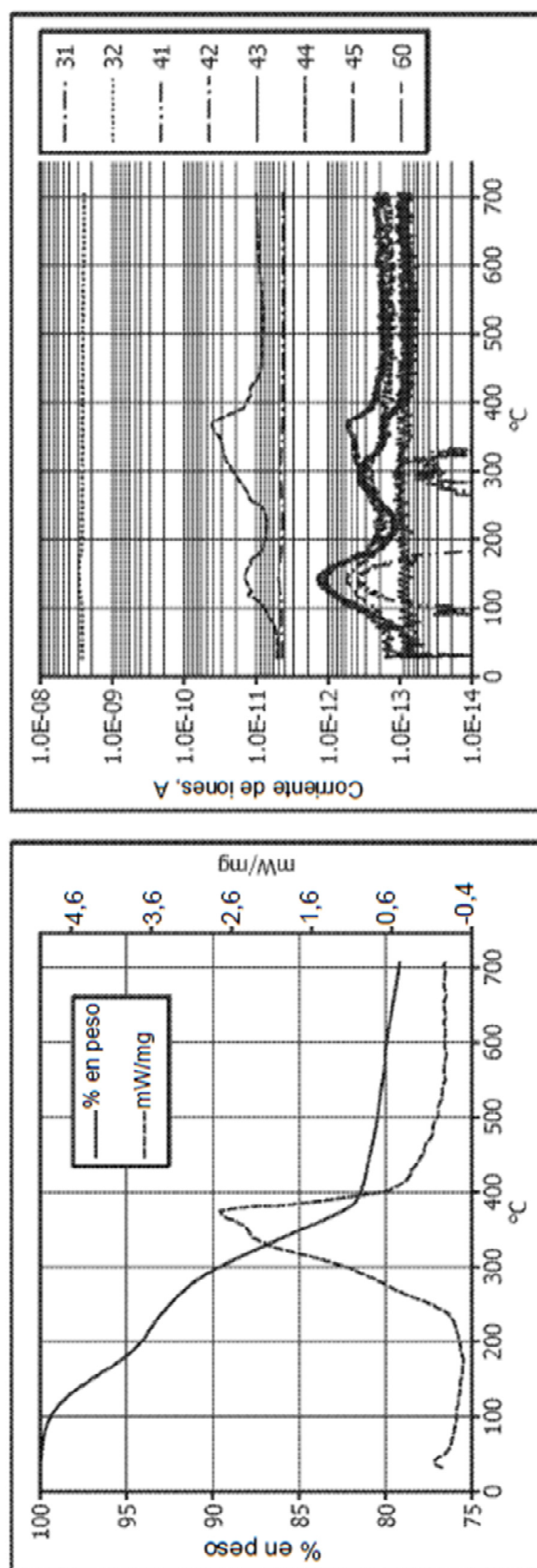


Figura 4

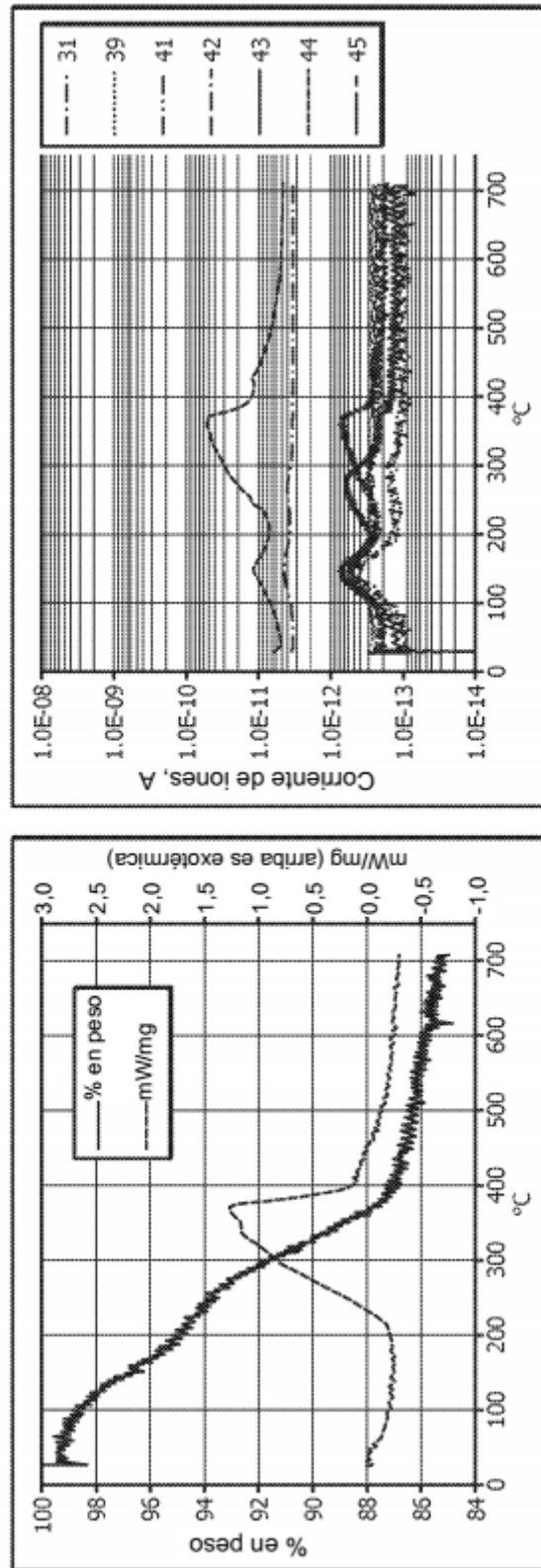


Figura 5