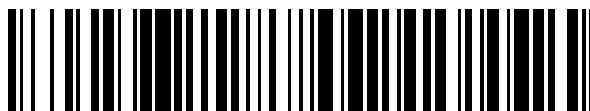


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 707 813**

51 Int. Cl.:

C08F 10/00 (2006.01)

C08F 4/69 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.10.2007 PCT/US2007/080329**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.04.2009 WO09045215**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.10.2007 E 07868363 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.12.2018 EP 2195354**

54 Título: **Métodos de preparación de un catalizador de polimerización**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.04.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MCDANIEL, MAX, P.;
CLEAR, KATHY, S.;
BENHAM, ELIZABETH, A. y
BEAULIEU, WILLIAM, B.**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 707 813 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 de preparación de un catalizador de polimerización

Campo

5 La presente descripción se refiere a métodos de preparación de composiciones de catalizador de polimerización que comprenden un soporte y uno o más metales.

Antecedentes

10 Los catalizadores de polimerización son conocidos en la técnica, sin embargo, los métodos de producción de estos catalizadores pueden adolecer de una diversidad de inconvenientes. Las mejoras en los métodos de preparación de catalizadores de polimerización pueden reducir los costos asociados con la producción de catalizadores y mejorar la economía del proceso. Por tanto, existe una continua necesidad de desarrollar nuevos métodos de preparación de catalizadores de polimerización. Jozwiak *et al.* (J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1997, 93(15), 2583-2589) describen las interacciones entre la fase de óxido de cromo y la superficie del soporte y la redispersión de α -cromia sobre sílice, alúmina y magnesia.

Compendio

15 En el presente documento se describe un método que comprende poner en contacto un soporte donante que comprende un metal o compuesto que contiene metal y un soporte base con un soporte receptor que no contiene un compuesto activo, especie o precursor de polimerización para generar una mezcla, donde el soporte base y el soporte receptor están seleccionados del grupo que consiste en alúmina, sílice-titania, aluminofosfato, circonia, titania o combinaciones de los mismos; y calentar la mezcla en un intervalo de 400°C a 1000°C para producir un catalizador de polimerización, donde un metal o un compuesto que contiene metal migra desde el soporte donante al soporte receptor. El soporte donante puede formarse mediante contacto con un compuesto que contiene cromo. El soporte donante puede no haberse calentado hasta 200°C o más antes del contacto con el soporte receptor. El soporte donante puede haberse calentado hasta 200°C o más antes del contacto con el soporte receptor. El soporte donante puede tener una superficie específica en el intervalo de 10 m²/g a 1000 m²/g.

20 El compuesto que contiene cromo puede ser un compuesto soluble en agua. El compuesto que contiene cromo puede ser un compuesto soluble en compuestos hidrocarbonados. El soporte donante puede comprender de 0,0001% a 15% de cromo en peso final del catalizador original.

25 El soporte receptor puede ser un soporte virgen. El soporte receptor puede no contener una cantidad eficaz de un compuesto catalítico de polimerización. El soporte receptor puede tener una superficie específica en un intervalo de 10 m²/g a 1000 m²/g.

30 El soporte donante y el soporte receptor pueden ponerse en contacto en una proporción de aproximadamente 1:1. La puesta en contacto puede producirse mediante mezcla en seco del soporte donante y el soporte receptor. La puesta en contacto puede producirse en un lecho fijo o en un lecho fluidizado.

35 El calentamiento de la mezcla está en un intervalo de 400°C a 1000°C. El catalizador de polimerización puede tener una cantidad incrementada de las especies hexavalentes de cromo cuando se compara con el soporte donante.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es una representación gráfica de la cantidad de Cr(VI) que queda después de activación como una función de la carga inicial de cromo para las muestras del Ejemplo 1.

40 La Figura 2 es una representación gráfica de la retención de Cr(VI) como una función de la temperatura de activación para las muestras del Ejemplo 2.

La figura 3 es una ilustración de un activador de doble tubo.

Las figuras 4-6 son representaciones gráficas de la retención de Cr(VI) como una función de la temperatura de activación para las muestras del Ejemplo 3.

45 Las Figuras 7-8 son representaciones gráficas de la retención de Cr(VI) como una función de la temperatura de activación para las muestras del Ejemplo 4.

La Figura 9 es una representación gráfica de la retención de Cr(VI) como una función de la temperatura de activación para las muestras del Ejemplo 5.

Las Figuras 10-13 son representaciones gráficas de la retención de Cr(VI) como una función de la temperatura de activación para las muestras del Ejemplo 6.

50 Las Figuras 14-19 son representaciones gráficas de la retención de Cr(VI) como una función de la temperatura de

activación para las muestras del Ejemplo 7.

Descripción detallada

En el presente documento se describen métodos para poner en contacto un soporte donante que comprende un metal o un compuesto que contiene metal y un soporte base con un soporte receptor que no contiene un compuesto activo, especie o precursor de polimerización para generar una mezcla, donde el soporte base y el soporte receptor están seleccionados del grupo que consiste en alúmina, sílice-titania, aluminofosfato, circonia, titania o combinaciones de los mismos; y calentar la mezcla en un intervalo de 400°C a 1000°C para producir un catalizador de polimerización, donde un metal o un compuesto que contiene metal migra desde el soporte donante al soporte receptor. El soporte donante puede formarse poniendo en contacto uno o más metales (por ejemplo, cromo) o compuestos que contienen metal con un soporte base. El soporte receptor puede ser el mismo material de soporte o un material de soporte diferente al material de soporte base del soporte donante. El soporte donante puede comprender especies metálicas (por ejemplo, especies activas y/o inactivas) de forma que tras el contacto del soporte donante con el soporte receptor, todas o una porción de las especies metálicas (por ejemplo, activas y/o inactivas) se movilizan y transfieren del soporte donante al soporte receptor, donde las especies metálicas movilizadas y transferidas pueden ser especies metálicas activas. Como resultado, tanto el soporte donante como el soporte receptor pueden comprender una cantidad efectiva de una o más especies metálicas activas para catalizar una o más reacciones. Los diferentes componentes del catalizador y los métodos de preparación de los catalizadores se describen con más detalle en el presente documento.

El soporte donante comprende uno o más metales o compuestos que contienen metal y un soporte base (es decir, un soporte metalizado). Tales metales pueden estar presentes en el soporte donante como especies metálicas activas, especies metálicas inactivas, o ambas. El metal puede añadirse al soporte base mediante cualquier medio adecuado, como intercambio iónico, humedad incipiente, llenado de poros, impregnación acuosa, impregnación de disolvente orgánico, revestimiento en estado fundido, mezclado en seco o combinaciones de los mismos. En formas de realización, el soporte donante comprende una cantidad de uno o más metales efectiva para catalizar una reacción de polimerización tal como polimerización de olefinas. Ejemplos de metales adecuados incluyen metales del Grupo VI tales como Cr, Mo, W, o combinaciones de los mismos. El soporte base puede comprender uno o más materiales inorgánicos tales como sílice tal como se describe con más detalle en el presente documento.

En una forma de realización, el soporte donante comprende cromo y puede prepararse poniendo en contacto un compuesto que contiene cromo con un soporte base. El compuesto que contiene cromo puede ser uno o más compuestos que comprenden cromo en el estado de oxidación hexavalente (en lo sucesivo Cr(VI)) o que comprenden un material adecuado para la conversión a Cr(VI). En una forma de realización, el compuesto que contiene cromo comprende un compuesto de cromo soluble en agua; de forma alternativa, el compuesto que contiene cromo comprende un compuesto de cromo soluble en compuestos hidrocarbonados. El compuesto que contiene cromo puede ser un compuesto de cromo (II), compuesto de cromo (III) o combinaciones de los mismos. Los compuestos de cromo (III) adecuados incluyen, pero sin estar limitados a, carboxilatos de cromo, naftenatos de cromo, haluros de cromo, pirrólicos de cromo, benzoatos de cromo, dionatos de cromo, nitratos de cromo, sulfatos de cromo o combinaciones de los mismos. Compuestos de cromo (III) específicos incluyen, pero sin estar limitados a, iso-octanoato de cromo (III), 2,2,6,6-tetrametilheptanodionato de cromo (III), naftenato de cromo (III), cloruro de cromo (III), tris(2-etilhexanoato) de cromo (III), fluoruro de cromo, oxi-2-etilhexanoato de cromo (III), dicloroetilhexanoato de cromo (III), acetilacetato de cromo (III), acetato de cromo (III), butirato de cromo (III), neopentanoato de cromo (III), laurato de cromo (III), sulfato de cromo (III), oxalato de cromo (III), benzoato de cromo (III), pirrolida(s) de cromo (III), perclorato de cromo (III), clorato de cromo (III) o combinaciones de los mismos. Compuestos de cromo (II) adecuados incluyen, pero sin estar limitados a, fluoruro de cromo, cloruro de cromo, bromuro de cromo, yoduro de cromo, bis(2-etilhexanoato) de cromo (II), acetato de cromo (II), butirato de cromo (II), neopentanoato de cromo (II), laurato de cromo (II), estearato de cromo (II), oxalato de cromo (II), benzoato de cromo (II), pirrolida(s) de cromo (II), sulfato de cromo o combinaciones de los mismos. Ejemplos de otros compuestos adecuados que contienen cromo incluyen cromato de butilo terciario en un líquido hidrocarbonado; trióxido de cromo en agua; acetato de cromo en agua; nitrato de cromo en alcohol; compuestos de organocromo de valencia cero, tales como complejos de cromo unidos a pi, por ejemplo, dicumeno cromo y dibenceno cromo; o combinaciones de los mismos. Complejos de cromo ligados a pi se describen en la patente de Estados Unidos n.º 3,976,632.

La cantidad de cromo presente en el soporte donante puede variar de 0,1% a 50% basado en el peso final del soporte donante, de forma alternativa de 0,5% al 10%, o de 1% a 5%.

El soporte donante comprende un soporte base. El soporte base es un óxido inorgánico seleccionado de alúmina, titania, sílice-titania, aluminofosfatos y circonia o combinaciones de los mismos. El soporte base puede tener una superficie específica y un volumen efectivo de poros para proporcionar la producción de un soporte donante activo (por ejemplo, catalizador de polimerización). En una forma de realización, el soporte base posee una superficie específica en el intervalo de 10 a 1000 m²/gramo, un volumen de poros en el intervalo de 0,1 a 4,0 cm³/gramo y un tamaño promedio de partícula en el intervalo de 5 a 500 µm. En otra forma de realización, el soporte base tiene una superficie específica en el intervalo de 50 a 500 m²/gramo, un volumen de poros de 0,5 a 3,5 cm³/gramo, y un tamaño promedio de partícula de 10 a 200 µm. En otra forma de realización más, el soporte base tiene una superficie específica en el intervalo de 200 a 400 m²/gramo, un volumen de poros de 0,8 a 3,0 cm³/gramo, y un

tamaño promedio de partícula de 25 a 150 μm . Aun en otra forma de realización, el soporte base tiene una superficie específica en el intervalo de 200 a 450 m^2/gramo , un volumen de poros en el intervalo de 1 a 2,5 cm^3/gramo y un tamaño promedio de partícula en el intervalo de 40 a 120 μm . En otra forma de realización, el soporte base tiene una superficie específica en el intervalo de 250 a 400 m^2/gramo , un volumen de poro de 1,25 a 2,5 cm^3/gramo , y un tamaño promedio de partícula de 40 a 120 μm . En otra forma de realización más, el soporte base tiene una superficie específica en el intervalo de 250 a 600 m^2/gramo , un volumen de poros en el intervalo de 1,5 a 1,75 cm^3/gramo , y un tamaño promedio de partícula de 40 a 120 μm . En general, el tamaño promedio de poro del soporte base varía de 1 a 100 nm (10 a 1000 Angstroms). En una forma de realización, el tamaño promedio de poro del soporte base está en el intervalo de 5 a 50 nm (50 a 500 Angstroms), mientras que en otra realización más, el tamaño promedio de poro varía de 7,5 a 35 nm (75 a 350 Angstroms). El soporte base puede prepararse usando cualquier técnica conocida por un experto en la técnica para la preparación de tales materiales.

En una forma de realización, el soporte base comprende cualquiera de los óxidos descritos anteriormente en este documento. Tales soportes pueden prepararse usando técnicas conocidas por un experto en la técnica para la preparación de tales materiales.

El soporte base puede comprender alúmina. El soporte de alúmina puede prepararse usando métodos conocidos tales como por ejemplo: hacer reaccionar aluminato de sodio, que es básico, con sulfato de aluminio, que es ácido; neutralizar una sal de aluminio con una base tal como amoníaco o hidróxido de amonio o aluminato de sodio; llevar a cabo la hidrólisis por llama de un compuesto de aluminio; o llevar a cabo la hidrólisis de una solución orgánica de un compuesto de aluminio, por ejemplo, añadiendo agua a una solución en alcohol de isopropóxido de aluminio ($\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$). En una forma de realización, el soporte de alúmina puede tener una superficie específica que varía de 10 m^2/g a 400 m^2/g y un volumen de poros que varía de 0,1 cm^3/g a 1,8 cm^3/g .

De forma alternativa, el soporte base comprende aluminofosfato. El aluminofosfato puede prepararse por cristalización hidrotérmica a temperaturas elevadas de geles de aluminofosfato que contienen un molde que forma estructura molecular como se describe en la patente de Estados Unidos n.º 4,310,440. De forma alternativa, el aluminofosfato puede prepararse añadiendo una base a una solución ácida que contiene iones Al^{+3} y PO_4^{-3} o, de forma alternativa, puede prepararse tratando un soporte de alúmina o aluminato con una fuente de fosfato tal como ácido fosfórico. En una forma de realización, el soporte de aluminofosfato puede tener una superficie específica que varía de 100 m^2/g a 500 m^2/g y un volumen de poros que varía de 1,0 cm^3/g a 2,5 cm^3/g .

De forma alternativa, el soporte base comprende sílice-titania. El soporte de sílice-titania puede prepararse por cogelificación, coprecipitación heterogénea o impregnación de superficie. En una forma de realización, el soporte de sílice-titania puede tener una superficie específica que varía de 250 m^2/g a 600 m^2/g y un volumen de poros que varía de 1,0 cm^3/g a 3,0 cm^3/g .

La cantidad de soporte base presente en el soporte donante puede ser igual o mayor de 50 por ciento (%) de soporte por peso total del soporte donante, de forma alternativa mayor de 75% de soporte donante, de forma alternativa mayor de 95% de soporte donante.

En una forma de realización, el soporte donante se prepara poniendo en contacto un compuesto que contiene cromo y un soporte base. Debe entenderse que pueden usarse otros compuestos que contienen metal además del, o en lugar del compuesto que contiene cromo. El compuesto que contiene cromo y el soporte base pueden ser del tipo descrito anteriormente en este documento. En una forma de realización, el soporte donante puede prepararse poniendo en contacto un compuesto que contiene cromo y un soporte base que consiste esencialmente en alúmina, para formar un soporte de Cr/alúmina. En otra forma de realización más, el soporte donante puede prepararse poniendo en contacto un compuesto que contiene cromo y un soporte base que comprende sílice-titania para formar un soporte de Cr/sílice-titania. En otra forma realización más, el soporte donante puede prepararse poniendo en contacto un compuesto que contiene cromo y un soporte base que comprende aluminofosfato para formar un soporte de Cr/aluminofosfato.

El compuesto que contiene cromo y el soporte base pueden ponerse en contacto por cualquier medio conocido por un experto en la técnica. Ejemplos de técnicas de puesta en contacto adecuadas incluyen sin limitación intercambio iónico, humedad incipiente, llenado de poros, impregnación acuosa, impregnación con disolvente orgánico, revestimiento en estado fundido, mezclado en seco o combinaciones de los mismos. Después de poner en contacto los componentes, el soporte donante puede lavarse y/o secarse para eliminar disolvente usado durante la impregnación del metal. El secado puede llevarse a cabo en un intervalo de temperatura de 25°C a 300°C, de forma alternativa de 50°C a 200°C, de forma alternativa de 80°C a 150°C y durante un tiempo de 0,1 minutos a 10 horas, de forma alternativa de 0,2 minutos a 5 horas, de forma alternativa de 30 minutos a 1 hora.

En algunas formas de realización, después de poner en contacto el compuesto que contiene cromo y el soporte base, el soporte donante puede activarse por tratamiento térmico tal como calentamiento y/o calcinación. Por ejemplo, la activación del soporte donante puede conseguir calentando el soporte donante en un entorno oxidante que da lugar a un soporte donante que comprende Cr(VI). El calentamiento puede llevarse a cabo en un intervalo de temperatura de 200°C a 1000°C, de forma alternativa de 300°C a 900°C, o de forma alternativa de 400°C a 850°C durante un período de tiempo de 0,5 horas a 30 horas, de forma alternativa de 1 hora a 15 horas, o de forma

alternativa de 3 horas a 10 horas. La atmósfera oxidante puede comprender oxígeno, aire o combinaciones de los mismos.

El soporte receptor puede ser un soporte virgen.

5 Un soporte virgen es un compuesto de soporte que no se ha puesto en contacto con y/o no comprende un compuesto activo de polimerización. Tales soportes vírgenes pueden ser compuestos disponibles comercialmente (por ejemplo, soportes base) que se usan "como están" y que no han sido sometidos a ningún tratamiento adicional después de la fabricación por parte de un suministrador y, por tanto, están en un estado no adulterado. En la presente memoria, un compuesto activo de polimerización se refiere a un compuesto o especie que puede catalizar una reacción de polimerización (por ejemplo, polimerización de alfa olefinas) o un precursor de tales compuestos o especies. El soporte virgen no comprende una cantidad de uno o más metales efectivos para catalizar una reacción de polimerización tal como la polimerización de olefinas. Por ejemplo, el soporte virgen no incluye metales del Grupo VI tales como Cr, Mo y/o W en cantidades efectivas para catalizar reacciones de polimerización. En una forma de realización, el soporte virgen no comprende cromo o un compuesto que contiene cromo en una cantidad efectiva para catalizar una reacción de polimerización.

15 En formas de realización, el soporte receptor puede no tener historia térmica. En otras formas de realización, el soporte receptor tiene una historia térmica que puede incluir calcinación y/o secado. Condiciones adecuadas para la calcinación y/o secado de tales materiales son conocidas por los expertos en la técnica. En una forma de realización, el soporte receptor es un soporte virgen que no se ha sometido a ningún tratamiento térmico adicional desde su fabricación o, como alternativa, no se ha calentado previamente hasta una temperatura igual o superior a 200°C.

20 En una forma de realización, un método de preparación de un catalizador de polimerización comprende poner en contacto el soporte donante con un soporte receptor. El catalizador de polimerización puede prepararse poniendo en contacto el soporte donante y el soporte receptor en una proporción de 100:1 a 1:100, de forma alternativa de 10:1 a 1:10, de forma alternativa de 2:1 a 1:5. El contacto con el soporte donante y el soporte receptor puede llevarse a cabo usando cualquier técnica y bajo cualquier condición compatible con los componentes de este sistema y capaz de proporcionar la mezcla íntima de las partículas del componente. Por ejemplo, el soporte donante puede ponerse en contacto con el soporte receptor mediante un lecho fluidizado o mediante mezcla en seco seguido de calcinación en un lecho fijo estático, o mediante secado conjunto y calcinación conjunta en un horno rotatorio, o combinaciones de los mismos. En algunas formas de realización, la puesta en contacto puede llevarse a cabo en una atmósfera inerte, tal como, por ejemplo, en presencia de un gas inerte, tal como en presencia de nitrógeno, argón y/o dióxido de carbono.

25 El soporte receptor puede comprender cualquiera de los compuestos de soporte base descritos en el presente documento, siempre que el soporte receptor no contenga un compuesto, especie o precursor activo de polimerización. En otras formas de realización, el soporte receptor consiste esencialmente en uno o más compuestos inorgánicos, incluyendo los compuestos de soporte base descritos en el presente documento. En una forma de realización, el soporte receptor comprende el mismo material que el soporte base en el compuesto donante. De forma alternativa, el soporte receptor comprende un material diferente al soporte base en el compuesto donante. El soporte donante puede comprender Cr/alúmina y el soporte receptor comprende alúmina; o de forma alternativa, el soporte donante comprende Cr/sílice-titania y el soporte receptor comprende sílice-titania.

30 En las diversas realizaciones descritas en el presente documento, el contacto del soporte donante y el soporte receptor puede producirse en una o más zonas de contacto. Una zona de contacto es una zona en la que los componentes se mezclan y/o combinan, y de este modo entran en contacto. La zona de contacto puede estar dispuesta en un recipiente, por ejemplo, un depósito de almacenamiento, contenedor, recipiente, recipiente de mezcla o reactor; una longitud de tubo, por ejemplo una T, entrada, orificio de inyección o cabezal para combinar líneas de alimentación de componentes en una línea común; o cualquier otro aparato adecuado para poner en contacto los componentes. Tal como se usa en el presente documento, los términos puesta en contacto y combinación se refieren a cualquier secuencia, orden o concentración de adición para poner en contacto o combinar dos o más componentes del catalizador. Como resultado de dicha puesta en contacto o combinación, los componentes del catalizador pueden permanecer como partículas discretas, no unidas o no ligadas o al contrario, pueden no combinarse físicamente, unirse, ligarse, cosoportarse o aglomerarse. En algunas formas de realización, la puesta en contacto de los componentes puede producirse en una o más zona(s) de contacto corriente arriba antes de una posterior puesta en contacto con otro(s) componente(s) de catalizador en una o más zona(s) de contacto corriente abajo. Cuando se emplea una pluralidad de zonas de contacto, la puesta en contacto puede producirse simultáneamente a través de las zonas de contacto, secuencialmente a través de las zonas de contacto, o ambas, según sea adecuado para una forma de realización dada. La puesta en contacto puede llevarse a cabo en un proceso por lotes o continuo, según sea adecuado para una forma de realización dada.

35 En formas de realización que usan un recipiente para poner en contacto los componentes, los componentes pueden mezclarse opcionalmente mediante un mezclador dispuesto en el recipiente y la mezcla formada puede procesarse posteriormente. En formas de realización, usando una T u otros medios para combinar líneas tales como un cabezal, puede colocarse un mezclador en línea opcional en la línea de alimentación de catalizador combinada para

garantizar que tenga lugar una puesta en contacto adecuada de los componentes combinados, y así, la mezcla se forma a medida que pasa a través de la línea de alimentación combinada.

En una forma de realización, la puesta en contacto puede producirse en un reactor de lecho fijo después de la mezcla; de forma alternativa, la mezcla puede producirse en un reactor de lecho fluidizado donde los componentes se mezclan y ponen en contacto *in situ* en condiciones que permiten la mezcla íntima del soporte donante y el soporte receptor. Por ejemplo, el soporte donante y receptor pueden introducirse en un lecho fluidizado y se deja que entren en contacto en presencia de oxígeno o aire a una velocidad de flujo de aire de 0,00305 a 0,3 m/s (0,01 a 1,0 pies/s). El catalizador de polimerización así formado *in situ* puede exponerse directamente a los componentes de la reacción en condiciones adecuadas para llevar a cabo un proceso deseado por el usuario.

En una forma de realización, la mezcla del soporte donante y soporte receptor puede tratarse térmicamente después de la puesta en contacto; de forma alternativa, el soporte donante y soporte receptor pueden ponerse en contacto y tratarse térmicamente simultáneamente. Los tratamientos térmicos sirven para activar la mezcla del soporte donante y soporte receptor para formar el catalizador de polimerización. Los tratamientos térmicos pueden servir además para movilizar una porción del metal desde el soporte donante al soporte receptor para formar el catalizador de polimerización. En formas de realización, el metal movilizado empieza en un estado inactivo en el soporte donante (por ejemplo, Cr(III)) y está en un estado activo en el soporte receptor (por ejemplo, Cr(VI)). La mezcla del soporte donante y soporte receptor puede activarse *in situ* mediante tratamiento térmico (por ejemplo, calcinación) como se describe anteriormente en este documento. La mezcla resultante de soporte donante y soporte receptor funciona como un catalizador de polimerización.

El catalizador de polimerización que comprende cromo puede contener al menos una porción del cromo total como Cr(VI). Sin pretender quedar limitado por la teoría, el catalizador de polimerización cuando funciona como un catalizador de polimerización puede hacer que los metales del sitio activo (es decir, Cr(VI)) experimenten reacción con etileno para generar cromo divalente Cr(II) que puede servir como sitio activo para la polimerización de una alfa olefina. En una forma de realización, el Cr(VI) se reduce a Cr(II) durante la polimerización de una alfa olefina. En otra realización, el Cr(VI) puede reducirse a Cr(II) poniendo en contacto previo con un agente reductor tal como, por ejemplo, y sin limitación, monóxido de carbono (CO). En otra forma de realización más, el Cr(VI) puede reducirse a Cr(II) poniendo en contacto con un cocatalizador tal como, por ejemplo, y sin limitación, un compuesto de alquil aluminio. Ejemplos de compuestos de alquil aluminio adecuados incluyen compuestos de trialquilo tales como trietil, tripropil y trisobutil aluminios; hidruros de alquil aluminio tales como hidruro de diisobutil aluminio e hidruro de dietil aluminio; y haluros de alquil aluminio tales como cloruro de dietil aluminio.

Los catalizadores de polimerización de la presente descripción están destinados a cualquier método de polimerización alfa olefinas conocido en la técnica, usando diversos tipos de reactores de polimerización. Tal como se usa en el presente documento, "reactor de polimerización" incluye cualquier reactor de polimerización capaz de polimerizar monómeros de alfa olefina para producir homopolímeros o copolímeros. Se hace referencia a tales homopolímeros y copolímeros como resinas o polímeros. Los diversos tipos de reactores incluyen aquellos a los que se hace referencia como reactores discontinuos, en suspensión, en fase gaseosa, en solución, a alta presión, tubulares y autoclaves. Reactores en fase gaseosa pueden comprender reactores de lecho fluidizado o reactores horizontales en etapas. Reactores en suspensión pueden comprender bucles verticales u horizontales. Reactores de alta presión pueden comprender reactores autoclave o tubulares. Los tipos de reactores pueden incluir procesos discontinuos o continuos. Los procesos continuos podrían usar descarga de producto intermitente o continua. Los procesos también pueden incluir el reciclado directo parcial o total de monómero sin reaccionar, comonómero sin reaccionar y/o diluyente.

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 posibilita transferir los polímeros resultantes del primer reactor de polimerización al segundo reactor. Las condiciones de polimerización deseadas en uno de los reactores pueden ser diferentes de las condiciones de operación de los otros reactores. De forma alternativa, la polimerización en reactores múltiples puede incluir la transferencia manual de polímero de un reactor a reactores subsiguientes para la polimerización continua. Los sistemas de múltiples reactores pueden incluir cualquier combinación que incluye, pero no se limita a, múltiples reactores de bucle, múltiples reactores de gas, una combinación de reactores de bucle y gas, reactores múltiples a alta presión o una combinación de alta presión con reactores de bucle y/o gas. Los reactores múltiples pueden operar en serie o en paralelo.

De acuerdo con un aspecto de la descripción, el sistema de reactor de polimerización puede comprender al menos un reactor en suspensión en bucle. Tales reactores pueden comprender bucles verticales u horizontales. El monómero, diluyente, catalizador y opcionalmente cualquier comonómero pueden alimentarse continuamente a un reactor de bucle en el que se produce polimerización. En general, los procesos continuos pueden comprender la introducción continua de un monómero, un catalizador y un diluyente en un reactor de polimerización y la retirada continua de este reactor de una suspensión que comprende partículas de polímero y diluyente. El efluente del reactor puede tratarse por evaporación súbita para separar el polímero sólido de los líquidos que comprenden el diluyente, monómero y/o comonómero. Pueden usarse diversas tecnologías para esta etapa de separación

incluyendo pero sin limitarse a evaporación súbita que puede incluir cualquier combinación de adición de calor y reducción de presión; separación por acción ciclónica en un ciclón o hidrociclón; o separación por centrifugación.

5 Un proceso típico de polimerización en suspensión (también conocido como proceso de producción en forma de partículas), que es bien conocido en la técnica se describe, por ejemplo, en las patentes de Estados Unidos números 3,248,179, 4,501,885, 5,565,175, 5,575,979, 6,239,235, 6,262,191 y 6,833,415.

10 Diluyentes adecuados usados en la polimerización en suspensión incluyen, pero sin estar limitados a, el monómero que se esté polimerizando y compuestos hidrocarbonados que son líquidos en las condiciones de reacción. Ejemplos de diluyentes adecuados incluyen, pero sin estar limitados a, compuestos hidrocarbonados tales como propano, ciclohexano, isobutano, n-butano, n-pentano, isopentano, neopentano y n-hexano. Algunas reacciones de polimerización en bucle pueden producirse en condiciones de granel en las que no se usa diluyente. Un ejemplo es la polimerización de monómero de propileno como se describe en la patente de Estados Unidos n.º 5,455,314.

15 De acuerdo con otro aspecto más de esta descripción, el reactor de polimerización puede comprender al menos un reactor en fase gaseosa. Tales sistemas son conocidos en la técnica y pueden emplear una corriente de reciclado continuo que contiene uno o más monómeros continuamente recirculados a través de un lecho fluidizado en presencia del catalizador en condiciones de polimerización. Puede extraerse una corriente de reciclado del lecho fluidizado y recircularla otra vez al reactor. Simultáneamente, el producto polimérico puede extraerse del reactor y puede añadirse monómero nuevo o fresco para reemplazar el monómero polimerizado. Tales reactores de fase gaseosa pueden comprender un proceso para la polimerización de olefinas en fase gaseosa en varias 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 Estados Unidos números 5,352,749, 4,588,790 y 5,436,304.

25 Según otro aspecto más de la descripción, un reactor de polimerización a alta presión puede comprender un reactor tubular o un reactor de autoclave, ambos conocidos en la técnica. Los reactores tubulares pueden tener varias zonas en las que se añaden monómero nuevo, iniciadores o catalizadores. El monómero puede ser arrastrado en una corriente gaseosa inerte e introducido 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 de gas pueden mezclarse para la polimerización. Pueden emplearse apropiadamente calor y presión para obtener condiciones de reacción de polimerización óptimas.

30 De acuerdo con otro aspecto más de la descripción, el reactor de polimerización puede comprender un reactor de polimerización en solución en el que 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 la fase de vapor en contacto con el producto de reacción catalítica, en presencia o ausencia de material líquido. La zona de polimerización se mantiene a temperaturas y presiones que darán lugar a la formación de una solución del polímero en un medio de reacción. Puede emplearse agitación para obtener un mejor control de la temperatura y mantener mezclas de polimerización uniformes en toda la zona de polimerización. Se usan medios adecuados para disipar el calor exotérmico de polimerización. Estos reactores son conocidos en la técnica.

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

45 Las condiciones que son controladas para la eficiencia de la polimerización y para proporcionar propiedades de la resina incluyen temperatura, presión y concentraciones de diversos reaccionantes. 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 inferior a la temperatura de despolimerización según la ecuación de energía libre de Gibbs. Típicamente, esto incluye de 60°C a 280°C, por ejemplo, y de 70°C a 110°C, dependiendo del tipo de reactor de polimerización.

55 Presiones adecuadas también variarán según el tipo de reactor y polimerización. La presión para las polimerizaciones en fase líquida en un reactor de bucle es típicamente menor a 6895 kpa (1000 psig). La presión para la polimerización en fase gaseosa es normalmente aproximadamente 1379 kpa a 3447 kpa (200 a 500 psig). La polimerización a alta presión en reactores tubulares o autoclaves se desarrolla generalmente a aproximadamente 137895 kpa a 517107 kpa (20000 a 75000 psig). Los reactores de polimerización también pueden operar en una región supercrítica que se produce a temperaturas y presiones generalmente más altas. La operación por encima del punto crítico de un diagrama de presión/temperatura (fase supercrítica) puede ofrecer ventajas.

En una forma de realización, se emplea un proceso de polimerización en suspensión en el que el catalizador se

suspende en un medio orgánico inerte y se agita para mantenerlo en suspensión durante todo el proceso de polimerización. El medio orgánico puede ser, por ejemplo, una parafina, una cicloparafina o un compuesto aromático. Para la producción de polímeros de etileno, el proceso de polimerización en suspensión puede llevarse a cabo en una zona de reacción a una temperatura de 50°C a 110°C y a una presión en el intervalo de 689,5 kpa a 4826,3 kpa (100 psia a aproximadamente 700 psia) o superior. Se coloca al menos un monómero en la fase líquida de la suspensión en la que se suspende el catalizador, proporcionando así contacto entre el monómero y el catalizador. La actividad y la productividad del catalizador son relativamente altas. Tal como se usa en el presente documento, la actividad se refiere a los gramos de polímero producidos por gramo de catalizador sólido cargado por hora, y la productividad se refiere a los gramos de polímero producidos por gramo de catalizador sólido cargado.

La concentración de diversos reaccionantes puede controlarse para producir resinas con ciertas propiedades físicas y mecánicas. El producto de uso final propuesto que se formará por la resina y el método de formación de ese producto determinan las propiedades de la resina deseadas. Propiedades mecánicas incluyen pruebas de tracción, flexión, impacto, deformación progresiva, relajación de tensión y dureza. Propiedades físicas incluyen densidad, peso molecular, distribución de peso molecular, temperatura de fusión, temperatura de transición vítrea, temperatura de fusión cristalina, densidad, estereorregularidad, resistencia al crecimiento de grietas, ramificación de cadenas largas y mediciones reológicas.

Las concentraciones de monómero, comonómero, hidrógeno, cocatalizador, modificadores y donantes de electrones son importantes para producir estas propiedades de resina. El comonómero se usa para controlar la densidad del producto. El hidrógeno se usa para controlar el peso molecular del producto. Los cocatalizadores se pueden usar para alquilar, eliminar venenos y controlar el peso molecular. Los modificadores se pueden usar para controlar las propiedades del producto y los donantes de electrones afectan la estereorregularidad. Además, la concentración de venenos debe minimizarse, ya que influyen en las reacciones y propiedades del producto.

Después de la polimerización, pueden añadirse aditivos y modificadores al polímero para proporcionar un mejor procesamiento durante la fabricación y para las propiedades deseadas en el producto final. Aditivos incluyen modificadores de superficie tales como agentes de deslizamiento, antibloques, agentes de pegajosidad; antioxidantes tales como antioxidantes primarios y secundarios; pigmentos; adyuvantes de procesamiento tales como ceras/aceites y fluoroelastómeros; y aditivos especiales como retardadores de la llama, antiestáticos, depuradores, absorbedores, potenciadores de olores y agentes de degradación.

Polímeros tales como homopolímeros de polietileno y copolímeros de etileno con otras mono-olefinas pueden producirse de la manera descrita antes usando el catalizador (es decir, el catalizador de polimerización) preparado como se describe en el presente documento. Resinas poliméricas producidas como se describe en el presente documento pueden conformarse 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 colada. Por ejemplo, una resina polimérica puede extrudirse en una lámina, que luego se termoconforma en un artículo de uso final como un recipiente, una taza, una bandeja, una paleta, un juguete o un componente de otro producto. Ejemplos de otros artículos de uso final en los que pueden conformarse las resinas poliméricas incluyen tuberías, películas, botellas, fibras, y similares. Serían evidentes para los expertos en la técnica otros artículos de uso final.

En una forma de realización, la producción de un catalizador de polimerización por las metodologías descritas en el presente documento puede conducir a una mayor cantidad de Cr(VI) disponible en el soporte y la formación de un mayor número de sitios de polimerización catalíticamente activos que dan lugar a que el catalizador de polimerización tenga un mayor nivel de productividad que el soporte donante. Puesto que el soporte receptor es más económico que el compuesto que contiene cromo, el catalizador de polimerización que resulta de las metodologías descritas en el presente documento puede dar lugar a una mejora en la economía general del proceso.

45 Ejemplos

Habiéndose descrito la invención de forma general, los siguientes ejemplos se proporcionan como formas de realización particulares de la invención y para demostrar la práctica y ventajas de la misma. Se sobrentiende que los ejemplos se proporcionan a modo de ilustración y no pretenden limitar en modo alguno la especificación de las reivindicaciones a seguir.

Los siguientes materiales se usaron en todo el resto de los ejemplos como se indica. El material de soporte de sílice usado fue ES70, que es un soporte que está disponible comercialmente de Inneos Co. y tiene un tamaño promedio de partícula de 50 μm , una superficie específica de 300 m^2/g , y un volumen de poros de 1,6 cm^3/g .

El componente de Cr/sílice se preparó impregnando la sílice hasta humedad incipiente con un 5% en peso de Cr como una solución acuosa de CrO_3 . A continuación, la solución se secó agitando por evaporación a temperatura ambiente hasta que fluyó libremente.

La base de alúmina usada fue la alúmina-A, que es otro soporte disponible comercialmente de W.R. Grace. La alúmina tiene un tamaño promedio de partícula de 100 μm , una superficie específica de 300 m^2/g , y un volumen de poros de 1,3 cm^3/g .

El componente de Cr/alúmina se preparó impregnando la base de alúmina con aproximadamente 6% en peso de Cr como una solución acuosa de CrO_3 . A continuación, la solución se secó agitando por evaporación a temperatura ambiente hasta que fluyó libremente.

5 La sílice, Cr/sílice, alúmina y Cr/alúmina se secaron luego individualmente en un lecho fluidizado elevando la temperatura hasta 200°C. En esta etapa, se hacía referencia a todos los componentes como vírgenes. El secado se realizó para garantizar que toda el agua líquida era eliminada de los poros antes de la mezcla física de estos componentes para evitar el movimiento cromatográfico de agua de poros y Cr de un componente a otro. En algunos ejemplos, los componentes se activaron calcinando a una temperatura superior a 200°C usando un procedimiento descrito en el presente documento. El componente de soporte (ya sea sílice o alúmina) y el componente que contiene Cr (ya sea Cr/sílice o Cr/alúmina) se mezclaron en una proporción de 3:1 de soporte:compuesto que contiene Cr. Específicamente, se colocaron aproximadamente 10 gramos de la mezcla en un tubo de cuarzo de 44,5 mm (1,75 pulgadas) equipado con un disco de cuarzo sinterizado en la parte inferior. Mientras la mezcla se apoyaba en el disco, se insufló oxígeno puro, previamente secado a través de una columna de tamices moleculares 13x, a través del disco a una velocidad lineal de 0,045 a 0,051 metros cúbicos/hora (1,6 a 1,8 pies cúbicos normales por hora) para crear un lecho fluidizado. En algunos ejemplos, se usó nitrógeno seco o aire como gas de fluidización en lugar de oxígeno. Seguidamente, se encendió un horno eléctrico alrededor del tubo de cuarzo y la temperatura se elevó a una velocidad de 400°C por hora a 400°C (primera temperatura de coactivación). La mezcla se dejó fluidizar durante 24 horas en el oxígeno seco. Seguidamente, se recogió una parte de la mezcla como la primera muestra y se almacenó bajo nitrógeno seco para protegerla de la atmósfera antes de la prueba. El resto de la mezcla se calentó a continuación hasta 500°C (segunda temperatura de activación) a la misma velocidad de calentamiento, se dejó fluidizar durante 24 horas en oxígeno seco, seguido de la segunda toma de muestras. De manera similar, se llevó a cabo el procedimiento a temperaturas de coactivación de 600°C, 700°C, 800°C y 900°C para las muestras tercera, cuarta, quinta y sexta, respectivamente. De este modo, la última muestra tomada a 900°C había experimentado el efecto acumulativo de todas las temperaturas de coactivación anteriores. Este hecho se usará en las interpretaciones de resultados más adelante en el presente documento.

El contenido de Cr(VI) en las muestras se midió por valoración frente a sulfato de amonio ferroso. Específicamente, se sumergieron aproximadamente 0,5-1 gramos de la muestra en una solución de ácido sulfúrico 2N y se agitó durante 30 minutos antes de la valoración. Se añadieron dos gotas de solución de sulfato de fenantrolina hierro(II) como indicador. La solución de valoración de sulfato de amonio ferroso se calibró frente a una solución patrón de dicromato de potasio, todos los cuales están disponibles comercialmente de Aldrich Co.

Ejemplo de referencia 1

En este ejemplo, se usó una técnica analítica sencilla para explorar el nivel de saturación de Cr(VI) en diferentes condiciones de calcinación. La técnica estaba basada en la tendencia previamente definida de soportes a "saturarse" con Cr(VI). Para cada sustrato y conjunto de condiciones de calcinación, la superficie solo mantendrá un cierto nivel máximo de Cr(VI). Si se aplica más, el exceso simplemente se descompone en cromo trivalente. La Figura 1 es una representación gráfica de la activación de $\text{Cr(VI)}/\text{nm}^2$ en función de la carga inicial de cromo después de calcinar a 425°C, 650°C y 870°C como se indica, que muestra este comportamiento de saturación. Estos catalizadores se prepararon por impregnación de CrO_3 sobre sílice Davison Calidad 952. La calcinación de la muestra se llevó a cabo en un tubo de cuarzo de 4,7626 cm (1,875 pulgadas) de diámetro, equipado con una placa de distribución de cuarzo sinterizado. El gas de fluidización fue oxígeno seco a 0,0394 m^3/h (1,4 pies^3/h) de velocidad con un tiempo de mantenimiento de 5 horas.

Por tanto, una sílice puede coactivarse con Cr/sílice, una que contenga más Cr del que se permite que sea Cr(VI) por su cobertura de saturación. Después de la activación, se determinó el contenido de Cr(VI) de la mezcla por valoración. Si la conversión a Cr(VI) es mayor de lo que sería posible a partir del componente Cr/sílice solo, entonces debe haberse producido migración a la sílice pura para soportar el Cr(VI) adicional. Los resultados demuestran que la carga máxima de Cr(VI) en estas condiciones se produce a 425°C.

Ejemplo de referencia 2

En este ejemplo, se investigó la migración entre sílices vírgenes. Una parte de Cr/sílice virgen se mezcló físicamente con tres partes de sílice virgen y las dos se coactivaron por fluidización a diversas temperaturas en oxígeno seco durante 24 horas. Por "virgen" se entiende que el componente no tuvo un tratamiento térmico previo, salvo el secado a 200°C para eliminar primero el agua líquida residual de los poros antes de mezclar. Se llevaron a cabo experimentos de coactivación cada 100°C entre 400°C y 900°C. Como un "control" para la serie, también se llevaron a cabo activaciones similares de un componente de Cr/sílice solo. Los resultados de estos experimentos se muestran en la Figura 2, que indica la retención de Cr(VI) en estas muestras.

55 El cambio en Cr(VI) se cuantifica en la Figura 2, que representa la cantidad de Cr(VI) retenida después de la activación en función de la temperatura de activación. En este caso, el eje no se expresa como átomos de $\text{Cr(VI)}/\text{nm}^2$, sino como un porcentaje del cromo total presente que es retenido como Cr(VI). La curva inferior, curva A, representa la activación de un componente de Cr/sílice solo. Esta curva muestra el comportamiento de saturación observado en la Figura 1. La sílice no puede contener más Cr(VI) que este valor, por lo que incluso a 400°C ya

existe una pérdida de Cr(VI). La curva A también representa lo que se observaría a partir de la mezcla coactivada de Cr/sílice con sílice si no hubiera migración de Cr entre los dos componentes. En la curva A, la cantidad de Cr(VI) retenida está limitada por la cantidad de superficie de sílice disponible solo en el componente de Cr/sílice.

5 Como contraste, la curva superior, curva B, en la Figura 2 representa la cantidad de Cr(VI) que podría esperarse del equilibrio completo del Cr entre las dos fuentes de sílice. Esta curva es simplemente la curva A multiplicada por 4, puesto que ahora hay 4 veces más superficie de sílice disponible (de una proporción de mezcla de 1 parte de Cr/sílice y 3 partes de sílice). Ahora hay suficiente superficie disponible que solo a 800°C y 900°C sería de esperar que la cobertura de saturación diera lugar a una pequeña pérdida de Cr(VI). A otras temperaturas, todo el cromo debe permanecer hexavalente, sin estar limitado por la máxima cobertura de saturación.

10 La curva C de la Figura 2 representa los valores de retención de Cr(VI) realmente observados a partir de las mezclas coactivadas. Dado que cada punto en la curva C está por encima de la curva A, está claro que definitivamente se ha producido una gran migración de cromo, incluso a 400°C. Es posible que la migración se hubiera producido a temperaturas incluso más bajas, pero esto se consideró más allá de la fiabilidad de la técnica. Puesto que todo el cromo es hexavalente entre 400 y 700°C, no puede decirse si se ha producido un equilibrio completo de Cr(VI) entre
15 las dos fuentes de sílice, o algo menos. Sin embargo, los puntos a 800 y 900°C sugieren alguna cuantificación de la cantidad de transferencia. Se ha alcanzado aproximadamente el 85% del equilibrio total en estas condiciones, aunque no puede decirse a qué temperatura se produjo este nivel de transferencia.

Ejemplo de referencia 3

Se investigaron cuatro posibles métodos para transferir cromo a un soporte de sílice virgen.

20 I. Transferencia por cromatografía.

Se investigó la posibilidad de transferir cromo por evaporación cromatográfica y absorción de agua líquida de los poros. Las sílices comerciales y los catalizadores de Cr/sílice normalmente todavía contienen un 8-10% de agua de poros incluso después de secar a 100°C. Durante el tratamiento térmico entre 100 y 150°C, se observó visualmente
25 que el agua de los poros abandonaba los poros. Se observaron gradientes locales de Cr en el lecho transportados desde el interior del lecho por agua de poro que se mueve hacia arriba por evaporación. Así, el Cr podría transferirse de una partícula a otra, dependiendo de la cantidad de agua de poros que queda después del secado.

II. Transferencia por evaporación de cromo

Se investigó la posibilidad de que la transferencia de cromo se produzca mediante evaporación y redeposición del cromo en su partícula vecina. Se analizaron dos catalizadores de Cr/sílice diferentes mediante fluorescencia de rayos X (XRF) antes y después de la activación a 900°C durante 24 horas en oxígeno circulante. Los resultados de este análisis se presentan en la Tabla 1. Los resultados demuestran que dentro de la precisión del experimento, no se perdió Cr.

Tabla 1. Análisis por XRF de Cr/sílice antes y después de la activación.		
Muestra	Relación Cr / Si por XRF	
	Virgen	Después de 24h a 900°C.
Catalizador 1	0,113	0,112
Catalizador 2	0,082	0,104

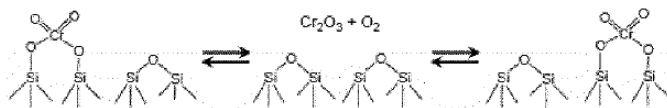
35 Se investigó la evaporación de Cr como mecanismo de movilidad de Cr usando un activador de doble tubo como se ilustra en la Figura 3. Con referencia a la Figura 3, el activador 400 de doble tubo se construyó a partir de vidrio de cuarzo, donde el tubo exterior 420 contenía Cr/sílice 430, mientras que el tubo interior 415 contenía sílice 425; tanto el Cr/sílice 430 como la sílice 425 estaban apoyados en discos 435 de cuarzo sinterizado poroso que tenían aproximadamente 2 mm de grosor; el oxígeno entraba en el sistema desde la corriente de alimentación 405 y salía del sistema desde la corriente de salida 410. Durante la activación, el diseño forzó al oxígeno primero a moverse a
40 través del lecho de Cr/sílice 430 a alta temperatura, probablemente llevando cualquier Cr volátil con él, y luego a través del lecho de sílice 425 mantenida exactamente a la misma temperatura. Una vez cargado, el activador 400 de doble tubo estaba rodeado por un horno eléctrico (no mostrado) y la activación se llevó a cabo como se ha descrito antes en oxígeno seco durante 24 horas a 900°C. Aunque se llevaron a cabo varias pruebas de este modo, no se encontró evidencia de transferencia de Cr de un lecho a otro. Esto sugiere que la transferencia no se realiza a través
45 de la vaporización del Cr, o al menos que no puede abarcar una distancia de 2 mm en la fase gaseosa a 900°C.

III. Transferencia por ciclo Redox (Migración en N₂)

Se investigó un mecanismo alternativo de migración de Cr a través del contacto de partículas. Se investigó la posibilidad de que el Cr migre mediante una ciclo entre Cr(III) y Cr(VI) en la superficie. Este mecanismo se muestra en el Esquema 1:

5

Esquema 1



Tal ciclo requiere la oxidación de Cr(III) por oxígeno gas. No debería ser posible en ausencia de transferencia de oxígeno. Por tanto, se repitió el experimento en el Ejemplo 2, salvo que la calcinación se realizó en nitrógeno seco circulando en lugar de oxígeno. Se mezcló Cr(VI)/sílice, que contenía aproximadamente 5% de Cr y secado a 200°C, en una proporción 1:3 con sílice virgen, también secada previamente a 200°C. A continuación, la mezcla se calentó a diversas temperaturas, que variaron de 300°C a 900°C, y se mantuvo durante 24 horas fluidizada bajo nitrógeno circulando. Después de cada etapa de calentamiento, se tomó una muestra para su análisis, y luego se calentó la mezcla restante hasta la siguiente temperatura progresivamente más alta. Para comparación, se realizaron también una serie de controles usando Cr(VI)/sílice solo que se expuso al mismo procedimiento de calentamiento. Los resultados de estos experimentos se muestran en la Figura 4.

10

15

Los resultados demuestran que hay una pérdida importante en Cr(VI) cuando la calcinación se realiza en nitrógeno. El Cr(VI) se descompone a Cr(III) y oxígeno a una temperatura temprana, y el subproducto oxígeno es barrido por el nitrógeno, haciendo imposible la reoxidación. Sin embargo, a pesar de la severa y temprana pérdida de Cr(VI) está claro que se produjo alguna transferencia. La curva A en la Figura 4 muestra el experimento control con Cr/sílice sola calentada donde no se produce transferencia. Esta curva representa la cantidad máxima de Cr(VI) que puede ser soportada por el componente original de Cr/sílice. La curva B es simplemente la curva A multiplicada por cuatro. Representa el resultado esperado en el caso de que haya un equilibrio completo entre las dos fuentes de sílice. La curva C representa los resultados reales obtenidos por la coactivación de la mezcla. Se encuentra entre la curva A y la curva B, lo que indica que se produjo alguna transferencia, incluso a 300°C, a pesar de la rápida descomposición de Cr(VI). A 600°C, la migración se hizo tan fuerte que casi alcanzó un equilibrio completo. Es decir, la curva C y la curva B se fusionan a aproximadamente 600°C. Esto sugiere que el ciclo redox, aunque se produce casi con seguridad, no es el único o incluso el principal medio de movimiento de Cr.

20

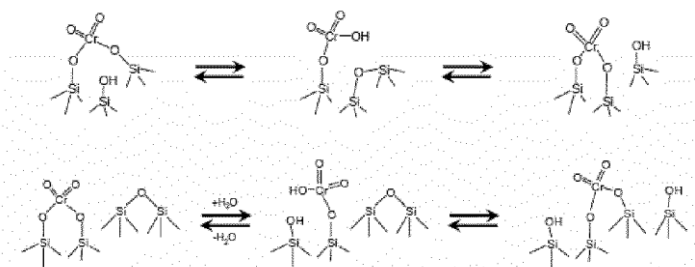
25

IV. Transferencia por hidrólisis (Migración entre sílices a 900°C)

Se investigó otro mecanismo de migración de Cr. En este caso, se consideró la migración de Cr por hidrólisis y reformado de los enlaces Cr-O-Si, ya sea por los silanoles de superficie adyacentes o por trazas de humedad en el gas de fluidización. Este mecanismo se describe en el Esquema 2:

30

Esquema 2



Para probar estas posibilidades, Cr/sílice y sílice se coactivaron de nuevo como antes, salvo que cada componente se activó primero solo en oxígeno durante 24 horas a 900°C antes de mezclar. Se activó Cr/sílice que contenía 5% de Cr solo a 900°C y se calcinó también sílice sola a 900°C. Luego se mezclaron juntos en una proporción de 1:3 (Cr/sílice a sílice) y se coactivaron a varias temperaturas de 400°C a 900°C en oxígeno seco durante 24 horas. Si se requiere humedad para la migración de Cr, entonces la transferencia de Cr debería inhibirse severamente en estas condiciones. Los resultados de estos experimentos se representan en la Figura 5.

35

40

Nuevamente se muestran tres líneas. La línea A muestra el experimento control con Cr/sílice a 900°C. Una vez calcinado a 900°C, la reactivación a menores temperaturas no cambia nada. La cantidad de Cr(VI) se fija de manera irreversible mediante el tratamiento a 900°C, por lo que se obtiene una línea recta horizontal. Esta línea también representa los resultados esperados de la mezcla si no se produce migración. La línea B es la línea A multiplicada

por cuatro, que representa los valores de Cr(VI) esperados si hay un equilibrio completo de la Cr entre los dos componentes. Y la línea C representa los resultados realmente obtenidos de la mezcla.

En este ejemplo, casi no hay migración de Cr a 400°C e incluso hasta 700°C la migración es bastante pequeña. Solo a las temperaturas más altas, 800-900°C, la transferencia se hace más significativa, alcanzando aproximadamente el 60% del equilibrio total. Este resultado es un fuerte indicativo de que el grado de recocido o deshidratación de la superficie gobierna la transferencia de Cr(VI). Si esto indica la participación directa de silanos de superficie o no es incierto. También podría reflejar el recocido general y la reorganización de la superficie que acompaña las altas temperaturas. Es posible que para que el Cr sea móvil, la superficie de la sílice también debe ser algo móvil. Una vez recocida a 900°C, puede requerir temperaturas similares para obtener nuevamente una movilidad significativa. De forma alternativa, podría especularse que son necesarias trazas de humedad en la corriente de gas de la migración, y que una vez calcinados a 900°C, los soportes no liberan humedad hasta que la temperatura se acerque de nuevo.

Para distinguir entre estas dos posibilidades, se repitió el experimento, salvo porque la coactivación se llevó a cabo en oxígeno que se roció primero por agua destilada, para alcanzar el 100% de humedad a 25°C. Es decir, se mezcló Cr/sílice calcinado en oxígeno seco con sílice, también calcinada en oxígeno seco, y los dos se coactivaron en oxígeno húmedo a 400°C y 600°C. Si la humedad en la corriente de gas es la principal responsable de la transferencia, podría esperarse apreciar más migración de la que se apreció en la Figura 4 anterior. Los resultados se muestran en la Figura 6. No hay cambios en la migración en comparación con la Figura 5. Esto sugiere que la humedad en la corriente de gas no es el principal impulsor de la transferencia de Cr, o que la sílice a 900°C no se rehidrata fácilmente en estas condiciones.

Ejemplo de referencia 4

En este ejemplo, se investigó la migración entre sílice virgen y calcinada. Se mezcló Cr/sílice virgen (secado a 200°C) con tres partes de sílice que ya se había calcinado a 900°C. Esta mezcla se coactivó seguidamente a 400-900°C en oxígeno durante 24 horas. Los resultados de este experimento se muestran en la Figura 7.

Comparando la curva experimental C con las curvas control A y B, se observó que se había producido una pequeña migración a 400°C. Esto está de acuerdo con la Figura 5 (Ejemplo 3) y sugiere que ambas superficies necesitan ser hidratadas para una transferencia efectiva a bajas temperaturas. Se produjo una mayor migración a 600°C, aunque no está claro que esto represente más de lo que ocurrió en la Figura 5 (Ejemplo 3). Sin embargo, a 900°C se ha producido una migración significativa, que representa aproximadamente el 56% del valor de equilibrio. También se muestra en la Figura 7, para comparación, la curva D derivada de la coactivación de Cr/sílice virgen con sílice virgen. Existe una gran diferencia entre la curva C y la curva D, lo que indica claramente que el Cr se mueve más fácilmente en los materiales hidratados a baja temperatura. Sin embargo, a 900°C, ambas curvas se fusionan como podría esperarse. También se llevó a cabo el experimento inverso, en el que se coactivó Cr/sílice a 900°C con sílice a 200°C. En este caso, el Cr/sílice era una calidad comercial comercializada por Inneos como EP30X que contenía 1% de Cr y tenía un tamaño promedio de partícula de aproximadamente 100 micrómetros. Se activó comercialmente en aire seco, luego se coactivó con tres partes de sílice virgen en oxígeno seco durante cinco horas. Los resultados se muestran en la Figura 8. De nuevo, no se observó migración a 400°C. Sin embargo, a 600°C la transferencia de Cr llegó a ser bastante significativa, y a 800°C había alcanzado el equilibrio completo. Así, la transferencia desde una superficie recocida a una virgen parece haberse producido más fácilmente que cuando se lleva a cabo en la dirección inversa. Se observó que el catalizador tenía un cambio de color de verde a amarillo, que indicaba una migración del Cr a la sílice virgen.

Ejemplo de referencia 5

En un esfuerzo por comprender la rapidez con la que se produce la tasa de transferencia de Cr entre sílices dentro del intervalo de temperatura de 400°C a 900°C, se realizaron dos experimentos usando temperaturas intermedias. Se mezclaron físicamente en una proporción 1:3 Cr/sílice y sílice, ambos calcinados individualmente a 600°C, luego se coactivaron en oxígeno durante diversos tiempos que variaban de 1 a 24 horas. Una serie de muestras se coactivó a 400°C y otra a 600°C. Los resultados de estos experimentos se representan en la Figura 9. Del gráfico se desprende claramente que el equilibrio no es inmediato, sino que requiere un contacto prolongado en estas condiciones. El equilibrio no se ha alcanzado incluso después de 24 horas. Como era de esperar, la migración fue algo más rápida a 600°C que a 400°C.

Ejemplo 6

Se investigaron tres tipos de migraciones; migración entre alúminas vírgenes, entre alúminas calcinadas y entre alúminas vírgenes y calcinadas.

Con el fin de investigar la migración entre alúmina virgen, se llevaron a cabo algunas pruebas para determinar si el Cr(VI) podía transferirse entre bases de alúmina. La Figura 10 muestra el resultado de la coactivación de 1 parte de Cr/alúmina virgen con 3 partes de alúmina virgen a diversas temperaturas. Aunque la prueba se vuelve más incierta para la alúmina, se observó que también es de aplicación para alúminas el mismo patrón de migración de Cr observado entre las sílices. La migración puede apreciarse a temperaturas tan bajas como 400-500°C, y a 900°C la

transferencia alcanzó aproximadamente el 85-90% del valor esperado del equilibrio completo. Este comportamiento es comparable al que se observó entre sílices vírgenes en la Figura 2 (Ejemplo 2) en las mismas condiciones.

5 Para la migración entre alúminas calcinadas, los dos componentes de alúmina se calcinaron antes de la mezcla y coactivación para determinar qué efecto tenía esto sobre la migración de Cr. Se mezcló Cr/alúmina, previamente calcinado a 900°C, con tres partes de alúmina, que también se había calcinado a 900°C. Estos dos componentes se mezclaron y coactivaron en oxígeno a diversas temperaturas como se ha descrito antes. Los resultados de estos experimentos se muestran en la Figura 11. No se observó ninguna migración a 400°C, y apenas trazas a 600°C. Sin embargo, a 900°C se produjo transferencia de Cr, alcanzando aproximadamente 60-65% del valor esperado del equilibrio completo. Este comportamiento es muy similar al observado entre sílices calcinadas en la Figura 5 (Ejemplo 3). Este resultado es otro indicativo de que el grado de recocido o deshidratación de la superficie influye fuertemente en la transferencia de Cr(VI).

15 Para la migración entre alúminas vírgenes y calcinadas, se coactivó Cr/alúmina, que ya había sido calcinado a 900°C en oxígeno, con alúmina virgen a diversas temperaturas. Se representó el grado de migración en la Figura 12. Con referencia a la Figura 12 a 400°C, se observó muy poca migración. La cantidad aumentó ligeramente a 600°C, y luego se volvió más significativa a 900°C, alcanzando el 61% del valor de equilibrio. Así, el comportamiento de transferencia entre alúminas fue similar al observado entre sílices, en la Figura 8 (Ejemplo 4).

20 La figura 13 muestra la combinación opuesta. Se coactivó Cr/alúmina virgen con alúmina que se había calcinado previamente a 900°C. A 400°C no está claro si se produjo migración, pero dado el resultado en la Figura 12, parece probable que se haya producido poca transferencia. A 600°C se observó una transferencia significativa, y a 900°C se produjo un alto grado de migración, alcanzando aproximadamente el 70-75% del equilibrio total. Así, una vez más, el comportamiento de transferencia entre alúminas parece muy similar al observado entre sílices, como se muestra en la Figura 7 (Ejemplo 4) para comparación.

Ejemplo de referencia 7

25 En este ejemplo, se investigó la migración entre alúmina y sílice. Las cuatro combinaciones investigadas son entre sílice virgen y alúmina virgen, sílice calcinada y alúmina calcinada, sílice virgen y alúmina calcinada y sílice calcinada y alúmina virgen.

30 Primero, se investigó la migración entre sílice virgen y alúmina virgen. Se investigaron ambas combinaciones, Cr/sílice virgen y alúmina virgen, así como Cr/alúmina virgen y sílice virgen. El cromo también podría transferirse durante la coactivación de sílice a alúmina y viceversa. La Figura 14 muestra los resultados de un experimento en el que se mezcló Cr/sílice virgen con alúmina virgen en una proporción de 1:3, luego se coactivó con oxígeno a diversas temperaturas durante 24 horas como se ha descrito antes. La transferencia de sílice a alúmina pareció ser muy similar a la de sílice a sílice en la Figura 5 (Ejemplo 3). Se observó un alto grado de movilidad a la temperatura más baja probada, 400°C. A 900°C, la transferencia había alcanzado aproximadamente 60% del equilibrio completo. La migración en la dirección opuesta pareció producirse incluso de modo más favorable. La Figura 15 representa los resultados de un experimento en el que se mezclaron Cr/alúmina virgen con sílice virgen en una proporción de 1:3, y luego se coactivaron como antes. Este fue el único caso encontrado en el que la transferencia alcanzó el equilibrio completo.

40 En segundo lugar, se investigó la migración entre sílice calcinada y alúmina calcinada. También fue posible la transferencia de sílice calcinada a alúmina calcinada. La Figura 16 muestra los resultados obtenidos cuando se coactivó Cr/sílice, previamente calcinado a 900°C, con tres partes de alúmina, también previamente calcinada individualmente a 900°C. El comportamiento de transferencia fue de nuevo muy similar a dos sílices calcinadas, como se muestra antes en la Figura 5 (Ejemplo 3). Se observó poca o ninguna migración después de la coactivación a 400°C. Se observó un poco más a 600°C, y significativamente más a 900°C, donde se alcanzó el 44% del equilibrio completo. La transferencia en la dirección opuesta de nuevo parecía producirse de modo más favorable. La Figura 17 muestra los resultados obtenidos de la coactivación de Cr/alúmina a 900°C con tres partes de sílice a 900°C. El patrón es muy similar, salvo porque en este caso se alcanzó 63% del equilibrio a 900°C.

45 Finalmente, se investigó la migración entre sílice y alúmina, una de las cuales se calcinó. Se investigaron ambas alternativas, Cr/sílice virgen y alúmina calcinada, así como Cr/sílice calcinada y alúmina virgen. Finalmente, también se realizaron otros dos experimentos en los que se transfirió Cr de sílice a alúmina. En la Figura 18, se coactivó Cr/sílice virgen con alúmina que ya se había calcinado a 900°C. Se observó migración a la temperatura más baja probada, 400°C, y a 900°C había alcanzado la mitad del valor de equilibrio. En la Figura 19, Cr/sílice, previamente calcinado a 900°C, se coactivó con alúmina virgen. Se produjo poca transferencia a 400°C, más a 600°C, y a 900°C se alcanzó aproximadamente el 46% del valor de equilibrio.

Ejemplo de referencia 8

55 Para comparar entre un lecho fijo y un lecho fluidizado, se llevaron a cabo varios experimentos con los componentes de sílice y Cr/sílice del Ejemplo 2 con un tamaño promedio de partícula de 50-100 µm. En este experimento, el recipiente de reacción usado para la fluidización 100 se ilustra en la Figura 20. Con referencia a la Figura 20, el recipiente de reacción 100 comprendía un tubo activador 105 con un orificio superior 110, un orificio inferior 115 y un

disco poroso 120 de soporte. Se colocaron 10 cm de sílice virgen blanca 125 sobre el disco poroso 120 de soporte. La sílice virgen 125 se cubrió luego con aproximadamente 1 cm de una capa de catalizador 130 que comprendía Cr/sílice verde que se había activado comercialmente a 900°C. La capa de catalizador 130 se cubrió luego con una segunda capa de 10 cm de sílice virgen 135 de manera que la capa de catalizador 130 quedó entre dos capas de sílice virgen 125 y 135. Para un experimento de lecho fijo, el aire entraba por el orificio superior 110 y salía por el orificio inferior 115. Para un experimento de lecho fluidizado, el aire entraba por el orificio inferior 115 y salía por el orificio superior 110. La temperatura se elevó a 150°C/hora hasta 900°C, donde se mantuvo durante 24 horas.

Cuando comenzó el experimento, se produjo una marcada separación entre las capas. Puesto que el Cr/sílice en la capa de catalizador 130 tenía un color verde oscuro, el límite era fácil de ver visualmente. Era de esperar que la migración causase una difuminación de los límites de la capa, arriba y abajo, a medida que se formaban gradientes de Cr debido al movimiento macroscópico de Cr en las capas de sílice. Sin embargo, una vez finalizado el experimento, se encontró que las separaciones de los límites eran muy marcadas. En la interfase de las dos capas se observó una banda de transición amarilla de solo aproximadamente 0,5 a 1 mm. Esto sugiere que existe una resistencia considerable al flujo de Cr. Sin pretender estar limitados por la teoría, una partícula de Cr/sílice en el límite pierde cierta fracción de su Cr en su esfera de contacto inmediato de partículas de sílice. A su vez, esas partículas receptoras pasan entonces a una fracción aún más pequeña de su Cr a su esfera de partículas en contacto. Así, se desarrolla un gradiente pronunciado en una corta distancia y se pierde la fuerza impulsora para el flujo en masa. En contraste, un lecho fluidizado expone continuamente cada partícula de Cr/sílice a una muestra representativa bien mezclada de la población de partículas de sílice no promovidas.

También se llevó a cabo otro tipo de experimento de lecho fijo. Se usó un recipiente de reacción similar al ilustrado en la Figura 20. Las muestras eran una mezcla 50/50 de la misma sílice virgen y Cr/sílice verde a 900°C comercial. En este caso, los dos componentes se dejaron fluidizar durante una hora a temperatura ambiente para asegurar una mezcla homogénea invirtiendo la corriente de entrada y salida de flujo de aire como se ha descrito antes. A continuación, se invirtió de nuevo el flujo de aire para crear un lecho fijo de componentes ya mezclados. La activación se llevó a cabo de nuevo a 900°C con un flujo de aire desde la parte superior para evitar el movimiento de partículas. La reoxidación del Cr(III) se produjo rápidamente en este entorno, indicando el movimiento del Cr. Cuando el tubo había estado a 900°C durante solo 1 hora, se enfrió y se examinó. El lecho ya había cambiado de verde a naranja-beige, indicando una migración muy rápida en el lecho fijo. Después de 5 horas a 900°C, la muestra se había vuelto completamente naranja. Los valores de Cr(VI) obtenidos se presentan en la Tabla 3, donde se puede apreciar que después de 5 horas, aproximadamente el 95% se habían convertido en hexavalentes. El éxito de la transferencia de Cr en este segundo experimento de lecho fijo, comparado con la imposibilidad de transferencia de Cr en el primer experimento de lecho fijo, sugiere nuevamente una distancia de transferencia muy limitada. Es decir, probablemente el Cr se transfiere (en este período de tiempo) de una partícula de Cr/sílice a un entorno de partículas circundantes que solo tienen unas pocas partículas de profundidad. Cuando el lecho ya está bien mezclado, esto no es una desventaja.

Tabla 3. Comparación de la transferencia de Cr en lecho fijo frente a fluido.

			Resultados con lecho fijo		Resultados con lecho fluido	
Primer componente	Segundo componente	Coactivación* a 900°C	% Cr(VI)	Conversión a Cr(VI)	% Cr(VI)	Conversión a Cr(VI)
Cr/Sílice 850°C	Ninguna	Ninguna	0,525	58%	0,525	58%
Cr/Sílice 850°C	Sílice Virgen *	1 hora	0,341	81%	0,352	80%
Cr/Sílice 850°C	Sílice Virgen *	5 horas	0,401	95%	0,417	94%

* *Coactivación en el mismo flujo de aire seco. Proporciones de mezcla de Cr/sílice a sílice, lecho fijo: 1,14 a 1, lecho fluido: 1,03 a 1.*

Se llevó a cabo un tercer experimento usando un lecho fluidizado similar al ilustrado en la Figura 20 para investigar la movilidad del cromo. Para comparar, se usó un experimento 50/50 similar descrito anteriormente. El flujo de aire y las temperaturas usadas no cambiaron. Después de 1 hora a 900°C, el lecho fluidizado también se había vuelto de un color naranja-beige, y era casi indistinguible del catalizador de lecho fijo. Después de 5 horas también se había vuelto naranja. Los valores de Cr(VI) se presentan en la Tabla 3, y son casi indistinguibles entre los dos lechos. Así, los dos modos de activación, lecho fijo y fluidizado, parecieron ser igualmente efectivos, al menos en este experimento.

Ejemplo de referencia 9

5 Este ejemplo demuestra la migración de Cr en un entorno comercial para proporcionar una utilización más eficiente del Cr disponible. Se cargó un catalizador comercial vendido por Inneos como EP30X (Muestra 9A) en un activador comercial. El activador era un recipiente de 1066,8 mm (42 pulgadas) de diámetro equipado con una placa distribuidora PROCEDYNE. Se cargaron 272,2 kg (600 libras) de la muestra 9A, y se calcinó esta carga en un gas de fluidización de aire seco que se desplazaba a través del recipiente como se ha descrito antes a una velocidad de flujo de 0,076 m/s (0,25 pies/s). La temperatura de activación se elevó hasta 857,2°C (1575°F) a una velocidad de 1,36°C (2,5°F) por minuto. A continuación, se mantuvo a 857,2°C (1575°F) durante 12 horas, y luego se enfrió hasta casi temperatura ambiente antes de la descarga y el muestreo. Se encontró que esta activación normal tenía una concentración de Cr(VI) de 0,3865% en peso. Así, del 1% del Cr presente, solo aproximadamente el 39% se convirtió a Cr(VI).
10

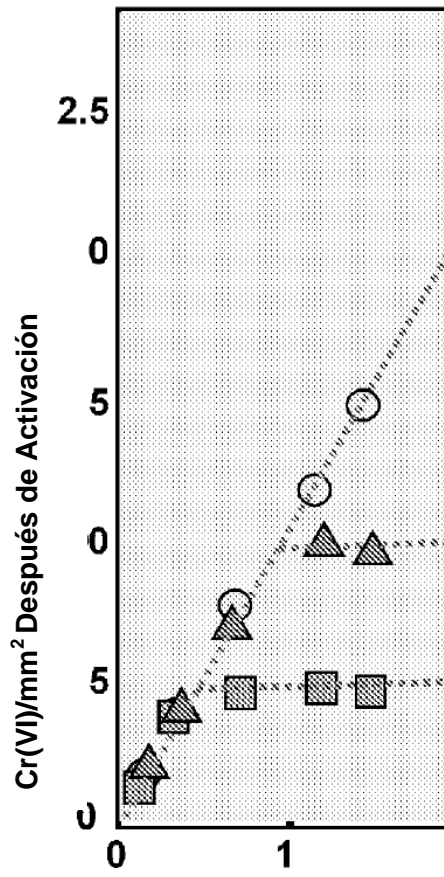
15 En una segunda activación, se cargó el mismo recipiente con 136,1 kg (300 libras) de EP30X y 136,1 kg (300 libras) de sílice que tenía una porosidad similar a la de EP30X pero que carecía de cromo. Los 272,2 kg (600 libras) combinados de catalizador y mezcla de sílice (Muestra 9B) se activaron en condiciones idénticas a las descritas antes. Se encontró que el contenido de Cr(VI) era 0,3938% en peso. Este resultado demuestra que aproximadamente el 79% del total de Cr presente se convirtió en Cr(VI) debido a la migración de Cr(III) inactivo del EP30X para formar Cr(VI) activo en la sílice que lo acompaña.

20 Las dos muestras 9A y 9B se probaron entonces para determinar la actividad de polimerización. La muestra 9A produjo actividades de 680,4-907,2 kg/kg/h (1500-2000 lb/lb/h), mientras que la muestra 9B produjo actividades similares de 725,7-952,5 kg/kg/h (1600-2100 lb/lb/h). La similitud en las actividades de polimerización para ambas muestras es otra señal de que el Cr transferido se iba a activar en la sílice, de lo contrario, la actividad de la muestra 9B debería haber sido aproximadamente la mitad de la actividad de la muestra 9A. Ambas muestras, 9A y 9B produjeron valores de índice de fluidez comparables de 0,85 a 0,90 y valores de HLMI de 50 a 55. Así, la muestra 9B no sufrió pérdida de actividad ni potencial de índice de fluidez, aunque solo contenía la mitad del Cr total. Esto indica un uso más eficiente del Cr para formar Cr(VI).
25

REIVINDICACIONES

1. Un método que comprende:
poner en contacto un soporte donante que comprende un metal o un compuesto que contiene metal y un soporte base (es decir, un soporte metalizado) con un soporte receptor que no contiene un compuesto activo, especie o precursor de polimerización para generar una mezcla, donde el soporte base y el soporte receptor están seleccionados del grupo que consiste en alúmina, sílice-titania, aluminofosfato, circonia, titania o combinaciones de los mismos; y calentar la mezcla en un intervalo de 400°C a 1000°C para producir un catalizador de polimerización, donde un metal o un compuesto que contiene metal migra desde el soporte donante al soporte receptor.
2. El método de la reivindicación 1, donde el soporte donante se forma por contacto con un compuesto que contiene cromo.
3. El método de la reivindicación 1, donde el soporte donante no se ha calentado hasta 200°C o más antes del contacto con el soporte receptor, o donde el soporte donante se ha calentado hasta 200°C o más antes del contacto con el soporte receptor.
4. El método de la reivindicación 1, donde el soporte donante tiene una superficie específica en el intervalo de 10 m²/g a 1000 m²/g.
5. El método de la reivindicación 2, donde el compuesto que contiene cromo es un compuesto soluble en agua.
6. El método de la reivindicación 2, donde el compuesto que contiene cromo es un compuesto soluble en compuestos hidrocarbonados, o donde el soporte donante comprende de 0,0001% a 15% en peso de cromo final del catalizador original.
7. El método de la reivindicación 1, donde el soporte receptor es un soporte que no se ha puesto en contacto con y/o no comprende un compuesto activo de polimerización.
8. El método de la reivindicación 1, donde el soporte receptor tiene una superficie específica en un intervalo de 10 m²/g a 1000 m²/g o donde el soporte donante y el soporte receptor se ponen en contacto en una proporción de aproximadamente 1:1.
9. El método de la reivindicación 1, donde la puesta en contacto se produce mediante mezcla en seco del soporte donante y el soporte receptor.
10. El método de la reivindicación 1, donde la puesta en contacto se produce en un lecho fijo o en un lecho fluidizado.
11. El método de la reivindicación 1, donde el catalizador de polimerización tiene una cantidad incrementada de las especies de cromo hexavalente cuando se compara con el soporte donante.

Figura 1



Carga de cromo inicial

Figura 2

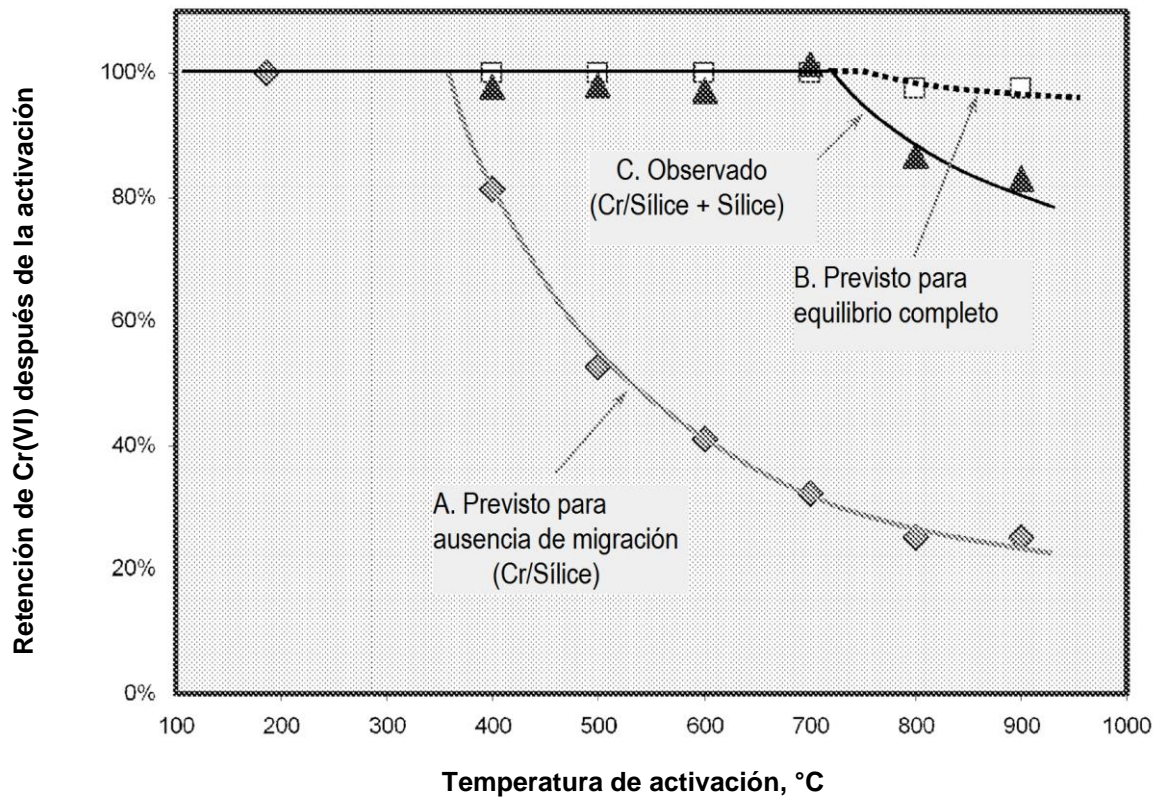


Figura 3

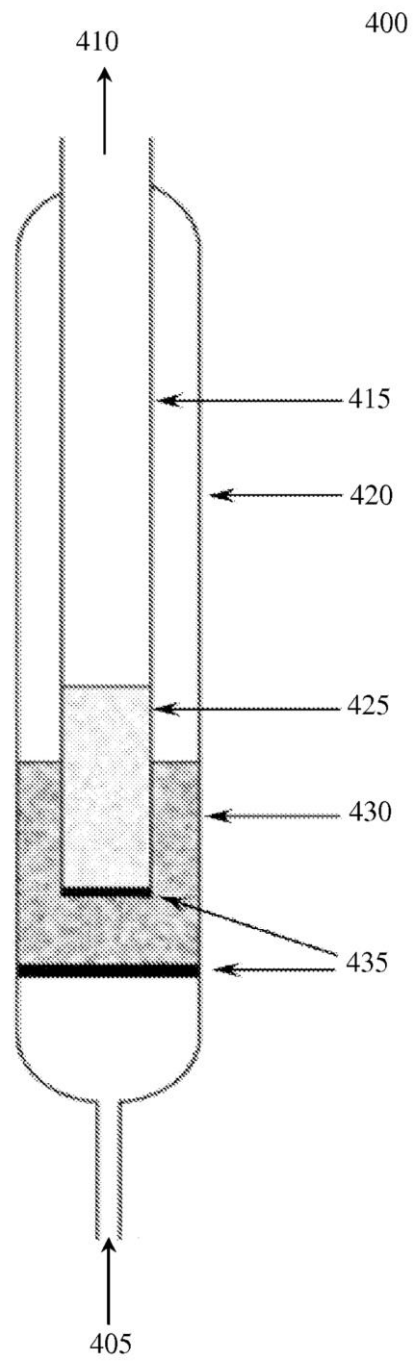


Figura 4

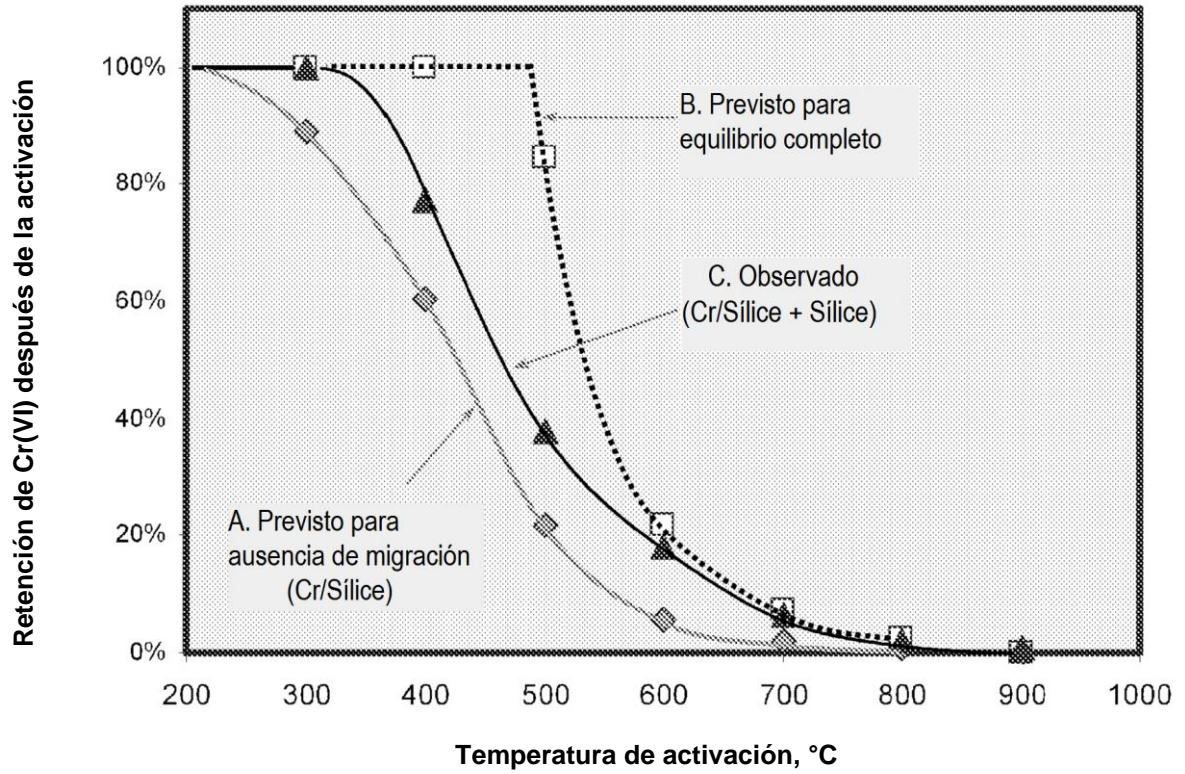


Figura 5

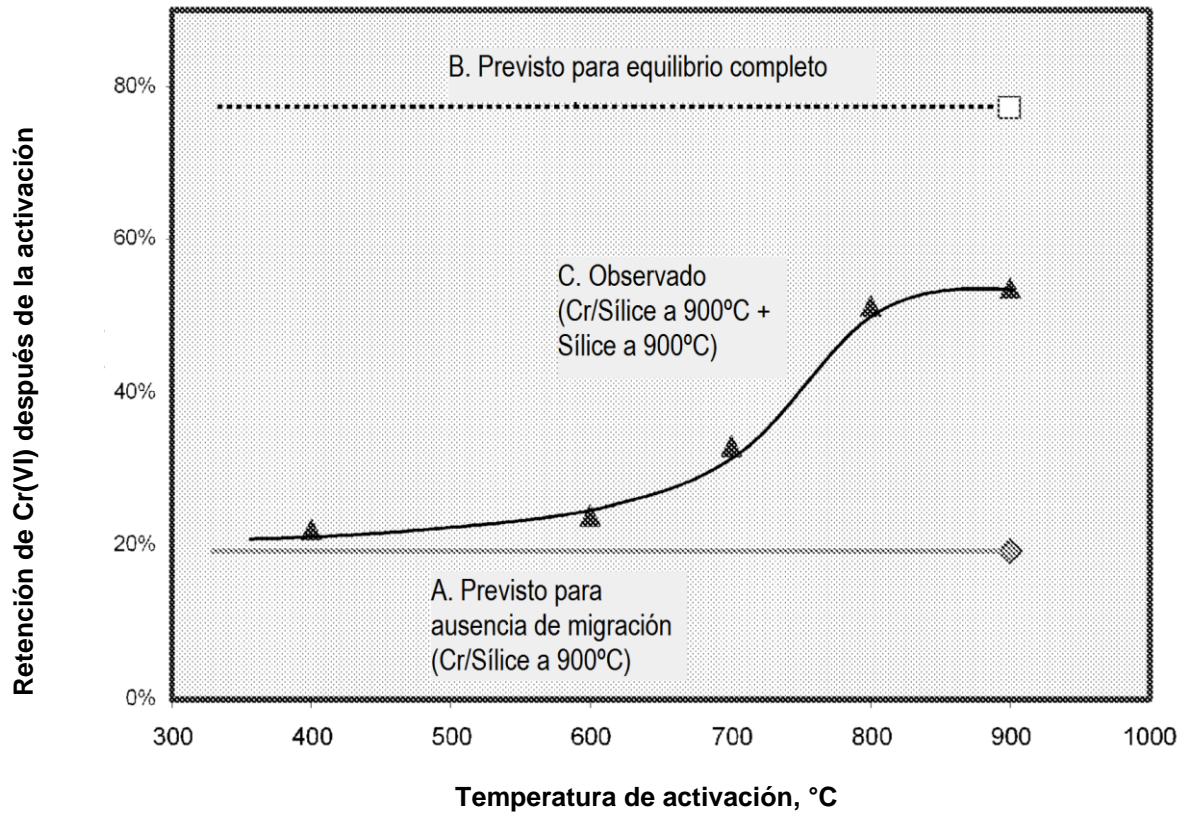


Figura 6

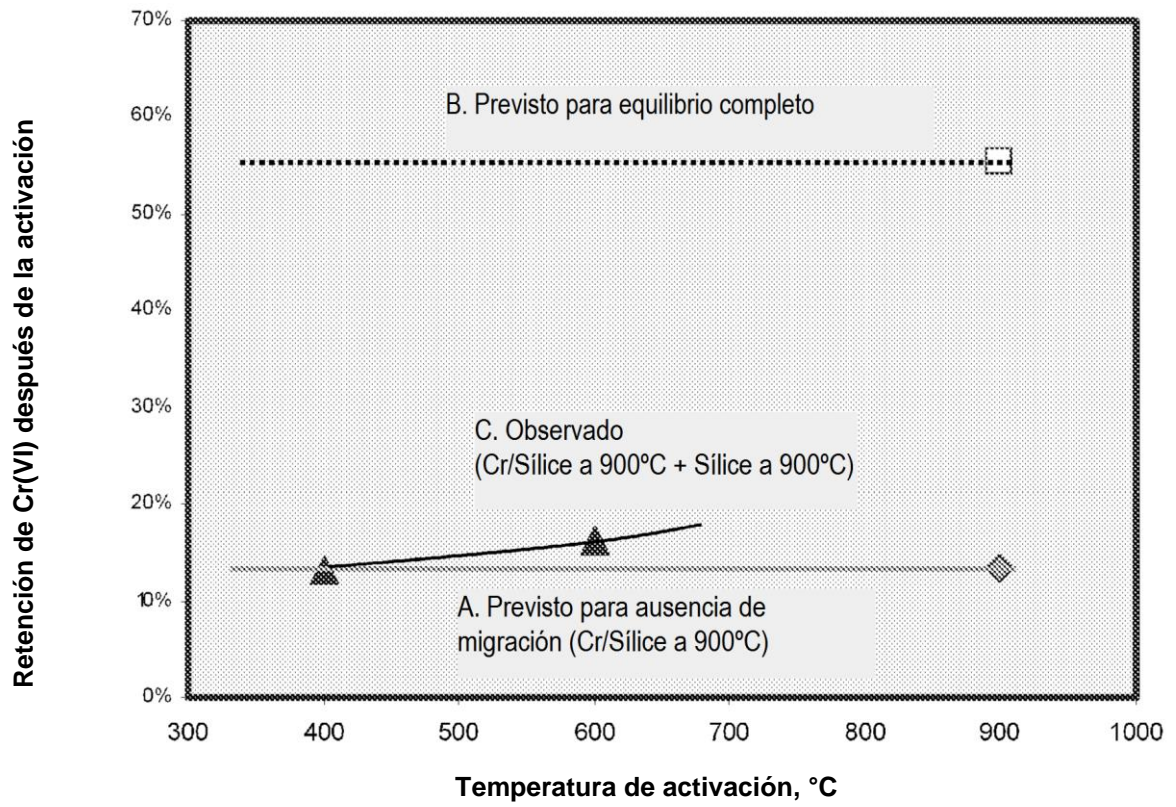


Figura 7

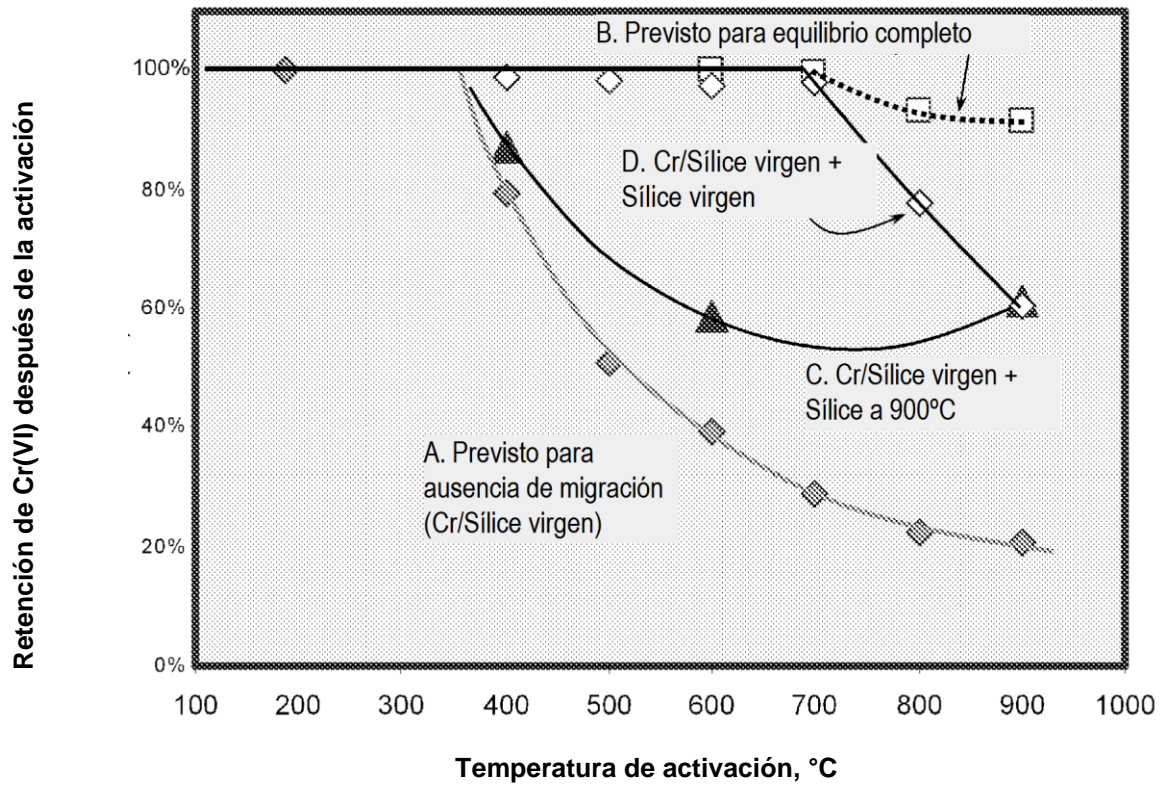


Figura 8

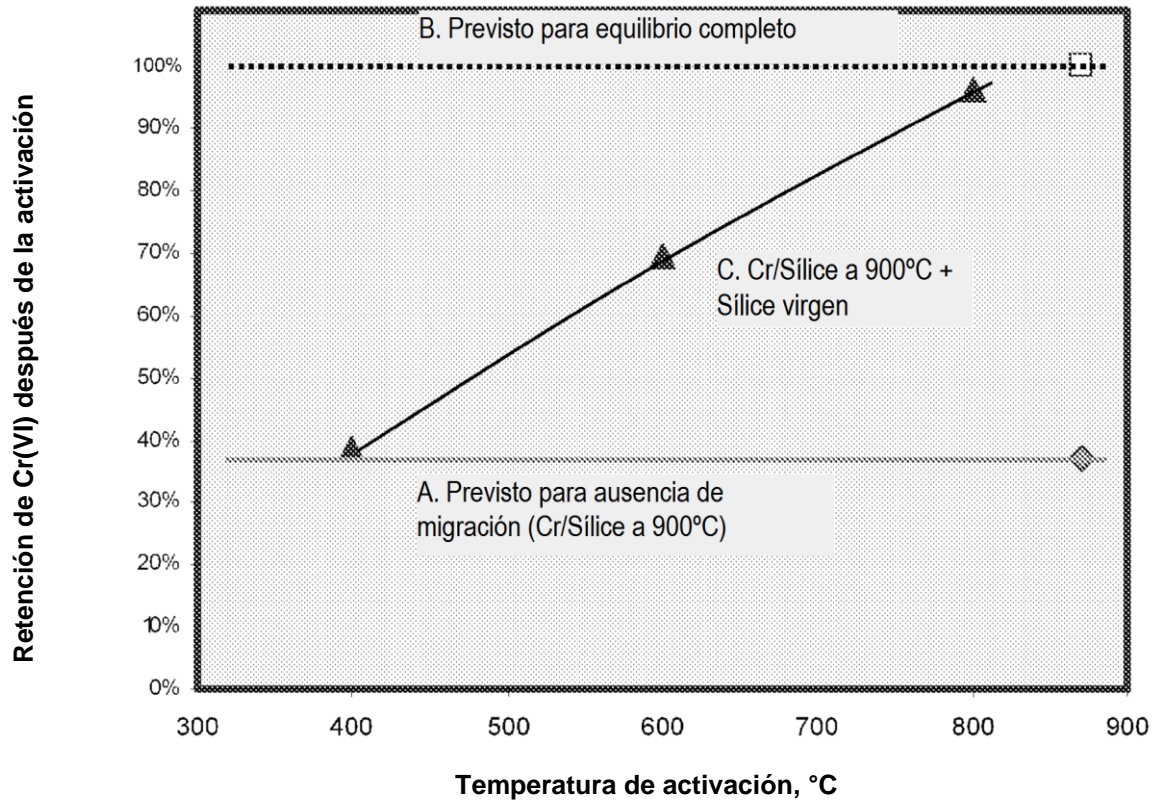


Figura 9

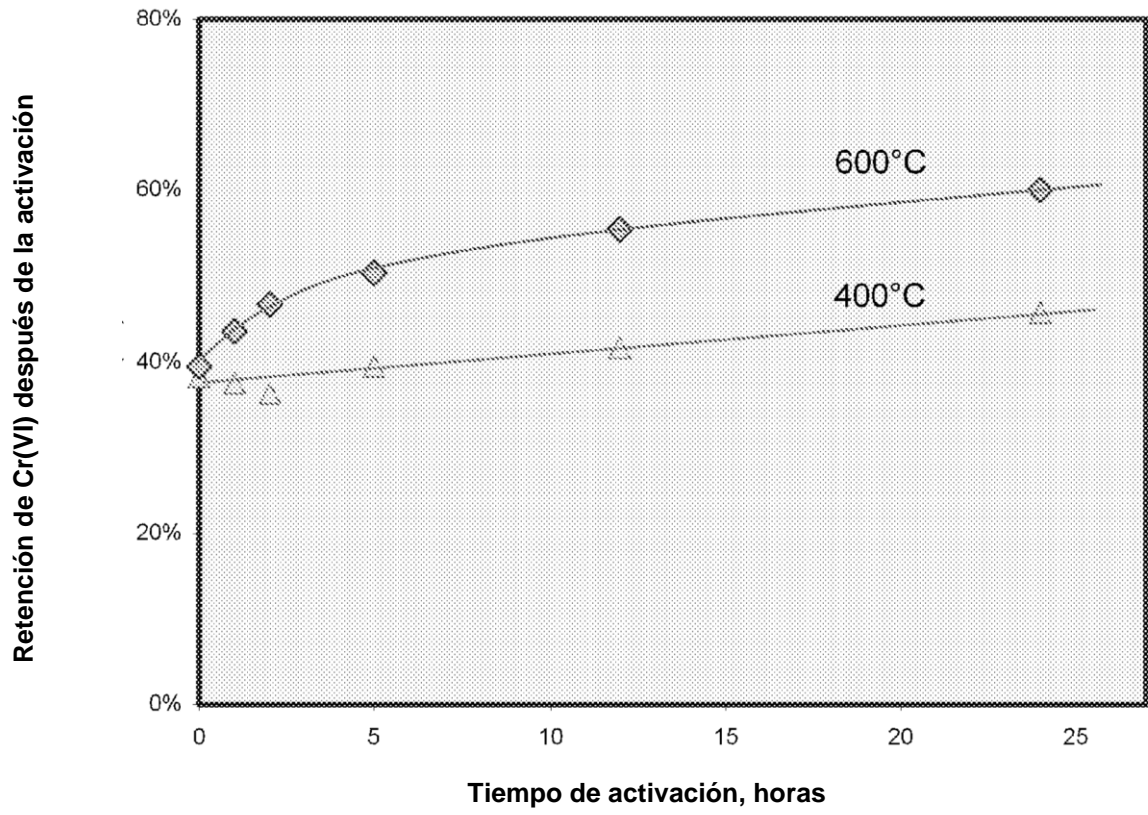


Figura 10

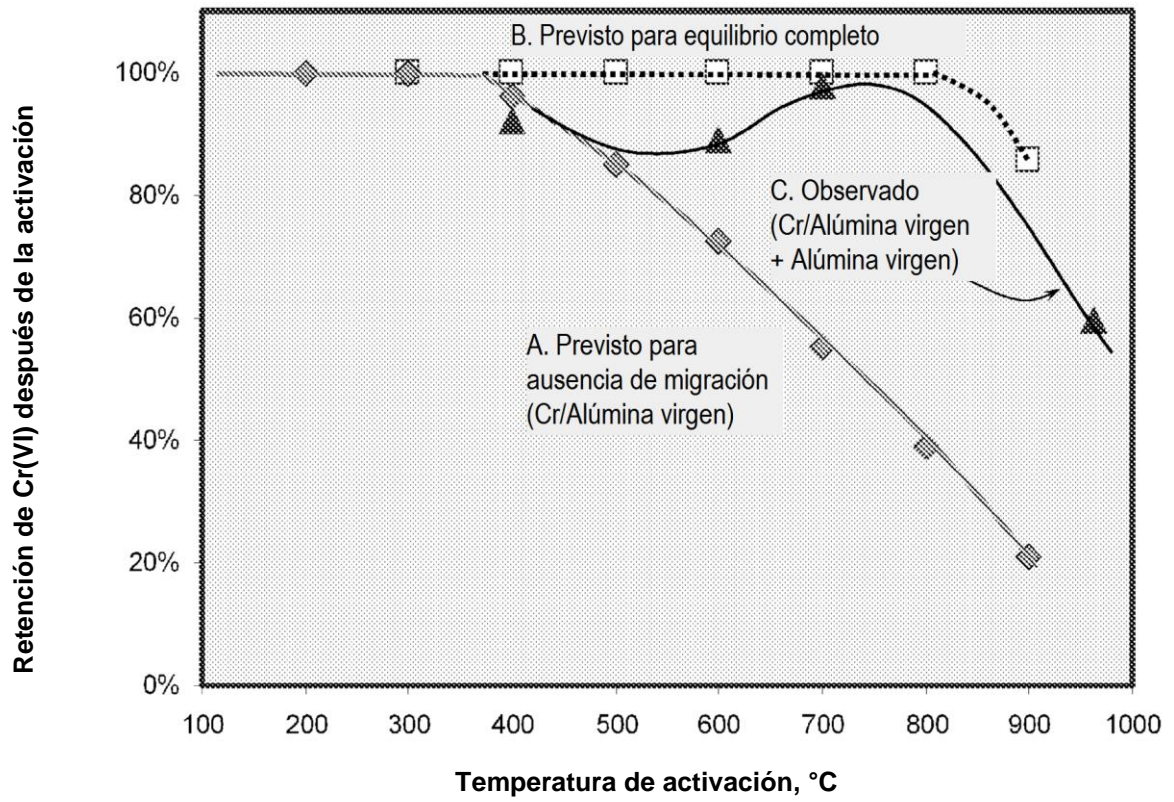


Figura 11

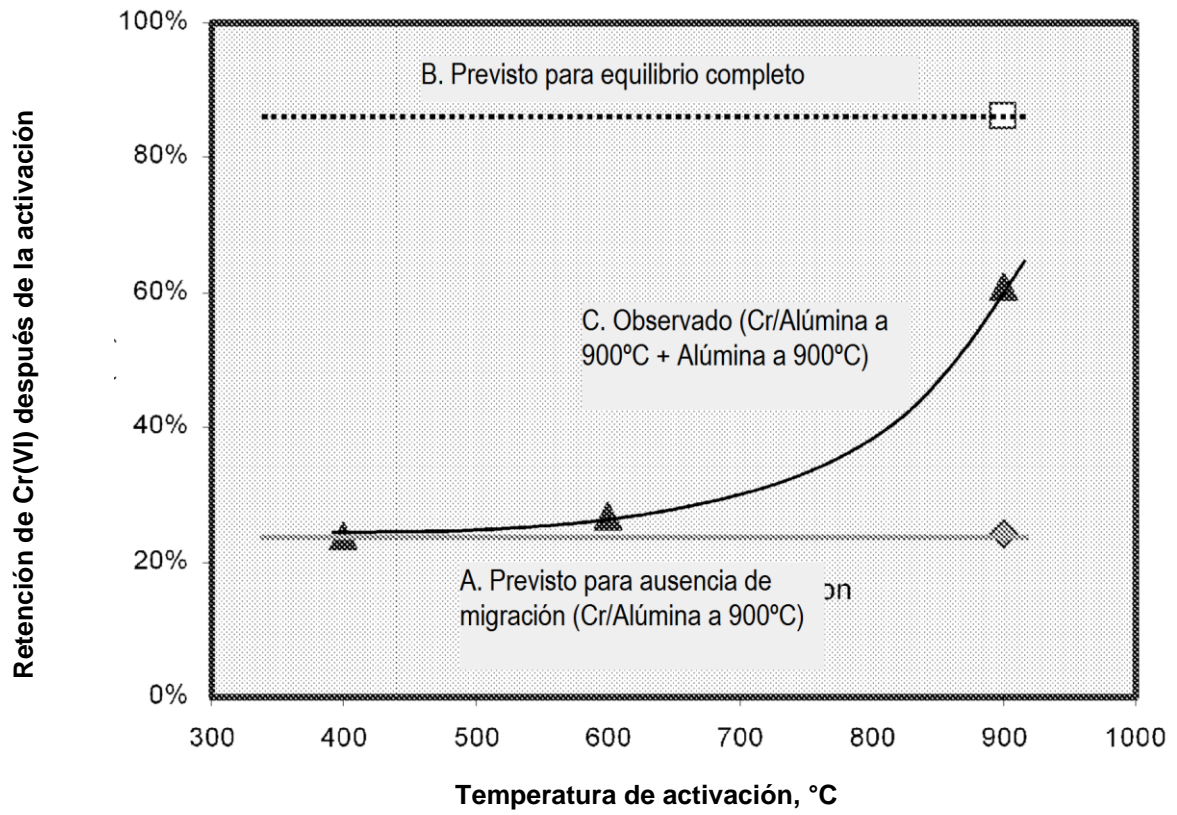


Figura 12

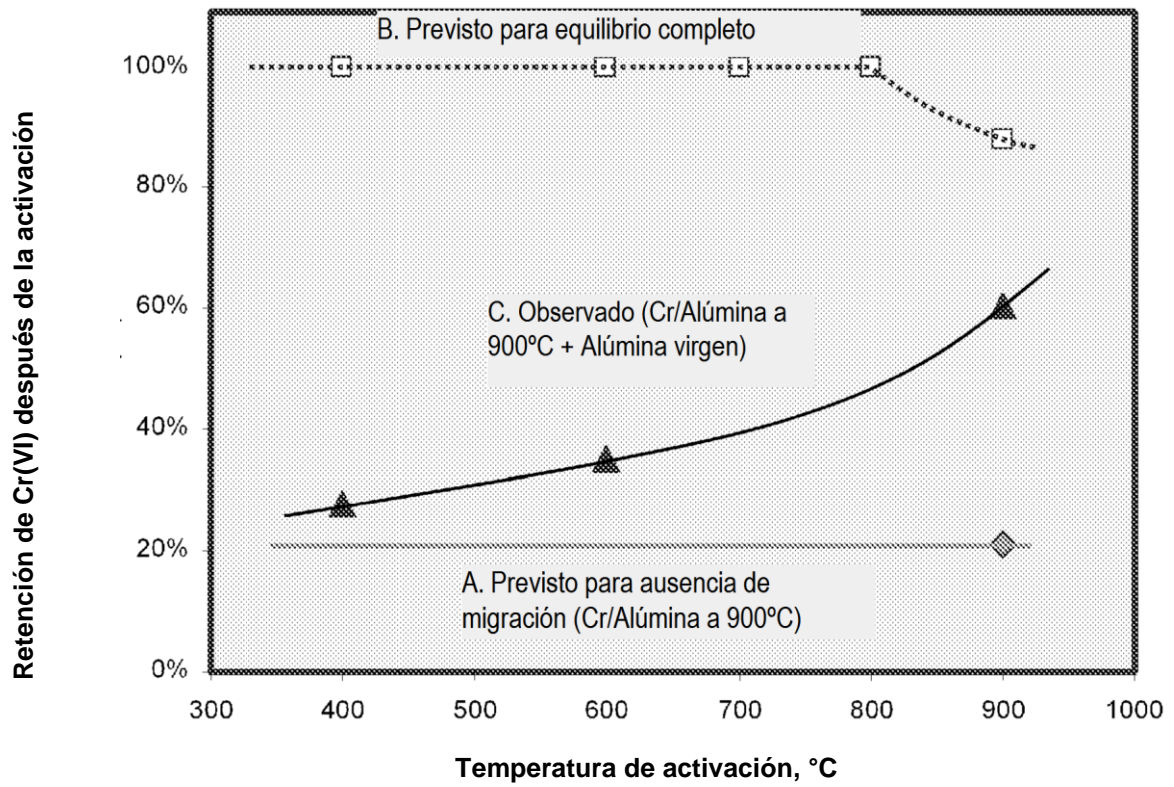


Figura 13

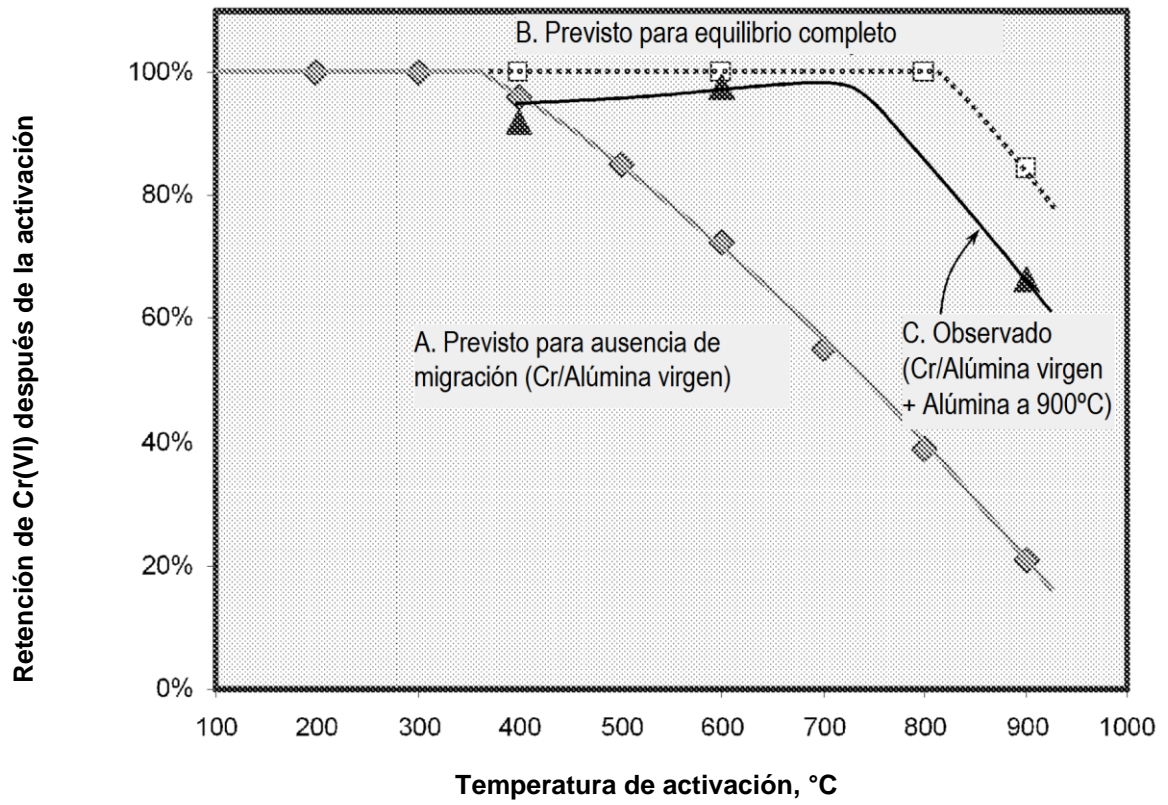


Figura 14

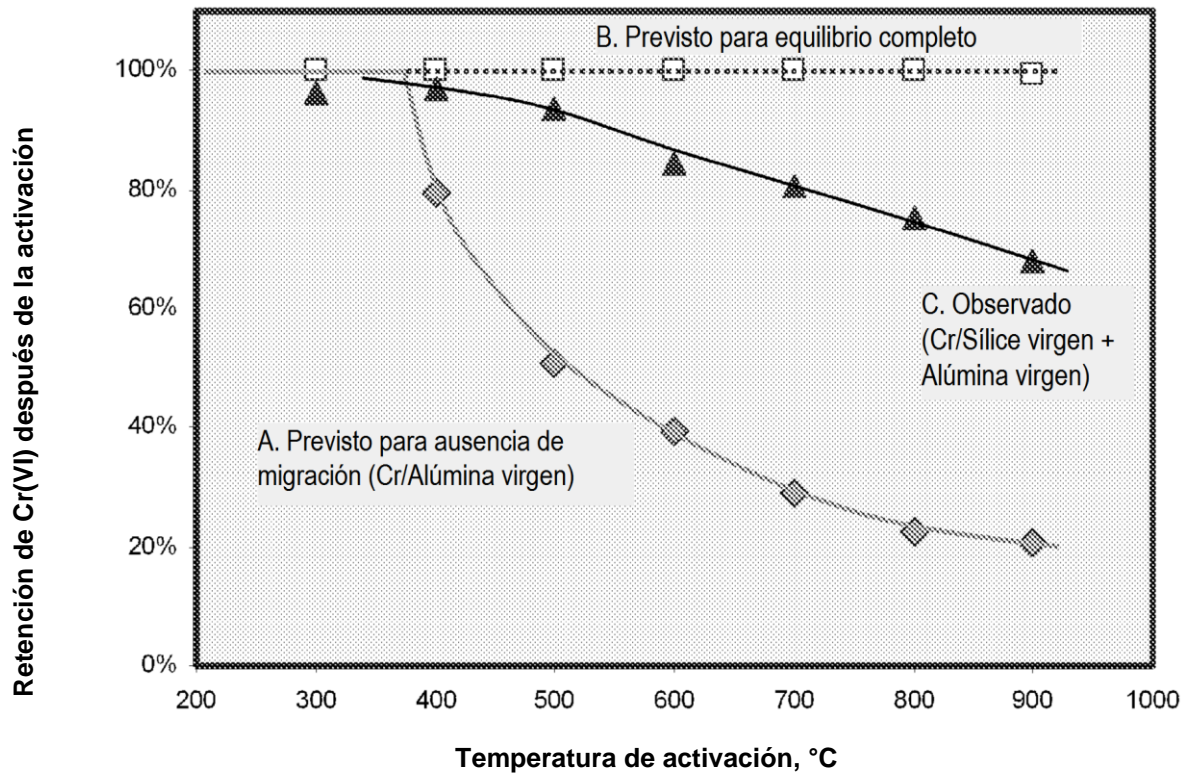


Figura 15

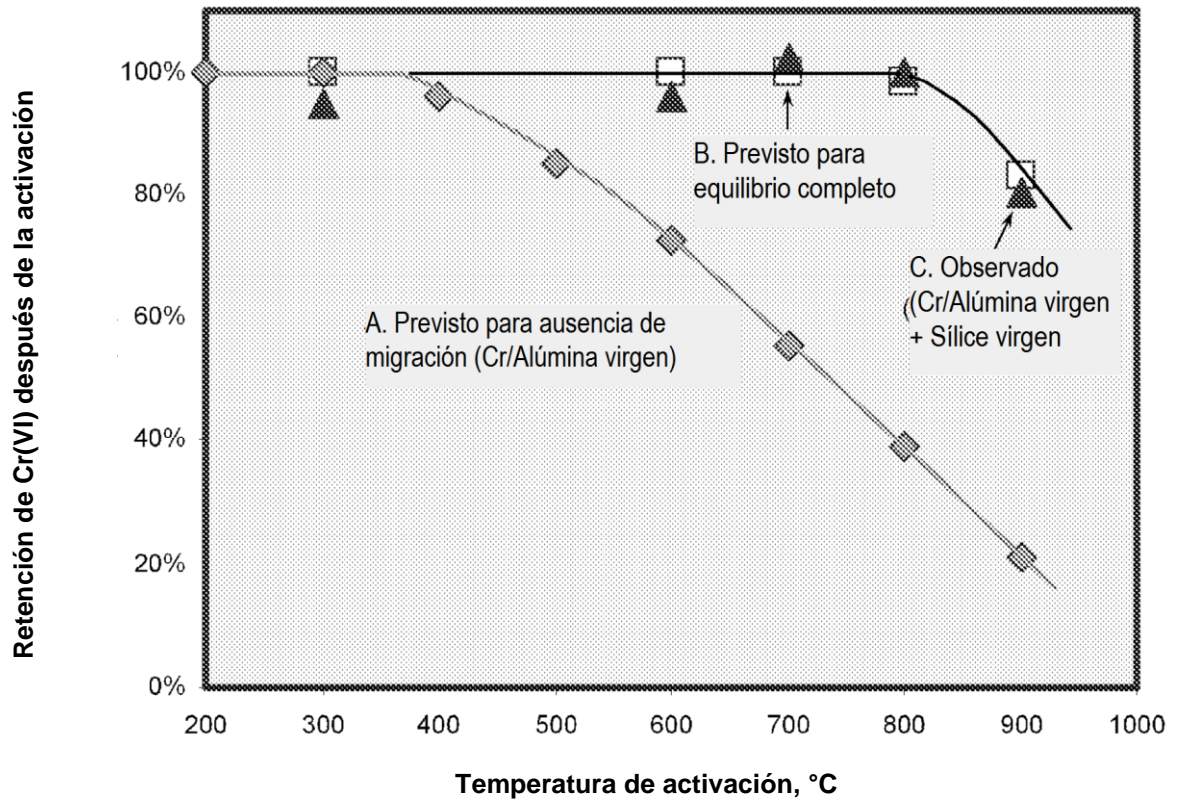


Figura 16

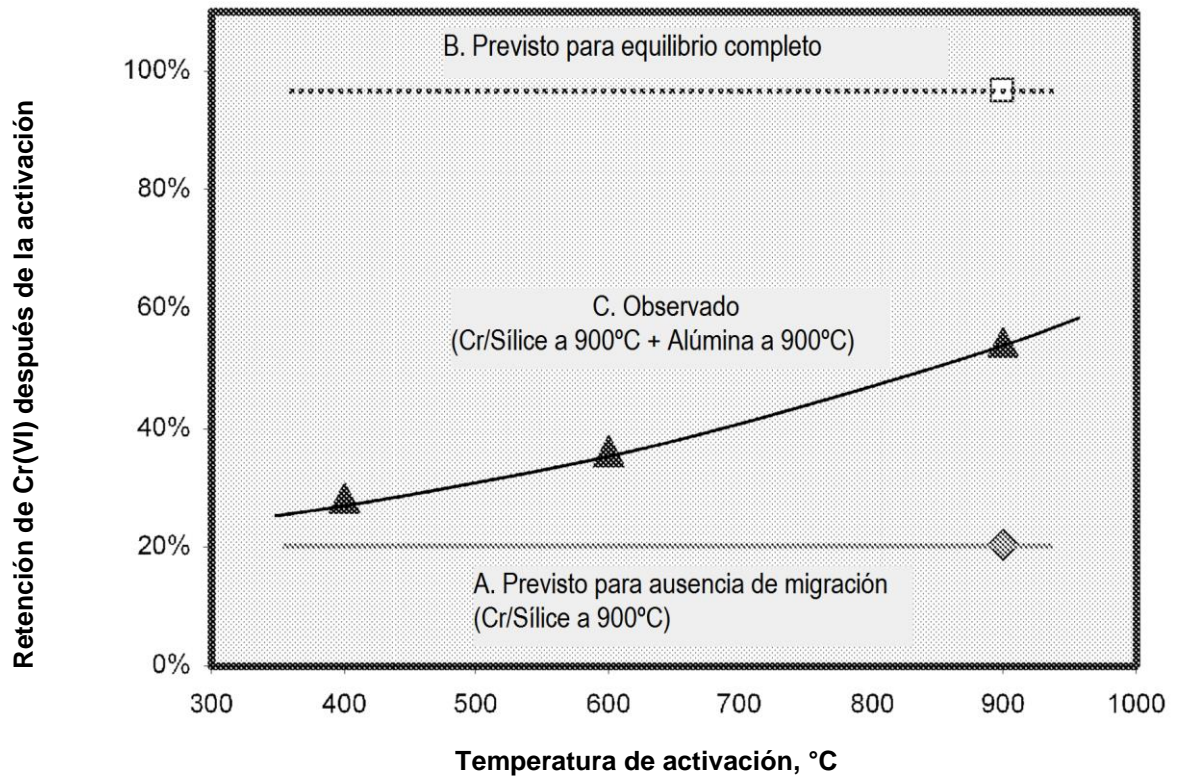


Figura 17

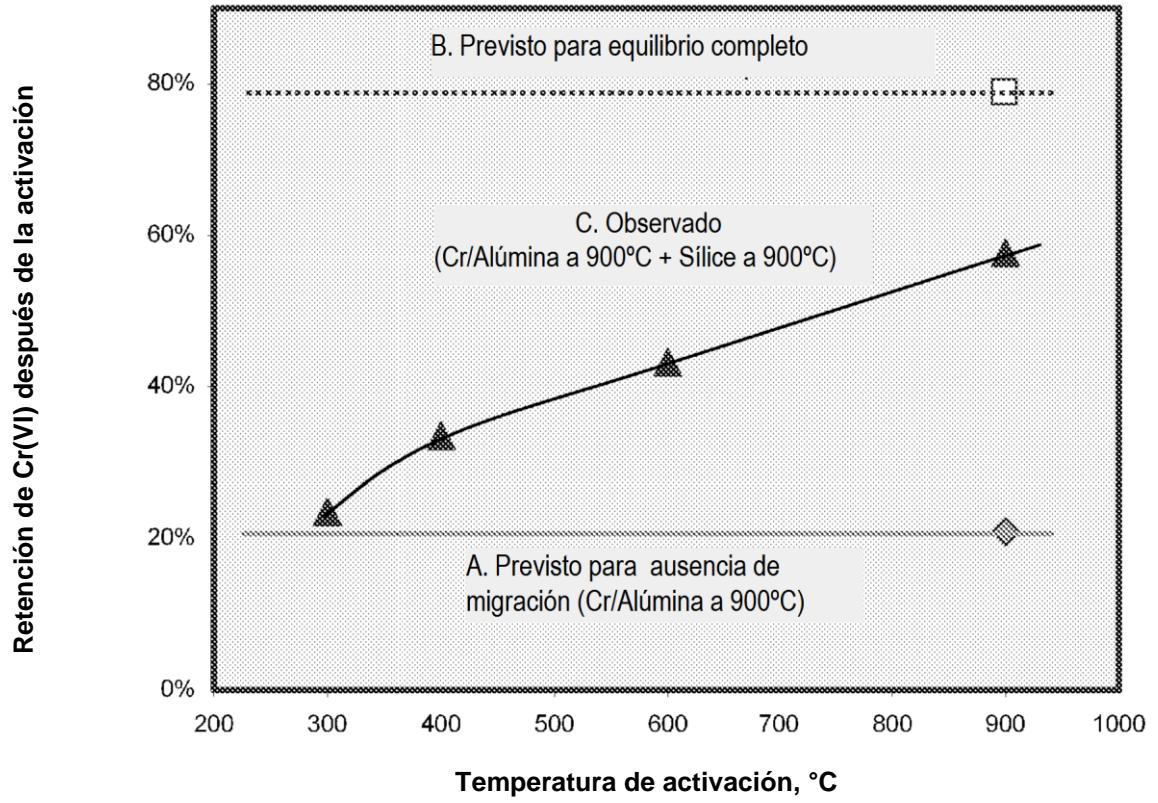


Figura 18

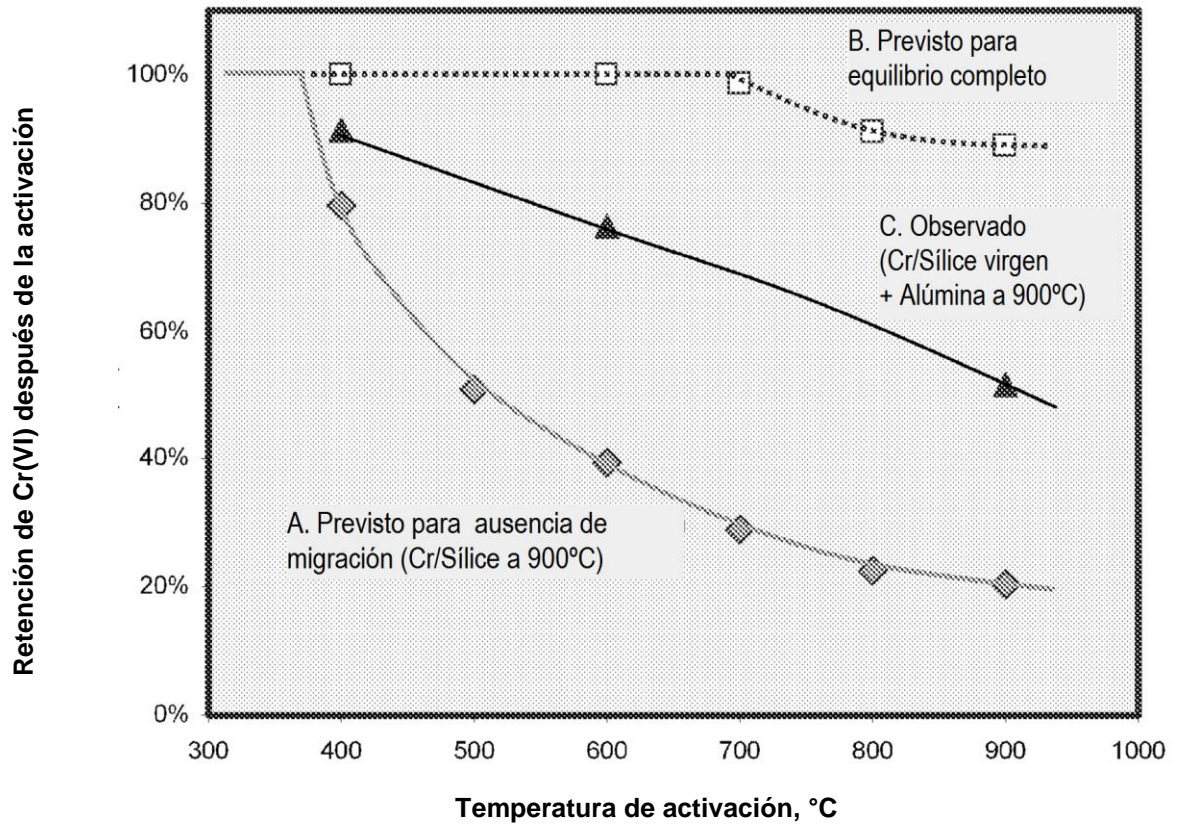


Figura 19

