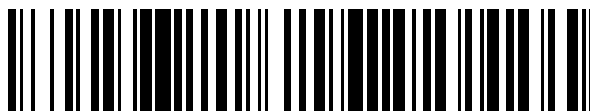


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 864 225**

51 Int. Cl.:

B01J 23/26 (2006.01)

C08F 4/69 (2006.01)

C08F 210/16 (2006.01)

B01J 37/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.09.2015 PCT/US2015/047910**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.03.2016 WO16036722**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.09.2015 E 15760617 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.02.2021 EP 3188830**

54 Título: **Producción de poliolefinas con catalizadores a base de cromo**

30 Prioridad:

02.09.2014 US 201462044716 P

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

13.10.2021

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MOORHOUSE, JOHN H.;
CANN, KEVIN J.;
GOODE, MARK G. y
GROSS, KEVIN R.**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 864 225 T3

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

DESCRIPCIÓN

Producción de poliolefinas con catalizadores a base de cromo

Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere en general a la producción de poliolefinas con catalizadores a base de cromo y más particularmente, a la preparación y reducción de catalizadores a base de cromo para la polimerización de olefinas a poliolefinas en un reactor de polimerización.

Descripción de la técnica relacionada

- 10 Las poliolefinas se han utilizado ampliamente en una amplia variedad de aplicaciones que incluyen envases de alimentos, textiles y materiales de resina para diversos artículos moldeados. Se pueden desear diferentes propiedades del polímero dependiendo del uso pretendido del polímero. Por ejemplo, las poliolefinas que tienen pesos moleculares relativamente bajos y distribuciones de peso molecular estrechas son adecuadas para artículos moldeados mediante un método de moldeo por inyección. Por otro lado, las poliolefinas que tienen pesos moleculares relativamente altos y distribuciones de peso molecular amplias son adecuadas para artículos moldeados por medio de moldeo por soplado o moldeo por inflado. Por ejemplo, en muchas aplicaciones, son deseables los polietilenos de peso molecular medio-alto. Tales polietilenos 15 tienen suficiente fuerza para aplicaciones que requieren tal fuerza (p. ej., aplicaciones de tubería) y simultáneamente poseen buenas características de procesamiento. De manera similar, las poliolefinas que tienen un índice de flujo particular o dentro de un intervalo de índice de flujo particular son adecuadas para diversas aplicaciones.

- 20 Los polímeros de etileno que tienen distribuciones de peso molecular amplias se pueden obtener mediante el uso de un catalizador a base de cromo obtenido calcinando un compuesto de cromo transportado sobre un portador de óxido inorgánico en una atmósfera no reductora para activarlo de tal manera que, por ejemplo, al menos una porción de los átomos de cromo transportados se convierta en átomos de cromo hexavalente (Cr+6). Este tipo de catalizador se denomina comúnmente en la técnica catalizador Phillips. El compuesto de cromo se impregna sobre sílice, se seca hasta obtener un sólido que fluye libremente y se calienta en presencia de oxígeno a aproximadamente 400°C - 860°C, convirtiendo la mayor parte o la totalidad del cromo del estado de oxidación +3 al +6.

- 25 Otro catalizador a base de cromo utilizado para aplicaciones de polietileno de alta densidad consiste en cromato de sililo (p. ej., cromato de bis-trifenilsililo) químicamente adsorbidos sobre sílice deshidratada y posteriormente reducido con etóxido de dietilaluminio (DEAE). Los polietilenos resultantes producidos por cada uno de estos catalizadores son diferentes con respecto a algunas propiedades importantes. Los catalizadores de óxido de cromo sobre sílice tienen una buena productividad (g PE/g catalizador), también medida por actividad (g PE/g catalizador-h), pero a menudo 30 producen polietilenos con distribuciones de peso molecular más estrechas que las deseadas para aplicaciones tales como el moldeo por soplado de piezas grandes, película y tubería de presión. Los catalizadores a base de cromato de sililo producen polietilenos con características de peso molecular deseables (distribución de peso molecular más amplia con un hombro de alto peso molecular en la curva de distribución de peso molecular), pero a menudo pueden no tener una productividad o actividad tan alta como los catalizadores de óxido de cromo sobre sílice.

- 35 Monoi et al., en Solicitud de Patente Japonesa 2002-020412, divulgan el uso de componentes sólidos que contienen Cr+6 soportados sobre óxido inorgánico (A) preparados mediante la activación en condiciones no reductoras, a continuación añadiendo alcóxidos que contienen un grupo funcional de dialquilaluminio (B) que contienen un grupo funcional Al-O-C-X en el que X es un átomo de oxígeno o de nitrógeno y trialquilaluminio (C) para polimerizar etileno. Se dice que los polímeros de etileno resultantes poseen buena resistencia al agrietamiento por tensión ambiental y 40 buena resistencia a la fluencia en el moldeo por soplado.

- Monoi et al., en la Patente de Estados Unidos Núm. 6.326.443, divulgan la preparación de un catalizador de polimerización de polietileno utilizando un compuesto de cromo, añadiendo un compuesto de aluminio orgánico más rápidamente de lo especificado por una determinada fórmula matemática, y secando el producto resultante a una 45 temperatura no superior a 60°C, más rápidamente que la especificada por otra fórmula matemática. Ambas fórmulas se expresan como funciones del tamaño del lote. Monoi ilustra que minimizando el tiempo de adición del compuesto orgánico de aluminio y el tiempo de secado, se obtiene un catalizador con alta actividad y buena respuesta al hidrógeno.

- Monoi et al., en la Patente de Estados Unidos Núm. 6.646.069, divulgan un método de polimerización de etileno en presencia de hidrógeno utilizando un catalizador a base de cromo transportado por un compuesto de trialquilaluminio, en donde el catalizador a base de cromo se obtiene activando un compuesto de cromo transportado sobre un portador 50 de óxido inorgánico por calcinación en una atmósfera no reductora para convertir los átomos de cromo en el estado +6, tratando la sustancia resultante con un compuesto de trialquilaluminio en un disolvente hidrocarbonado inerte, y a continuación eliminando el disolvente.

- Hasebe et al., en la Publicación de Patente Japonesa 2001-294612, divulgan catalizadores que contienen compuestos de cromo soportados sobre óxido inorgánico calcinados a 300°C - 1.100°C en una atmósfera no reductora, R_3-nAlL_n (R=alquilo C1-C8; L=alcóxido C1-C8 o fenoxi; y $0 < n < 1$) y compuestos orgánicos con base de Lewis. Se dice que los 55 catalizadores producen poliolefinas con un peso molecular alto y una distribución de peso molecular estrecha.

Da et al., en la Patente China 1214344, ilustran un catalizador a base de cromo soportado para la polimerización en fase gaseosa de etileno preparado impregnando un soporte de óxido inorgánico que tiene un grupo hidroxilo sobre la superficie con una solución acuosa de compuesto de cromo inorgánico. Las partículas formadas se secan al aire y se activan en una atmósfera que contiene oxígeno. El catalizador activado intermedio se reduce con un compuesto de aluminio orgánico.

Durand et al., en la Patente de Estados Unidos Núm. 5.075.395, ilustran un procedimiento para la eliminación del período de inducción en la polimerización de etileno. La polimerización se realiza con un polvo de carga en presencia de un catalizador que comprende un compuesto de óxido de cromo asociado a un soporte granular y activado por tratamiento térmico, utilizándose este catalizador en forma de prepolímero. El procedimiento de Durand se caracteriza porque el polvo de carga empleado se somete previamente a un tratamiento por contacto del polvo de carga con un compuesto de organoaluminio de tal manera que la polimerización se inicia inmediatamente después de la puesta en contacto del etileno con el polvo de carga en presencia del prepolímero.

El documento US-A-2011/010938 se refiere a un procedimiento para producir una composición catalizadora para su uso en la polimerización de olefinas, comprendiendo el procedimiento simultáneamente: poner en contacto un catalizador a base de cromo soportado con un agente reductor alimentado a una tasa de alimentación seleccionada durante un período de tiempo seleccionado; y agitar el catalizador a base de cromo a una tasa de agitación seleccionada; para producir una composición de catalizador que tenga una respuesta de índice de flujo dentro de un intervalo seleccionado.

El documento US-A-2012/041160 se refiere a un método para preparar una suspensión de catalizador como suministro para un reactor de polimerización que comprende los actos de: poner en contacto al menos un catalizador de polimerización de olefinas a base de cromo y al menos un aditivo capaz de aumentar la actividad del catalizador de polimerización de olefinas a base de cromo dentro de un medio líquido para formar una suspensión de catalizador; en donde el contacto se produce en condiciones de no polimerización en un tanque de mezcla aguas arriba de un tanque de funcionamiento; y dirigir la suspensión de catalizador al tanque de funcionamiento para almacenamiento, o inducción, o suministro eventual a un reactor de polimerización, o cualquier combinación de los mismos.

Los catalizadores a base de cromo descritos anteriormente se pueden utilizar para producir grados de polímeros seleccionados. Muy a menudo, se requieren reactores de polimerización para producir una amplia gama de productos, con índices de flujo que pueden variar de 0,1 dg/min a aproximadamente 100 dg/min, por ejemplo. La respuesta del índice de flujo de un catalizador a base de cromo se refiere al intervalo del índice de flujo del polímero elaborado por el catalizador en un conjunto determinado de condiciones de polimerización.

Compendio

Una realización se refiere a un método para preparar un catalizador a base de cromo para la polimerización de una olefina a una poliolefina, incluyendo el método: alimentar un catalizador a base de cromo a un recipiente de mezcla; introducir una corriente que comprende un agente reductor en el recipiente de mezcla a través de un conducto que se extiende a una boquilla del recipiente de mezcla en donde la boquilla está en una porción superior del recipiente de mezcla y el conducto termina en un espacio de vapor del recipiente de mezcla; y agitar la mezcla del catalizador a base de cromo, el agente reductor y el disolvente en el recipiente de mezcla para promover el contacto del agente reductor con el catalizador a base de cromo para proporcionar un catalizador a base de cromo reducido.

Breve descripción de los dibujos

La FIG. 1 es un diagrama de flujo de bloques de un sistema reductor para un catalizador a base de cromo de acuerdo con realizaciones de las presentes técnicas.

La FIG. 2 es un diagrama de flujo de procedimiento simplificado del sistema reductor de la FIG. 1 de acuerdo con realizaciones de las presentes técnicas.

La FIG. 3A es una representación esquemática de una extensión del conducto para un recipiente de mezcla de un sistema reductor de catalizador a base de cromo de acuerdo con realizaciones de las presentes técnicas.

La FIG. 3B es una representación esquemática de una disposición de entrada que emplea la extensión del conducto de la FIG. 3A de acuerdo con realizaciones de las presentes técnicas.

La FIG. 4 es un diagrama de barras de un índice de flujo ilustrativo en un reactor de polimerización en fase de suspensión de laboratorio como una función de la disposición de entrada para el agente reductor a un recipiente de mezcla de catalizador de planta piloto aguas arriba de acuerdo con realizaciones de las presentes técnicas.

La FIG. 5 es un diagrama de barras de un índice de flujo ilustrativo en un reactor de fase gaseosa de una planta piloto como una función de la disposición de entrada para el agente reductor a un recipiente de mezcla de catalizador de la planta piloto aguas arriba de acuerdo con realizaciones de las presentes técnicas.

La FIG. 6 es un gráfico de una curva ajustada de datos ilustrativos de índice de flujo en un reactor de polimerización

en fase de suspensión de laboratorio como una función de la temperatura de secado del catalizador en un recipiente de mezcla de catalizador de planta piloto aguas arriba de acuerdo con realizaciones de las presentes técnicas.

La FIG. 7 es un gráfico de una curva ajustada de datos ilustrativos de índice de flujo en un reactor de fase gaseosa de una planta piloto como una función de la temperatura de secado del catalizador en un recipiente de mezcla de catalizador de la planta piloto aguas arriba de acuerdo con realizaciones de las presentes técnicas.

La FIG. 8 es un diagrama de bloques de un método para preparar un catalizador a base de cromo que incluye ajustar la temperatura de secado del catalizador para la polimerización de una olefina a una poliolefina de acuerdo con realizaciones de las presentes técnicas.

La FIG. 9 es un diagrama de bloques de un método para preparar un catalizador a base de cromo para la producción de poliolefinas, incluyendo el método la introducción de un agente reductor a través de una disposición de entrada en un recipiente de mezcla que tiene el catalizador a base de cromo de acuerdo con realizaciones de las presentes técnicas.

La FIG. 10 es un diagrama de flujo de bloques de un sistema de reactor de polimerización que tiene un sistema de reducción en línea para mezclar un agente reductor con una alimentación sustancialmente continua de catalizador a base de cromo de acuerdo con realizaciones de las presentes técnicas.

La FIG. 11 es un diagrama de bloques de un método de funcionamiento de un sistema de reactor de poliolefina, que incluye alimentar un catalizador a base de cromo a través de un sistema de reducción en línea a un reactor de polimerización de acuerdo con realizaciones de las presentes técnicas.

Descripción detallada

Antes de que se divulguen y describan los presentes compuestos, componentes, composiciones y/o métodos, se debe entender que, a menos que se indique lo contrario, esta invención no se limita a compuestos, componentes, composiciones, reaccionantes, condiciones de reacción, ligandos, estructuras catalíticas específicas, o similares, ya que estos, pueden variar, a menos que se especifique lo contrario. También se debe entender que la terminología utilizada en la presente memoria tiene el propósito de describir realizaciones particulares únicamente y no se pretende que sea limitante.

Como se comenta a continuación, las realizaciones de las presentes técnicas incluyen ajustar la temperatura de secado de un catalizador a base de cromo reducido en un recipiente de mezcla para proporcionar una respuesta de índice de flujo deseada del catalizador. Además, se puede emplear una disposición de entrada en el recipiente de mezcla para dirigir el flujo del agente reductor al recipiente de mezcla para mejorar la dispersión del agente reductor y aumentar la respuesta del índice de flujo antes del secado del catalizador. Adicionalmente, algunas realizaciones pueden utilizar un mezclador en línea en lugar del recipiente de mezcla, para la reducción en línea del catalizador a base de cromo en la ruta hacia el reactor de polimerización de poliolefinas.

Las realizaciones de las técnicas pueden estar dirigidas a controlar y ajustar la respuesta del índice de flujo. Las técnicas pueden facilitar el aumento y la disminución de la respuesta del índice de flujo más allá del intervalo del procedimiento típico de un catalizador a base de cromo determinado. Las realizaciones proporcionan el ajuste de la respuesta del índice de flujo del catalizador en la producción de catalizadores a base de cromo para su uso en la polimerización de olefina a poliolefina. En otras palabras, las composiciones de catalizador a base de cromo se pueden utilizar en la polimerización de olefinas, en donde la composición de catalizador a base de cromo tiene una respuesta de índice de flujo dentro de un intervalo seleccionado o deseado. Adicionalmente, las técnicas de la presente memoria también pueden mantener o aumentar de manera beneficiosa la productividad del catalizador.

Generalmente, las realizaciones divulgadas en la presente memoria se refieren al control o la adaptación la respuesta del índice de flujo de catalizadores a base de cromo soportado. En la producción del catalizador a base de cromo, el catalizador se puede poner en contacto con un agente reductor a una tasa de alimentación ajustable de agente reductor durante un período de tiempo ajustable y con una tasa de agitación ajustable, y a continuación secar el catalizador a una temperatura de secado ajustable (y tiempo de secado) para proporcionar un catalizador a base de cromo reducido que tiene una respuesta de índice de flujo dentro de un intervalo deseado. Estos catalizadores a base de cromo reducido se pueden emplear a continuación para polimerizar olefinas a poliolefinas que tienen un índice de flujo correlativo a la respuesta del índice de flujo. De hecho, un catalizador con una respuesta de índice de flujo más alta generalmente proporcionar una poliolefina con un índice de flujo más alto, y un catalizador con una respuesta de índice de flujo más baja generalmente proporciona una poliolefina con un índice de flujo más bajo.

En la reducción del catalizador antes de la polimerización, la tasa de adición de un agente reductor (p. ej., DEAlE) a un catalizador a base de cromo (p. ej., catalizadores de cromato de sililo u óxido de cromo), y la tasa de agitación de la mezcla de reacción de reducción influyen en la respuesta del índice de flujo del catalizador. Como se comenta a continuación, de acuerdo con las realizaciones de las presentes técnicas, la respuesta del índice de flujo del catalizador se puede controlar o ajustar adicionalmente ajustando la temperatura de secado del catalizador después de la reacción de reducción, tal como en el lugar en el recipiente de mezcla que contiene la reacción de reducción. Como se emplea en la presente memoria, "respuesta de índice de flujo" significa que bajo un cierto conjunto de condiciones de reacción de polimerización, el catalizador produce un polímero dentro de un cierto intervalo de peso molecular.

En la polimerización posterior con el catalizador, la razón molar de DEAIE/Cr en el catalizador o el porcentaje en peso (% en peso) de DEAIE en el catalizador, la temperatura de polimerización, el tiempo de residencia del catalizador en el reactor de polimerización, las trazas de concentración de oxígeno añadido introducido o presente en el reactor, y las razones de comonomero e hidrógeno con respecto al etileno pueden afectar cada una al peso molecular del polímero elaborado con el catalizador. Cuando el catalizador se prepara de manera uniforme, y las variables del procedimiento de polimerización subsiguiente se mantienen constantes o generalmente constantes, un catalizador de una determinada formulación debería producir el mismo polímero. Incluso con variaciones menores en las variables de preparación y procedimiento, por ejemplo dentro de una tolerancia de control proporcionada, se debería formar un polímero similar. De ese modo, el control de la respuesta del índice de flujo de un catalizador en la producción del catalizador se puede implementar para proporcionar un cierto intervalo de peso molecular para el polímero en la polimerización aguas abajo de acuerdo con las realizaciones descritas en la presente memoria.

El índice de flujo del polímero está inversamente relacionado con el peso molecular del polímero. La respuesta del índice de flujo se puede modificar en la presente memoria utilizando términos tales como "alto", "medio" o "bajo" para indicar el intervalo relativo del índice de flujo del polímero resultante elaborado bajo un conjunto determinado de condiciones de polimerización en comparación con las composiciones de catalizador a base de cromo similares. producidas utilizando diferentes tasas de alimentación del agente reductor, períodos de tiempo para la adición del agente reductor, disposiciones de entrada del agente reductor, tasas de agitación y/o temperatura de secado o temperatura de línea de salida de secado. Por ejemplo, para una determinada composición de catalizador a base de cromo producida utilizando dos tasas de alimentación de DEAIE seleccionadas diferentes durante un período de tiempo determinado, un catalizador puede tener una respuesta de índice de flujo baja, produciendo un polímero de mayor peso molecular, mientras que el otro puede tener una respuesta de índice de flujo alta, produciendo un polímero de menor peso molecular. Estos términos relativos generalmente no se deben utilizar para comparar diferentes catalizadores a base de cromo, pero se pueden utilizar para diferenciar la respuesta del índice de flujo para un catalizador a base de cromo determinado.

El índice de fusión del polímero es otro indicador del peso molecular del polímero. El índice de fusión es una medida de la fluidez del polímero y también está inversamente relacionado con el peso molecular. Un índice de fusión más alto puede indicar una terminación más alta de las cadenas poliméricas activas en relación con la propagación y, de ese modo, un peso molecular más bajo.

Como comentan Moorhouse et al., en la Publicación de Patente de Estados Unidos Núm. 2011/0010938, que se incorpora a la presente memoria como referencia en su totalidad, los autores de la presente invención encontraron que la tasa de alimentación del agente reductor, en algunos ejemplos, o la tasa de alimentación del agente reductor y la tasa de agitación, en otros ejemplos, durante la adición y reacción del agente reductor con el catalizador pueden afectar a la respuesta del índice de flujo de los catalizadores. Puede ser beneficioso mantener el control sobre estos parámetros para producir lotes de catalizador con una respuesta de índice de flujo uniforme o deseada. Además, de acuerdo con las realizaciones de las presentes técnicas, la temperatura de secado (y en algunos casos, el tiempo de secado) del catalizador se puede ajustar para proporcionar una respuesta de índice de flujo deseada del catalizador. Por consiguiente, la respuesta del índice de flujo se puede variar de manera beneficiosa para producir catalizadores para la producción de polietileno para diferentes aplicaciones ajustando o seleccionando tasas de adición de agente reductor y tasas de agitación, y la temperatura de secado del catalizador.

Para una razón de agente reductor/Cr seleccionada o especificada, la respuesta del índice de flujo de un catalizador a base de cromo puede verse afectada por la adición del agente reductor, incluyendo la tasa de alimentación y el período de tiempo durante el cual se añade el agente reductor. Por ejemplo, la respuesta del índice de flujo generalmente aumenta con una tasa de adición más lenta del agente reductor. Además, la respuesta del índice de flujo generalmente aumenta con una tasa de agitación más rápida durante la adición y reacción del agente reductor, o una combinación de una tasa de adición más lenta y una tasa de agitación más rápida. En consecuencia, en aplicaciones en las que la respuesta de índice de flujo deseada es baja, el agente reductor se puede añadir a una tasa de alimentación alta durante un período de tiempo corto o disminuir la tasa de agitación. Por el contrario, para aplicaciones en las que la respuesta deseada del índice de flujo es alta, el agente reductor se puede añadir a una tasa de alimentación más baja durante un período de tiempo más largo o aumentar la tasa de agitación.

Además, de acuerdo con las realizaciones de las presentes técnicas, la respuesta del índice de flujo de un catalizador a base de cromo se puede ver afectada ajustando la temperatura de secado del catalizador (y el tiempo de secado). Por ejemplo, se ha encontrado que la respuesta del índice de flujo aumenta con una temperatura de secado reducida. En consecuencia, en aplicaciones donde se desea una respuesta de índice de flujo más alta, la temperatura de secado se puede reducir (p. ej., tal como de 80°C a 60°C en un ejemplo). Por el contrario, para aplicaciones donde se desea una respuesta de índice de flujo baja, la temperatura de secado se puede elevar. También se ha encontrado que reducir la temperatura de secado del catalizador también puede aumentar la productividad del catalizador en la polimerización aguas abajo. La productividad del catalizador es la razón de la masa de poliolefina (p. ej., polietileno) producida por masa de catalizador utilizada en la polimerización, es decir, en el reactor de polimerización aguas abajo. En los casos en los que se reduce la temperatura de secado, puede resultar beneficioso alargar ligeramente el tiempo de secado para lograr el mismo nivel bajo de disolvente residual. Por ejemplo, a una temperatura de secado de 70°C, el tiempo de secado puede ser de 18 horas en un ejemplo, pero si la temperatura de secado se reduce a 60°C, en ese caso el tiempo de secado puede ser de 21 horas en ese ejemplo para alcanzar el mismo nivel de disolvente residual.

Por supuesto, son aplicables otras temperaturas de secado, tiempos de secado y pares de estas temperaturas y tiempos de secado.

Aunque las realizaciones divulgadas en la presente memoria incluyen catalizadores de óxido de cromo y cromato de sililo, el alcance de la divulgación no debería estar limitado por ellos. Un experto en la técnica apreciaría que la adición del agente reductor podría adaptarse para producir una respuesta de índice de flujo deseada de otros catalizadores a base de cromo.

Los catalizadores útiles en las realizaciones divulgadas en la presente memoria incluyen catalizadores a base de cromo, tales como catalizadores a base de óxido de cromo y cromato de sililo. El sistema de catalizador elegido para la polimerización a menudo dicta las propiedades del polímero tales como el peso molecular, la distribución del peso molecular y el índice de flujo.

Los catalizadores a base de óxido de cromo, por ejemplo, los catalizadores de tipo Phillips, se pueden formar impregnando una especie de Cr+3 en sílice, seguido de calcinación del soporte de sílice en condiciones oxidantes de aproximadamente 300°C a 900°C, y de aproximadamente 400°C a 860°C en otras realizaciones. En estas condiciones, al menos parte de Cr+3 se convierte en Cr+6. El catalizador de Phillips también se denomina comúnmente en la técnica anterior Cr+6 soportado en óxido inorgánico.

Los catalizadores de cromato de sililo son otro tipo de catalizadores de Cr+6 soportados en óxido inorgánico que tienden a producir polietilenos con propiedades mejoradas para una serie de aplicaciones. El catalizador de cromato de sililo se puede formar deshidratando sílice de aproximadamente 400°C a 850°C en aire o nitrógeno, seguido de contacto durante un tiempo especificado con un compuesto de cromato de sililo, tal como cromato de bis(trifenilsilil), con la sílice en suspensión en un disolvente hidrocarbonado inerte, haciendo reaccionar a continuación el producto resultante con un alcóxido de alquilaluminio, tal como etóxido de dietilaluminio (DEAIE), por ejemplo, y a continuación secando el producto catalizador resultante para eliminar el disolvente del mismo.

Cann et al., en la Publicación de Estados Unidos Núm. 2005/0272886, ilustran el uso de activadores y co-catalizadores de compuestos de alquilo y aluminio para mejorar el rendimiento de los catalizadores a base de cromo. La adición de compuestos de alquilo y aluminio permite un control variable de la ramificación lateral y las productividades deseables, y estos compuestos se pueden aplicar al catalizador directamente o añadirse por separado al reactor. La adición del compuesto de alquilo y aluminio directamente al reactor de polimerización (in situ) elimina los tiempos de inducción.

Ventajosamente, ajustando la adición de un agente reductor (incluida la tasa de alimentación y el período de tiempo durante el cual se añade el agente reductor), tal como DEAIE, al catalizador a base de cromo y, opcionalmente, la tasa de agitación, se puede adaptar la respuesta del índice de flujo. De acuerdo con las realizaciones de las presentes técnicas, la respuesta del índice de flujo se puede adaptar adicionalmente ajustando la temperatura de secado del catalizador.

Como se describe en la presente memoria, el índice de flujo es típicamente un parámetro importante para aplicaciones de poliolefinas. El índice de flujo es una medida de la facilidad del flujo de la masa fundida de un polímero termoplástico. El índice de flujo, o I21, como se emplea en la presente memoria, se define como el peso del polímero en gramos que fluye en 10 minutos a través de un capilar de diámetro y longitud específicos mediante una presión aplicada a través de una carga de 21,6 kg a 190°C y generalmente se mide de acuerdo con ASTM D-1238. Los índices I2 e I5 se definen de manera similar, donde la presión aplicada es por una carga de 2,16 kg o 5 kg, respectivamente. I2 e I5 también se denominan índices de fusión.

Por lo tanto, el índice de flujo es una medida de la capacidad de un fluido para fluir bajo presión y temperatura. El índice de flujo es una medida indirecta del peso molecular, correspondiendo un índice de flujo alto a un peso molecular bajo. Al mismo tiempo, el índice de flujo es inversamente proporcional a la viscosidad de la masa fundida en las condiciones de la prueba, y a menudo se utilizan razones entre un valor de índice de flujo y un valor de índice de fusión, tal como la razón de I21 con respecto a I2 para un material, a menudo se utilizan como medida de la amplitud de una distribución de peso molecular.

El índice de flujo es, de ese modo, un parámetro muy importante para las poliolefinas. Pueden ser deseables diferentes índices de flujo para diferentes aplicaciones. Para aplicaciones tales como lubricantes, moldeo por inyección y películas delgadas, se puede desear una poliolefina de índice de flujo más alto, mientras que para aplicaciones tales como tuberías, tambores grandes, cubos o tanques de gasolina de automóviles, se puede desear una poliolefina de índice de flujo más bajo. Por lo tanto, las poliolefinas para una aplicación determinada deberían tener un índice de flujo suficientemente alto para que el polímero en estado fundido forme fácilmente el artículo pretendido, pero también suficientemente bajo para que la fuerza mecánica del artículo final sea adecuada para su uso pretendido.

Las variables del procedimiento del reactor se pueden ajustar para obtener el índice de flujo de polímero y el índice de fusión deseados cuando se utilizan catalizadores a base de cromo de la técnica anterior para los que la respuesta del índice de flujo no se adaptó de acuerdo con las realizaciones descritas en la presente memoria. Por ejemplo, se sabe que el aumento de la temperatura de polimerización mejora la tasa de terminación, pero tiene un efecto comparativamente menor en la tasa de propagación, como informa en M. P. McDaniel, en *Advances in Catalysis*, Vol. 33 (1985), pág. 47-98. Esto puede dar como resultado polímeros de cadena más corta y un aumento en el índice de

fusión y el índice de flujo. Por lo tanto, los catalizadores que tienen una respuesta de índice de flujo baja a menudo requieren temperaturas de reactor más altas, una adición de oxígeno más alta y concentraciones de hidrógeno más altas para producir un polímero de un índice de flujo determinado.

Sin embargo, existen límites en el intervalo sobre el cual se pueden ajustar las variables del procedimiento del reactor, tal como, por ejemplo, la temperatura del reactor, los niveles de hidrógeno y oxígeno, sin afectar adversamente al procedimiento de polimerización o la productividad del catalizador. Por ejemplo, las temperaturas del reactor excesivamente altas se pueden acercar al punto de reblandecimiento o fusión del polímero formado. Esto puede dar como resultado la aglomeración del polímero y el ensuciamiento del reactor. Alternativamente, las bajas temperaturas del reactor pueden conducir a una diferencia de temperatura más pequeña con respecto al agua de enfriamiento, una eliminación de calor menos eficaz y, en última instancia, una menor capacidad de producción. Adicionalmente, las concentraciones elevadas de oxígeno añadido pueden conducir a una reducción de la productividad del catalizador, un tamaño medio de partícula de polímero más pequeño y mayor contenido de finos que pueden contribuir al ensuciamiento del reactor. Además, las variaciones en las concentraciones de hidrógeno pueden afectar a las propiedades del polímero tales como, por ejemplo, el hinchamiento de la matriz, lo que a su vez puede afectar a la idoneidad de un polímero para su aplicación deseada. Por consiguiente, ajustar las variables del reactor para aproximarse a los límites de funcionamiento puede dar como resultado problemas de funcionamiento que pueden conducir a un apagado prematuro del reactor y tiempo de inactividad debido a procedimientos de limpieza exhaustivos, así como geles no deseados y otras propiedades no deseadas del producto del polímero resultante.

La capacidad de adaptar la respuesta del índice de flujo del catalizador mediante el ajuste de la tasa de alimentación y/o el período de tiempo para la adición de los agentes reductores solo o combinado con el ajuste de la tasa de agitación durante la adición y reacción del agente reductor, así como el ajuste de la temperatura y el tiempo de secado del catalizador, pueden por lo tanto evitar dificultades de funcionamiento, paradas del reactor y condiciones de polimerización menos económicas. Esta capacidad para adaptar la respuesta del índice de flujo del catalizador puede facilitar la producción de catalizadores que proporcionan polímeros con las propiedades deseadas para que se elaboren más fácilmente. De hecho, las realizaciones de las técnicas descritas en la presente memoria relacionadas con el aumento de la dispersión o la mezcla del agente reductor con el catalizador en un recipiente de mezcla de reducción, el ajuste de la temperatura de secado del catalizador en el recipiente de mezcla y la alternativa de reducción en línea del catalizador, pueden mejorar el control del índice de flujo en regímenes de funcionamiento viables.

Las composiciones catalizadoras a base de cromo divulgadas en la presente memoria pueden incluir catalizadores a base de cromo y agentes reductores. Los catalizadores a base de cromo utilizados en realizaciones de la presente divulgación pueden incluir catalizadores de óxido de cromo, catalizadores de cromato de sililo o una combinación catalizadores tanto de óxido de cromo como de cromato de sililo.

Los compuestos de cromo utilizados para preparar catalizadores de óxido de cromo pueden incluir CrO_3 o cualquier compuesto convertible en CrO_3 bajo las condiciones de activación empleadas. Muchos compuestos convertibles en CrO_3 se divulgan en las Patentes de Estados Unidos Núm. 2.825.721, 3.023.203, 3.622.251, y 4.011.382 e incluyen acetilacetato crómico, haluro crómico, nitrato crómico, acetato crómico, sulfato crómico, cromato amónico, dicromato amónico u otras sales solubles que contienen cromo. En algunas realizaciones, se puede utilizar acetato crómico.

Los compuestos de cromato de sililo utilizados para preparar los catalizadores de cromato de sililo divulgados en la presente memoria pueden incluir cromato de bis-trietilsililo, cromato de bis-tributilsililo, cromato de bis-trisopentilsililo, cromato de bis-tri-2-etilhexilsililo, cromato de bis-tridecilsililo, cromato de bis-tri(tetradecil)sililo, cromato de bis-tribencilsililo, cromato de bis-trifeniletilsililo, cromato de bis-trifenilsililo, cromato de bis-tritolilsililo, cromato de bis-trixililsililo, cromato de bis-trinaftilsililo, cromato de bis-trietilfenilsililo, cromato de bis-trimetilnaftilsililo, cromato de polidifenilsililo, y cromato de polidietilsililo. Los ejemplos de tales catalizadores se divulgan, por ejemplo, en las Patentes de Estados Unidos Núm. 3.324.101, 3.704.287, y 4.100.105, entre otras. En algunas realizaciones, se pueden utilizar cromato de bis-trifenilsililo, cromato de bis-tritolilsililo, cromato de bis-trixililsililo y cromato de bis-trinaftilsililo. En otras realizaciones, se puede utilizar cromato de bis-trifenilsililo.

En algunas realizaciones de la presente divulgación, los compuestos de cromato de sililo se pueden depositar sobre soportes o bases de catalizador convencionales, por ejemplo, materiales de óxido inorgánico. En algunas realizaciones de la presente divulgación, el compuesto de cromo utilizado para producir un catalizador de óxido de cromo se puede depositar sobre soportes de catalizador convencionales. El término "soporte", como se emplea en la presente memoria, se refiere a cualquier material de soporte, un material de soporte poroso en una realización ilustrativa, que incluye materiales de soporte inorgánicos u orgánicos. En algunas realizaciones, los portadores deseables pueden ser óxidos inorgánicos que incluyen óxidos de los Grupos 2, 3, 4, 5, 13 y 14, y más particularmente, óxidos inorgánicos de los átomos de los Grupos 13 y 14. La notación de elementos de Grupo en esta memoria descriptiva es como se define en la Tabla Periódica de Elementos de acuerdo con la notación de IUPAC 1988 (IUPAC Nomenclature of Inorganic Chemistry 1960, Blackwell Publ., Londen). En ella, los Grupos 4, 5, 8, 9 y 15 corresponden respectivamente a los Grupos IVB, VB, IIIA, IVA y VA de la notación Deming (Chemical Rubber Company's Handbook of Chemistry & Physics, 48ª edición) y a los Grupos IVA, VA, IIIB, IVB y VB de la notación IUPAC 1970 (Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 2ª edición, Vol. 8, pág. 94). Los ejemplos no limitantes de materiales de soporte incluyen óxidos inorgánicos tales como sílice, alúmina, titania, zirconia, toria, así como mezclas de tales óxidos tales como, por ejemplo, sílice-cromo, sílice-alúmina, sílice-titania y similares.

Los materiales de óxido inorgánico que se pueden utilizar como soporte en las composiciones catalíticas de la presente divulgación son materiales porosos que tienen un área de superficie y un tamaño de partícula variables. En algunas realizaciones, el soporte puede tener un área de superficie en el intervalo de 50 a 1.000 metros cuadrados por gramo, y un tamaño de partícula promedio de 20 a 300 micrómetros. En algunas realizaciones, el soporte puede tener un volumen de poro de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 6,0 cm³/g y un área de superficie de aproximadamente 200 a aproximadamente 600 m²/g. En otras realizaciones, el soporte puede tener un volumen de poro de aproximadamente 1,1 a aproximadamente 1,8 cm³/g y un área de superficie de aproximadamente 245 a aproximadamente 375 m²/g. En algunas otras realizaciones, el soporte puede tener un volumen de poro de aproximadamente 2,4 a aproximadamente 3,7 cm³/g y un área de superficie de aproximadamente 410 a aproximadamente 620 m²/g. En otras realizaciones más, el soporte puede tener un volumen de poro de aproximadamente 0,9 a aproximadamente 1,4 cm³/g y un área de superficie de aproximadamente 390 a aproximadamente 590 m²/g. Cada una de las propiedades anteriores se puede medir utilizando mecanismos convencionales como se conocen en la técnica.

En algunas realizaciones, los materiales de soporte comprenden sílice, particularmente sílice amorfa, y más particularmente sílice amorfa de área de superficie alta. Tales materiales de soporte están disponibles comercialmente de varias fuentes. Tales fuentes incluyen W.R. Grace and Company, que comercializa materiales de soporte de sílice con los nombres comerciales de Sylopol 952 o Sylopol 955, y PQ Corporation, que comercializa materiales de soporte de sílice con varias denominaciones comerciales, incluido ES70. La sílice se encuentra en forma de partículas esféricas, que se obtienen mediante un procedimiento de secado por pulverización. Alternativamente, PQ Corporation comercializa materiales de soporte de sílice con nombres comerciales tales como MS3050 que no se secan por pulverización. Según se obtienen, todas estas sílices no se calcinan (es decir, no se deshidratan). Sin embargo, la sílice que se calcina antes de la adquisición se puede utilizar en los catalizadores de la presente divulgación.

En otras realizaciones, también se pueden utilizar compuestos de cromo soportado, tales como acetato de cromo, que están disponibles comercialmente. Las fuentes comerciales incluyen W.R. Grace and Company, que comercializa cromo sobre materiales de soporte de sílice con nombres comerciales tales como Sylopol 957, Sylopol 957HS o Sylopol 957BG, y PQ Corporation, que comercializa cromo sobre materiales de soporte de sílice con varios nombres comerciales, tales como ES370. El soporte de cromo sobre sílice se encuentra en forma de partículas esféricas, que se obtienen mediante un procedimiento de secado por pulverización. Alternativamente, PQ Corporation comercializa cromo sobre materiales de soporte de sílice con nombres comerciales tales como C35100MS y C35300MS que no se secan por pulverización. Según se obtienen, todas estas sílices no se activan. Sin embargo, si está disponible, el cromo soportado sobre sílice que se activa antes de la adquisición se puede utilizar en los catalizadores de la presente divulgación.

La activación del catalizador de óxido de cromo soportado se puede lograr a casi cualquier temperatura desde aproximadamente 300°C hasta la temperatura a la que tiene lugar la sinterización sustancial del soporte. Por ejemplo, los catalizadores activados se pueden preparar en un lecho fluidificado, como sigue. El paso de una corriente de aire seco u oxígeno a través del catalizador a base de cromo soportado durante la activación ayuda al desplazamiento de cualquier agua del soporte y convierte, al menos parcialmente, las especies de cromo en Cr+6.

Las temperaturas utilizadas para activar los catalizadores a base de cromo son a menudo lo suficientemente altas como para permitir la reordenación del compuesto de cromo sobre el material de soporte. Son aceptables temperaturas de activación máximas de aproximadamente 300°C a aproximadamente 900°C durante períodos de más de 1 hora hasta un máximo de 48 horas. En algunas realizaciones, los catalizadores de óxido de cromo soportado se activan a temperaturas de aproximadamente 400°C a aproximadamente 850°C, de aproximadamente 500°C a aproximadamente 700°C y de aproximadamente 550°C a aproximadamente 650°C. Las temperaturas de activación ilustrativas son aproximadamente 600°C, aproximadamente 700°C y aproximadamente 800°C. La selección de una temperatura de activación puede tener en cuenta las limitaciones de temperatura del equipo de activación. En algunas realizaciones, los catalizadores de óxido de cromo soportado se activan a una temperatura de activación máxima elegida durante un período de aproximadamente 1 a aproximadamente 36 horas, de aproximadamente 3 a aproximadamente 24 horas y de aproximadamente 4 a aproximadamente 6 horas. Los tiempos de activación máximos ilustrativos son aproximadamente 4 horas y aproximadamente 6 horas. La activación se lleva a cabo típicamente en un entorno oxidativo; por ejemplo, se utiliza aire bien seco u oxígeno y la temperatura se mantiene por debajo de la temperatura a la que se produce una sinterización sustancial del soporte. Después de que se activen los compuestos de cromo, se produce un catalizador de óxido de cromo en partículas de flujo libre en polvo.

El catalizador de óxido de cromo activado, enfriado, se puede suspender y poner en contacto a continuación con un agente reductor, alimentar a una tasa de alimentación seleccionada durante un período de tiempo seleccionado, para dar como resultado una composición de catalizador que tiene una respuesta de índice de flujo dentro de un intervalo seleccionado. A continuación, el disolvente se puede eliminar sustancialmente de la suspensión para dar como resultado un polvo de catalizador de flujo libre seco, que puede alimentar a un sistema de polimerización tal cual o se puede suspender en un líquido adecuado antes de la alimentación.

En una clase de realizaciones, debido a que los componentes organometálicos utilizados en la preparación de los catalizadores y las composiciones catalizadoras de la presente divulgación pueden reaccionar con agua, el material de soporte debería estar preferiblemente sustancialmente seco. En realizaciones de la presente divulgación, por ejemplo, cuando los catalizadores a base de cromo son cromatos de sililo, los soportes no tratados se pueden

deshidratar o calcinar antes de ponerse en contacto con los catalizadores a base de cromo.

El soporte se puede calentar a temperaturas elevadas para eliminar el agua o para efectuar un cambio químico en la superficie del soporte. La calcinación del material de soporte se puede realizar utilizando cualquier procedimiento conocido por los expertos en la técnica, y la presente invención no está limitada por el método de calcinación. Uno de tales métodos de calcinación es divulgado por T. E. Nowlin et al., en "Ziegler-Natta Catalysts on Silica for Ethylene Polymerization", J. Polym. Sci., Parte A: Polymer Chemistry, vol. 29, 1167-1173 (1991).

Por ejemplo, la sílice calcinada se puede preparar en un lecho fluidificado, como sigue. Un material de soporte de sílice (p. ej., Sylopol 955), se calienta en etapas o de manera constante desde la temperatura ambiente hasta la temperatura de calcinación deseada (p. ej., 600°C) mientras se hace pasar nitrógeno seco o aire seco a través o sobre el material de soporte. La sílice se mantiene aproximadamente a esta temperatura durante aproximadamente 1 a aproximadamente 4 horas, después de lo cual se deja enfriar a temperatura ambiente. La temperatura de calcinación afecta principalmente al número de grupos OH sobre la superficie del soporte; es decir, el número de grupos OH sobre la superficie del soporte (grupos silanol en el caso de la sílice) es aproximadamente inversamente proporcional a la temperatura de secado o deshidratación: cuanto mayor es la temperatura, menor es el contenido de grupos hidroxilo.

En algunas realizaciones de la presente divulgación, los materiales de soporte se calientan a una temperatura máxima de aproximadamente 350°C a aproximadamente 850°C en algunas realizaciones, de aproximadamente 400°C a aproximadamente 700°C en otras realizaciones y de aproximadamente 500°C a aproximadamente 650°C en otras realizaciones más. Las temperaturas de calcinación ilustrativas son aproximadamente 400°C, aproximadamente 600°C y aproximadamente 800°C. En algunas realizaciones, los tiempos de calcinación totales son de aproximadamente 2 horas a aproximadamente 24 horas, de aproximadamente 4 horas a aproximadamente 16 horas, de aproximadamente 8 horas a aproximadamente 12 horas. Los tiempos ilustrativos a las temperaturas máximas de calcinación son aproximadamente 1 hora, aproximadamente 2 horas y aproximadamente 4 horas.

En algunas realizaciones, el compuesto de cromato de sililo se puede poner en contacto con el soporte calcinado para formar un "catalizador unido". A continuación, el compuesto de cromato de sililo se puede poner en contacto con el material de soporte calcinado de cualquiera de las formas conocidas por un experto en la técnica. El compuesto de cromato de sililo se puede poner en contacto con el soporte por cualquier medio adecuado, tal como en una solución, suspensión o forma sólida, o alguna combinación de las mismas, y se puede calentar a cualquier temperatura deseable, durante un tiempo especificado suficiente para efectuar la transformación química/física deseable.

Esta puesta en contacto y transformación se realizan habitualmente en un disolvente no polar. Los disolventes no polares adecuados pueden ser materiales que son líquidos a las temperaturas de contacto y transformación y en los que algunos de los componentes utilizados durante la preparación del catalizador, es decir, compuestos de cromato de sililo y agentes reductores, son al menos parcialmente solubles. En algunas realizaciones, los disolventes no polares son alcanos, particularmente aquellos que contienen de aproximadamente 5 a aproximadamente 10 átomos de carbono, tales como pentano, isopentano, hexano, isohexano, n-heptano, isoheptano, octano, nonano y decano. En otras realizaciones, también se pueden utilizar cicloalcanos, particularmente aquellos que contienen de aproximadamente 5 a aproximadamente 10 átomos de carbono, tales como ciclohexano y metilciclohexano. En otras realizaciones más, el disolvente no polar puede ser una mezcla de disolventes. Los disolventes no polares ilustrativos son isopentano, isohexano y hexano. En algunas realizaciones, se puede utilizar isopentano debido a su bajo punto de ebullición que hace que su eliminación sea conveniente y rápida. El disolvente no polar se puede purificar antes de su uso, tal como desgasificando a vacío y/o con calor o por percolación a través de gel de sílice y/o tamices moleculares, para eliminar trazas de agua, oxígeno molecular, compuestos polares y otros materiales capaces de afectar adversamente a la actividad del catalizador.

La mezcla se puede mezclar durante un tiempo suficiente para soportar o hacer reaccionar el compuesto de cromato de sililo sobre el soporte de sílice. A continuación, el agente reductor se puede poner en contacto con esta suspensión, donde el agente reductor se alimenta a una tasa de alimentación seleccionada durante un período de tiempo seleccionado para dar como resultado un catalizador que tiene una respuesta de índice de flujo dentro de un intervalo seleccionado. Alternativamente, después de soportar el compuesto de cromato de sililo sobre el soporte, y antes de añadir el agente reductor, el disolvente a continuación se puede eliminar sustancialmente por evaporación, para producir un cromato de sililo soportado de flujo libre sobre el soporte. El cromato de sililo de ese modo soportado se puede volver a suspender en el mismo disolvente no polar o en uno diferente y se puede poner en contacto con un agente reductor para dar como resultado una respuesta de índice de flujo seleccionada.

Una vez que el catalizador está soportado, y en el caso de los catalizadores de óxido de cromo, activado, la composición de catalizador a base de cromo se puede suspender a continuación en un disolvente no polar, antes de la adición del agente reductor. El catalizador soportado puede consistir en catalizadores soportados de óxido de cromo, catalizadores de cromato de sililo o una mezcla de ambos. Esta suspensión se prepara mezclando el catalizador soportado con el disolvente no polar. En algunas realizaciones, el compuesto de cromato de sililo soportado no se seca antes de la adición del agente reductor, sino que se deja en suspensión en el disolvente no polar por razones tales como la reducción de los costes.

Los catalizadores a base de cromo de la presente divulgación se ponen en contacto a continuación con un agente

reductor. Los agentes reductores utilizados pueden ser compuestos de organoaluminio tales como compuestos de alquilo y aluminio y alcóxidos de alquilaluminio. Los alcóxidos de alquilaluminio, de fórmula general R_2AlOR , pueden ser adecuados para su uso en realizaciones de esta divulgación. Los grupos R o alquilo de la fórmula general anterior pueden ser iguales o diferentes, pueden tener de aproximadamente 1 a aproximadamente 12 átomos de carbono en algunas realizaciones, de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono en otras realizaciones, de aproximadamente 2 a aproximadamente 8 átomos de carbono en otras realizaciones más, y de aproximadamente 2 a aproximadamente 4 átomos de carbono en realizaciones adicionales. Los ejemplos de alcóxidos de alquilaluminio incluyen, pero no se limitan a, metóxido de dietilaluminio, etóxido de dietilaluminio, propóxido de dietilaluminio, isopropóxido de dietilaluminio, terc-butóxido de dietilaluminio, etóxido de dimetilaluminio, etóxido de diisopropilaluminio, etóxido de diisobutilaluminio, etóxido de metiletilaluminio y mezclas de los mismos. Aunque los ejemplos utilizan etóxido de dietilaluminio (DEAIE), se debe entender que la divulgación no se limita a este. En los ejemplos que siguen, cuando se utiliza DEAIE, se pueden utilizar otros compuestos de alquilo y aluminio (p. ej., trietilaluminio, trietilaluminio o TEAL, etc.) o alcóxidos de alquilaluminio, o mezclas de los mismos.

El agente reductor se puede añadir a una mezcla de un catalizador de cromato de sililo soportado con un disolvente no polar en un recipiente de mezcla de catalizador u otro recipiente de preparación de catalizador. El agente reductor se puede añadir a una mezcla de un catalizador de óxido de cromo activado con un disolvente no polar en un recipiente de mezcla de catalizador. El agente reductor se puede añadir a una mezcla de catalizadores de cromato de sililo y catalizador a base de óxido de cromo activado en un disolvente no polar en un recipiente de mezcla de catalizador. Cuando tanto los catalizadores a base de óxido de cromo como los catalizadores a base de cromato de sililo se emplean juntos en esta divulgación, cada catalizador se deposita típicamente sobre un soporte separado y recibe diferentes tratamientos de calcinación o activación antes de mezclarlos. Nuevamente, el agente reductor puede incluir un compuesto de organoaluminio, un compuesto de alquilo y aluminio, un alcóxido de alquilaluminio tal como etóxido de dietilaluminio (DEAIE), un trietilaluminio tal como trietilaluminio (TEAL), una mezcla de DEAIE y TEAL, y otros compuestos de organoaluminio, y así sucesivamente.

La adición del agente reductor a la suspensión de catalizador se puede realizar a temperaturas elevadas y bajo una atmósfera inerte, tal como una presión de cabeza de nitrógeno de hasta 7 bar (100 psig). Por ejemplo, la suspensión se puede mantener a una temperatura entre aproximadamente 30°C y 80°C durante la mezcla del agente reductor. En otras realizaciones, la suspensión se puede mantener a una temperatura entre aproximadamente 40°C y aproximadamente 60°C. En otras realizaciones, la suspensión se puede mantener a una temperatura entre aproximadamente 40°C y aproximadamente 50°C, tal como aproximadamente 45°C.

Para lograr una composición de catalizador o un catalizador reducido que tenga una respuesta de índice de flujo deseada, o una respuesta de índice de flujo dentro de un intervalo seleccionado, y que produzca un polímero con los atributos deseados, el agente reductor puede necesitar estar bien disperso sobre la mezcla de catalizador y en cada partícula. Alternativamente, para obtener una composición de catalizador que tenga una respuesta de índice de flujo diferente o un polímero con otros atributos, el agente reductor puede necesitar estar disperso de manera no uniforme sobre las partículas de catalizador y/o dentro de cada partícula. El grado de no uniformidad se puede determinar por los atributos deseados del polímero (tales como el peso molecular y la amplitud de la distribución del peso molecular) y por la respuesta deseada del índice de flujo del catalizador en un conjunto determinado de condiciones del reactor. Con este fin, el agente reductor se añade a una tasa de alimentación seleccionada durante un período de tiempo seleccionado a la suspensión del catalizador a base de cromo, donde la suspensión se puede agitar a una tasa de agitación seleccionada. Por ejemplo, para lograr una composición de catalizador con una respuesta de índice de flujo baja, la cantidad total de agente reductor a combinar con la suspensión de catalizador se puede añadir durante un período de tiempo corto y/o a una tasa de agitación lenta. Por el contrario, para lograr una composición de catalizador con una respuesta de índice de flujo más alta, la cantidad total de agente reductor se puede añadir durante un período de tiempo más largo. En este caso, la tasa de agitación puede ser lenta, media o rápida para adaptar adicionalmente la respuesta del índice de flujo. En algunos ejemplos, el agente reductor se puede añadir en intervalos de tiempo de 5 segundos a 120 minutos, de 1 a 5 minutos, de 5 a 15 minutos, de 10 a 110 minutos, de 30 a 100 minutos, y así sucesivamente. Por ejemplo, cuando la composición de catalizador incluye un cromato de sililo, el agente reductor se puede añadir durante un período de tiempo que varía de aproximadamente 30 segundos a aproximadamente 10 minutos. Después de la adición del agente reductor, se puede dejar que el agente reductor reaccione con la suspensión de catalizador durante un tiempo de reacción especificado. En algunas realizaciones, se puede permitir que el agente reductor reaccione con la suspensión de catalizador durante un tiempo de reacción en el intervalo de aproximadamente 5 minutos a aproximadamente 240 minutos, o de aproximadamente 30 minutos a aproximadamente 180 minutos, y así sucesivamente.

Como se mencionó, la respuesta del índice de flujo se puede ver influenciada por la agitación. Las preparaciones de catalizador con razones o cargas similares de agente reductor con respecto al cromo o catalizador y elaboradas con tasas y tiempos de adición equivalentes, pueden dar como resultado catalizadores que tienen diferentes respuestas de índice de flujo, como resultado de diferentes grados de agitación en el recipiente de mezcla de catalizador durante la adición y reacción del agente reductor. Los agitadores útiles para realizar la agitación durante los métodos de preparación del catalizador divulgados en la presente memoria pueden incluir agitadores de cinta helicoidal y agitadores cónicos. En algunas realizaciones, los agitadores pueden incluir un agitador de tipo combinado, tal como una combinación de un agitador de tipo cinta helicoidal o un agitador cónico con una barrena, un impulsor de turbina, una paleta u otro tipo de dispositivo de mezcla, donde se pueden hacer funcionar los diferentes tipos de agitadores a

las mismas o diferentes rpm.

Las tasas de agitación aumentadas pueden proporcionar catalizadores con una respuesta de índice de flujo más alta en comparación con las tasas de agitación disminuidas que proporcionan catalizadores con una respuesta de índice de flujo más baja. Un beneficio particular para algunas realizaciones es que se pueden utilizar tasas de agitación más altas para facilitar que se incremente la tasa de adición del agente reductor (y que se reduzca el tiempo de adición) mientras se produce un catalizador que tiene una respuesta de índice de flujo equivalente. Como se emplea en la presente memoria, "tasa de agitación" generalmente se refiere a las rpm específicas del impulsor para un mezclador de cinta u otros dispositivos de agitación donde el diámetro del agitador no juega un papel importante en el grado de agitación alcanzado, y se refiere a la velocidad de la punta del impulsor para los agitadores donde el diámetro del agitador afecta el grado de mezcla, tal como en el caso de un impulsor de turbina. Las tasas de agitación útiles de la presente memoria pueden depender del tamaño del reactor y del tipo de impulsor. En algunas realizaciones, tal como cuando se utiliza un impulsor de cinta helicoidal, la tasa de agitación puede estar en el intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 200 rpm, de aproximadamente 10 a aproximadamente 180 rpm, de aproximadamente 15 rpm a aproximadamente 50 rpm y similares.

Se pueden utilizar otras técnicas tales como el empleo de corrientes de chorro de fluido introducidas en el recipiente de mezcla, y otras técnicas de mezclado, además del agitador impulsor o en lugar del mismo para agitar o mezclar la suspensión en el recipiente de mezcla. En realizaciones que emplean un agitador rotatorio que tiene un eje y un impulsor o varios impulsores, un tamaño de lote más pequeño en ciertas realizaciones puede conducir a una respuesta de índice de flujo más alta de catalizadores de óxido de cromo reducido con DEAIE. Si bien no se desea estar limitado por la teoría, esto puede deberse a uno o más de los siguientes: mejor mezclado en la superficie de la suspensión de cualquier agregado o gel que se forme y/o del DEAIE que se esté añadiendo debido a la superficie de la suspensión que está debajo de la parte superior del impulsor; menor altura total del lote para una mejor mezcla de la parte superior a la parte inferior de DEAIE con los sólidos; mayor velocidad de penetración de la corriente de DEAIE añadida en la superficie de la suspensión debido a la caída a mayor altura; o diferencias en los perfiles de secado que pueden resultar de un tamaño de lote más pequeño.

Durante la reacción de reducción, para un tamaño de lote relativamente mayor, el nivel de la mezcla de suspensión en el recipiente de mezcla se puede mantener por encima de la región del impulsor a lo largo del eje del agitador. Para un tamaño de lote relativamente más pequeño, el nivel de la mezcla de suspensión en el recipiente de mezcla se puede mantener en la región del impulsor a lo largo del eje del agitador. Como se puede apreciar, los agitadores que incluyen los agitadores de cinta helicoidal antes mencionados y otros agitadores generalmente tienen uno o varios impulsores dispuestos a lo largo del eje del agitador. En los ejemplos, la porción superior del eje del agitador puede estar libre de un impulsor. De ese modo, para un tamaño de lote más grande, el nivel de la suspensión en el recipiente de mezcla se puede elevar hasta esta región libre de impulsor en la porción superior del eje del agitador. Por otro lado, para un tamaño de lote pequeño en ciertos ejemplos, el nivel de la suspensión en el recipiente de mezcla puede estar por debajo de esta región libre de impulsor y, en lugar de eso, en una región del impulsor del agitador.

Sin embargo, el agente reductor se añade típicamente a la superficie de la suspensión en el recipiente de mezcla. Se pueden utilizar otras ubicaciones para añadir el agente reductor para adaptar adicionalmente la respuesta del índice de flujo del catalizador. Las tasas de alimentación seleccionadas y los tiempos de adición seleccionados se pueden interrumpir brevemente para permitir el rellenado de un recipiente de alimentación de agente reductor o cuando se reemplaza un contenedor de suministro de agente reductor vacío. No se cree que una breve interrupción en el flujo del agente reductor afecte significativamente a la respuesta del índice de flujo resultante del catalizador. Además, el sistema de alimentación puede tener un recipiente de carga de agente reductor lo suficientemente grande para evitar la interrupción mientras se reemplaza el contenedor de suministro de agente reductor o un recipiente de envío. Como se comenta en detalle a continuación, el agente reductor se puede añadir al recipiente de mezcla de tal modo que se incremente la dispersión del agente reductor en la mezcla de suspensión de la reacción de reducción.

En algunas realizaciones, el contacto del agente reductor y el catalizador a base de cromo puede ocurrir a una tasa de alimentación de agente reductor seleccionada durante un tiempo seleccionado a una tasa de agitación seleccionada, seguido de una temperatura de línea de salida de secado del catalizador posterior especificada, lo que da como resultado una composición de catalizador que tiene una respuesta de índice de flujo dentro de un intervalo seleccionado. Por ejemplo, en los equipos de fabricación de catalizadores a escala comercial, una mayor agitación puede proporcionar un catalizador con una respuesta de índice de flujo más alta y, sin embargo, permitir que el agente reductor se añada a tasas más rápidas, reduciendo el tiempo del ciclo del lote y las necesidades de mano de obra. En otro ejemplo, cuando el equipo de fabricación de catalizadores a escala comercial existente tiene una tasa de agitación limitada, el agente reductor se puede añadir lentamente para obtener una adaptación deseada a una respuesta de índice de flujo alta. Además, la temperatura de secado o la temperatura de línea de salida de secado del catalizador se puede reducir (p. ej., en 10°C, 15°C o 20°C, tal como disminuir la temperatura de secado a 60°C desde 70°C, 75°C u 80°C en ciertos ejemplos) para obtener una adaptación deseada a una respuesta de índice de flujo alta.

En algunas realizaciones ilustrativas, el catalizador a base de cromo puede ser un catalizador de óxido de cromo soportado sobre sílice. Este óxido de cromo soportado sobre sílice se puede preparar a partir de acetato crómico sobre precursores de sílice, disponibles comercialmente con nombres comerciales tales como Sylopol 957HS, de W.R. Grace and Company, y C35100MS, o C35300MS, de PQ Corporation. El acetato crómico sobre precursores de sílice

se puede calentar a temperaturas de aproximadamente 600°C durante aproximadamente seis horas en condiciones oxidantes para producir un catalizador de óxido de cromo. Las tasas de aumento de temperatura durante el calentamiento se pueden especificar, por ejemplo, en el intervalo de 40 a 120°C por hora, y se pueden realizar varias retenciones a temperaturas específicas con fines tales como permitir que la humedad y otras especies de la superficie se liberen y se purguen en el recipiente para mejorar una mayor conversión de Cr+3 en Cr+6. En los ejemplos, el gas de fluidificación es a menudo nitrógeno inicialmente, hasta el final de una retención a una temperatura de 300 a 500°C en la que se descomponen algunos de los fragmentos orgánicos. A continuación puede ocurrir un cambio al aire en forma de gas fluidificante en el que los compuestos orgánicos restantes experimentan combustión y exotermia. En realizaciones, después de la etapa de oxidación, el catalizador de óxido de cromo activado se enfría y se transfiere a un recipiente de mezcla de catalizador agitado. Se puede añadir una cantidad de disolvente hidrocarbonado no polar, tal como isopentano, para formar una suspensión en la que los sólidos estén suficientemente suspendidos.

A continuación se puede añadir una cantidad seleccionada de DEAIE al catalizador de óxido de cromo durante un período de tiempo de adición en el intervalo de aproximadamente 30 segundos a aproximadamente 500 minutos, mientras se agita la mezcla resultante a una tasa de agitación en el intervalo de aproximadamente 15 rpm a aproximadamente 200 rpm. En otras realizaciones, el período de tiempo seleccionado puede estar dentro del intervalo de aproximadamente 30 minutos a aproximadamente 240 minutos; de aproximadamente 60 minutos a aproximadamente 180 minutos en otras realizaciones; y de aproximadamente 90 a aproximadamente 120 minutos en otras realizaciones más. En algunas realizaciones, se puede añadir una cantidad seleccionada de DEAIE al catalizador de óxido de cromo durante un período de tiempo en el intervalo de aproximadamente 40 a aproximadamente 80 minutos, mientras se agita la mezcla resultante a una tasa de agitación de 30-40 rpm. A continuación, se puede dejar reaccionar la mezcla durante un tiempo de reacción en el intervalo de aproximadamente 30 minutos a aproximadamente 180 minutos.

En otras realizaciones, el catalizador a base de cromo puede ser un catalizador de cromato de sililo soportado por sílice. Este catalizador de cromato de sililo soportado sobre sílice se puede preparar a partir de un soporte de sílice calcinado a temperaturas de aproximadamente 600°C durante un período de tiempo en el intervalo de aproximadamente una hora a aproximadamente cuatro horas y posteriormente se deja reaccionar con cromato de bis(trifenilsililo), por ejemplo, en una suspensión en un disolvente hidrocarbonado no polar tal como isopentano. A continuación, se puede añadir una cantidad seleccionada de DEAIE a la suspensión de catalizador de cromato de sililo durante un período de tiempo de adición en el intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 10 minutos, mientras se agita la mezcla resultante a una tasa de agitación en el intervalo de aproximadamente 15 rpm a aproximadamente 50 rpm. En una realización particular, se puede añadir una cantidad seleccionada de DEAIE al catalizador de cromato de sililo durante un período de tiempo en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 3 minutos, mientras se agita la mezcla resultante a una tasa de agitación en el intervalo de 30-40 rpm. A continuación, se puede dejar reaccionar la mezcla durante un tiempo de reacción en el intervalo de aproximadamente 30 minutos a aproximadamente 180 minutos.

En varias realizaciones, la tasa de agitación seleccionada puede ser inferior a 70 rpm y el tiempo de adición del agente reductor seleccionado puede ser inferior a 20 minutos. En otras realizaciones, la tasa de agitación seleccionada puede ser superior a 70 rpm y el tiempo de adición del agente reductor seleccionado puede ser inferior a 20 minutos. En otras realizaciones más, la tasa de agitación seleccionada puede ser superior a 70 rpm y el tiempo de adición del agente reductor seleccionado puede ser superior a 20 minutos.

Después de la adición del agente reductor seguido de un período de tiempo adecuado para permitir la reacción, tal como de 0 a 2 horas, la suspensión de catalizador se calienta adicionalmente para eliminar el disolvente no polar. El secado puede dar como resultado la transición de la suspensión de una suspensión viscosa a una suspensión parcialmente seca o de lodo a polvo que fluye libremente. Por consiguiente, se pueden utilizar agitadores de cinta helicoidales en recipientes de mezcla cilíndricos verticales para adaptarse a las diferentes viscosidades de la mezcla y requisitos de agitación. Los agitadores pueden tener cintas helicoidales simples o dobles y pueden incluir opcionalmente un eje central de barrena sinfín u otro agitador secundario más complejo. El secado se puede realizar a presiones por encima, por debajo o a la presión atmosférica normal siempre que los contaminantes tales como el oxígeno estén generalmente estrictamente excluidos. Las temperaturas de secado ilustrativas pueden variar de 0°C a tanto como 100°C, de aproximadamente 40°C a aproximadamente 85°C, de aproximadamente 50°C a aproximadamente 75°C, de aproximadamente 55°C a aproximadamente 65°C, y similares. Los tiempos de secado ilustrativos pueden variar de aproximadamente 1 a aproximadamente 48 horas, de aproximadamente 3 a aproximadamente 26 horas, de aproximadamente 5 a aproximadamente 20 horas, y así sucesivamente. En un ejemplo particular de una temperatura de secado de aproximadamente 60°C, el tiempo de secado se extiende a aproximadamente 21 horas o más en ese ejemplo particular. Después del procedimiento de secado, el catalizador se puede almacenar bajo una atmósfera inerte hasta su uso.

Como se describió anteriormente, la respuesta del índice de flujo de los catalizadores a base de cromo se puede adaptar para satisfacer diversas necesidades comerciales mediante la adición controlada de un agente reductor a una suspensión de cromo sólido soportado en un disolvente no polar bajo agitación controlada. Para un catalizador a base de cromo determinado, el sólido de cromo soportado se puede suspender, poner en contacto con una cantidad seleccionada de un agente reductor alimentado a una tasa de alimentación seleccionada durante un período de tiempo seleccionado a una tasa de agitación seleccionada, dando como resultado una razón de cromo con respecto al agente

reductor deseada o una carga de cromo deseada en el catalizador. A continuación el disolvente utilizado para suspender el catalizador se puede eliminar, por ejemplo, secando a una temperatura de secado ajustable, para proporcionar una composición de catalizador seca que fluye libremente. El catalizador a base de cromo tiene una respuesta de índice de flujo seleccionada para elaborar un polímero con los atributos de polímero deseados. Esta composición de catalizador a continuación se puede alimentar a un reactor de polimerización tal cual o suspenderse en un líquido adecuado antes de la alimentación a un reactor de polimerización.

Aunque el procedimiento general descrito anteriormente se puede aplicar a los catalizadores de cromo en general, el procedimiento se puede modificar según el tipo particular de catalizador a base de cromo que se utilice. Por ejemplo, el procedimiento anterior se puede manipular para catalizadores a base de cromato de sililo y para catalizadores a base de óxido de cromo, requiriendo estos últimos típicamente una etapa de activación o una etapa de oxidación para generar la especie de Cr+6 deseada antes de la reducción. Además, el procedimiento se puede ajustar dependiendo de si se lleva a cabo toda la preparación del catalizador o si se adquiere y se trata un compuesto de cromo soportado de acuerdo con las realizaciones descritas en la presente memoria.

Los catalizadores a base de cromo formados mediante los procedimientos descritos anteriormente pueden tener una carga de cromo en el soporte que varía de aproximadamente 0,15 a aproximadamente 3 por ciento en peso en algunas realizaciones; de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 0,3 por ciento en peso en otras realizaciones; de aproximadamente 0,4 a aproximadamente 0,6 por ciento en peso en otras realizaciones; y de 0,7 a aproximadamente 1,2 por ciento en peso en otras realizaciones. Los catalizadores a base de cromo formados por los procedimientos descritos anteriormente pueden tener una razón molar de agente reductor con respecto a cromo que varía de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 8 en algunas realizaciones; de aproximadamente 2 a aproximadamente 7 en otras realizaciones; y de aproximadamente 3,0 a aproximadamente 5,5 en otras realizaciones más.

Reducción Ilustrativa de Catalizador a Base de Cromo

En vista de lo anterior, incluidos los materiales, equipos y técnicas antes mencionados, la FIG. 1 es un sistema de reducción de catalizador ilustrativo 100 que tiene un recipiente de mezcla 102 para tratar un catalizador a base de cromo 104 para proporcionar un catalizador a base de cromo reducido 106 que se puede utilizar en la polimerización de olefina a poliolefina. El catalizador entrante 104 puede ser generalmente un catalizador soportado, p. ej., soportado sobre sílice tal como dióxido de sílice o SiO₂. Por supuesto, son aplicables otros soportes de catalizador. Además, el catalizador 104 ya puede estar activado. En ciertas realizaciones, el catalizador a base de cromo 104 se activa en un sistema de activación de catalizador aguas arriba (no mostrado) antes de ser alimentado al recipiente de mezcla 102.

La corriente de catalizador 104 alimentada al recipiente de mezcla 102 puede ser un catalizador seco 104 o una mezcla del catalizador 104 y un disolvente inerte o aceite mineral, y así sucesivamente. El disolvente inerte puede ser un alcano tal como isopentano, hexano y similares. El catalizador 104 se puede proporcionar desde un recipiente de almacenamiento aguas arriba, un tanque de alimentación o un contenedor, por ejemplo. En particular, el catalizador 104 se puede bombear (mediante una bomba) o transferirse a presión (mediante nitrógeno o presión de disolvente, por ejemplo) a través de una tubería desde el recipiente de almacenamiento, tanque de alimentación o contenedor hasta el recipiente de mezcla 102.

En un ejemplo, el catalizador 104 es un polvo de catalizador seco y se transporta con nitrógeno desde un recipiente de almacenamiento. El recipiente de almacenamiento puede estar en celdas de carga para indicar la cantidad o el peso de catalizador alimentada al recipiente de mezcla 102. La cantidad (p. ej., kilogramos (libras)) de catalizador 104 transportado al recipiente de mezcla 102 se puede especificar para la carga. Se añade un disolvente 107 (p. ej., disolvente hidrocarbonado no polar), tal como isopentano, para formar una suspensión en el recipiente de mezcla 102 en el que se suspende al menos la mayoría de los sólidos del catalizador 104. Se puede añadir una cantidad especificada de disolvente 107 para una reducción de lote determinada en el recipiente de mezcla 102. El disolvente 107 se puede introducir directamente en el recipiente de mezcla 102, como se muestra, o se puede añadir, por ejemplo, a través del mismo puerto de alimentación o boquilla utilizados por el agente reductor 108, típicamente antes de que se alimente el agente reductor.

Si bien el sistema reductor 100 puede ser un sistema continuo, semidiscontinuo o discontinuo, la realización ilustrada es generalmente un sistema discontinuo en el sentido de que se alimenta una carga de catalizador 104 al recipiente de mezcla 102, se alimenta una carga de disolvente 107 al recipiente de mezcla 102, comienza la agitación, y una carga de agente reductor 108 se alimenta con el tiempo al recipiente de mezcla 102 para una carga determinada de catalizador 104. Por supuesto, son aplicables otras configuraciones y acciones. El tiempo de residencia de la carga de catalizador 104 en el recipiente de mezcla 102 proporciona una reacción de sustancialmente todo el presente agente reductor 108 con el catalizador 104 para producir el catalizador reducido 106.

El agente reductor 108 suministrado al recipiente de mezcla 102 puede ser generalmente un compuesto de organoaluminio y puede estar puro o diluido en un disolvente no polar. Como se comentó anteriormente, se puede emplear una variedad de agentes reductores y disolventes inertes. Además, se puede añadir disolvente adicional a la mezcla en el recipiente de mezcla 102. En un ejemplo particular, el agente reductor 108 es DEAIE, y la corriente del agente reductor 108 es DEAIE en isopentano al 25 por ciento en peso. Por supuesto, el DEAIE se puede diluir a otras concentraciones y en otros disolventes.

En funcionamiento, se alimenta una carga del catalizador activado 104 al recipiente de mezcla 102. Se puede alimentar una carga de disolvente 107 al recipiente de mezcla 102 y se inicia la agitación, incluso antes de la introducción del agente reductor 108. En las realizaciones, el catalizador 104 se puede alimentar en disolvente al recipiente de mezcla 102. En un ejemplo particular, el catalizador activado 104 se alimenta en una carga de isopentano al recipiente de mezcla 102. Se añade un agente reductor 108, también opcionalmente diluido en disolvente, a una tasa de alimentación ajustable al recipiente de mezcla 102 para que reaccione con el catalizador 104. Nótese que para las realizaciones con el agente reductor 108 diluido en disolvente, se puede añadir adicionalmente un disolvente adicional 107, incluso antes de la adición de la corriente del agente reductor 108 para un lote determinado. En un ejemplo, la reacción o reacción de reducción en el recipiente de mezcla se lleva a cabo a una temperatura de aproximadamente 45°C, o aproximadamente 45°C $\pm$ 2°C, y a una presión de aproximadamente 2,067 bar (30 libras por pulgada cuadrada manométrica (psig)). Son aplicables otras temperaturas y presiones.

En determinadas realizaciones, el tiempo de alimentación del agente reductor 108 al recipiente de mezcla 102 puede ser de hasta 40 minutos o más. Al concluir la alimentación del agente reductor 108, se puede proporcionar al contenido del recipiente de mezcla 102 un tiempo de residencia adicional para la reacción del agente reductor 108 con el catalizador en el recipiente de mezcla 102. El catalizador se puede secar posteriormente, por ejemplo en su lugar en el recipiente de mezcla 102, para eliminar el disolvente 110 para proporcionar un producto catalizador (reducido) 106 que está sustancialmente seco. El catalizador a base de cromo reducido 106 se puede descargar en un recipiente de recogida 112, tal como un recipiente o contenedor de almacenamiento (p. ej., un cilindro) y similares. Generalmente, el recipiente de recogida 112 puede tener una atmósfera sustancialmente inerte.

Adicionalmente, como se indica en la discusión a lo largo de esta divulgación, el recipiente de mezcla 102 puede tener típicamente un agitador, p. ej., un agitador 210 en la FIG. 2, para agitar y mezclar el contenido (catalizador, agente reductor, disolvente, etc.) en el recipiente de mezcla 102. Tanto la tasa de alimentación (p. ej., en masa por tiempo o volumen por tiempo) del agente reductor 108 al recipiente de mezcla 102, como la tasa de agitación (p. ej., en revoluciones por minuto o rpm) del agitador del recipiente de mezcla 102 se puede ajustar para proporcionar una respuesta de índice de flujo deseada o especificada del catalizador a base de cromo reducido 106.

Además, después de la reacción del agente reductor 108 con el catalizador 104 en el recipiente de mezcla 102, el catalizador reducido 106 producido se puede secar por ejemplo en su lugar en el recipiente de mezcla 102. De hecho, después de la reacción del agente reductor 108 con el catalizador (en un ejemplo, a una temperatura de reacción de 45°C), la temperatura de secado del catalizador (p. ej., 55°C, 60°C, 65°C, 70°C, 75°C, 80°C, 85°C, etc.) o la temperatura de línea de salida de secado se puede ajustar para proporcionar una respuesta de índice de flujo deseada o especificada del catalizador a base de cromo reducido 106.

En la realización ilustrada, un sistema de transferencia de calor 114 proporciona un medio de transferencia de calor a una camisa del recipiente de mezcla 102 para calentar o enfriar el contenido del recipiente de mezcla 102 para proporcionar la temperatura deseada, incluida la temperatura de reacción y la posterior temperatura de secado del catalizador o temperatura de línea de salida de secado, del contenido del recipiente de mezcla 102. Como se comenta a continuación con respecto a la FIG. 2, el sistema de transferencia de calor 114 puede incluir intercambiadores de calor para proporcionar enfriamiento y calentamiento del medio de transferencia de calor. Por otra parte, como entendería claramente un experto en la técnica con el beneficio de la presente divulgación, el contenido del recipiente de mezcla 102, incluido el catalizador, puede estar a la temperatura de reacción o de secado, o se puede aproximar y alcanzar casi (p. ej., $\pm$ 4°C) la temperatura de reacción o la temperatura de secado, dependiendo del esquema de control de temperatura empleado.

En algunas realizaciones, el sistema de transferencia de calor 114 y el sistema de control 116 pueden controlar directamente la temperatura del contenido en el recipiente de mezcla 102. En otras palabras, se puede especificar un punto de calibración de temperatura e ingresar el contenido del recipiente de mezcla 102, y la temperatura de funcionamiento del contenido del recipiente de mezcla 102 controlado al punto de calibración ajustando la temperatura del medio de transferencia de calor a la camisa del recipiente de mezcla 102. De ese modo, para una temperatura de reacción ilustrativa de 45°C, el punto de calibración de temperatura se especifica como 45°C y el contenido del recipiente de mezcla se mide y se mantiene a 45°C durante la reacción de reducción. De manera similar, para una temperatura de secado ilustrativa de 60°C, el punto de calibración de temperatura se especifica en 60°C y el contenido del recipiente de mezcla se mide y se mantiene a 60°C. En tales realizaciones, el controlador de temperatura para el contenido del recipiente de mezcla 102 que recibe el punto de calibración ingresado para la temperatura de reacción y la temperatura de secado puede ser un controlador maestro. Este controlador maestro puede proporcionar un punto de calibración secundario a un controlador de temperatura esclavo que ajusta la temperatura del suministro del medio de transferencia de calor a la camisa del recipiente de mezcla 102 para mantener el contenido del recipiente de mezcla 102 en el punto de calibración primario de temperatura de reacción o temperatura de secado.

Sin embargo, en otras realizaciones, no se emplea una configuración de control maestro/esclavo. En cambio, la temperatura del medio de transferencia de calor (p. ej., del suministro a la camisa) se designa con un punto de calibración especificado e introducido como la temperatura de la camisa para la temperatura de reacción o temperatura de secado. De ese modo, para una temperatura de reacción ilustrativa de 45°C, el punto de calibración de la temperatura de la camisa del recipiente de mezcla 102 se especifica como 45°C, la temperatura de la camisa se mide y se mantiene a 45°C durante la reacción de reducción y la temperatura del contenido del recipiente de mezcla 102

es de aproximadamente 45°C en estado estacionario durante la reacción de reducción. La temperatura de estado estacionario del contenido del recipiente de mezcla 102 con el punto de calibración de la temperatura de la camisa como temperatura de reacción puede ser generalmente la temperatura de reacción. En otras palabras, debido a la naturaleza exotérmica de la reacción de reducción, la temperatura del contenido del recipiente de mezcla 102 puede ser generalmente igual o similar o ligeramente superior a la temperatura de la camisa durante el estado estacionario de la reacción de reducción. Sin embargo, para una temperatura de secado ilustrativa de 60°C, el punto de calibración de la temperatura de la camisa del recipiente de mezcla 102 se especifica como 60°C, la temperatura de la camisa se mide y se mantiene a 60°C durante el secado del catalizador reducido 106, y la temperatura del contenido del recipiente de mezcla 102, incluido el catalizador 106, alcanza y se alinea cerca de 60°C (p. ej., aproximadamente 64°C) en estado estacionario durante el secado. La temperatura de estado estacionario del contenido del recipiente de mezcla 102 para el punto de calibración de la temperatura de la camisa como la temperatura de secado se define en la presente memoria como la temperatura de línea de salida de secado. En total, para una temperatura de la camisa del recipiente de mezcla 102 como punto de calibración primario, el contenido del recipiente de mezcla 102 puede alcanzar una temperatura de línea de salida cerca (p. ej., $\pm 4^\circ\text{C}$) de la temperatura de la camisa. Cabe señalar que cuando se controla el punto de calibración de la temperatura de la camisa como temperatura de secado, la temperatura de línea de salida de secado (p. ej., temperatura del catalizador de 64°C) puede exceder la temperatura de secado (p. ej., temperatura de la camisa de 60°C) debido a el aporte de calor añadido por la energía mecánica del agitador o la agitación, por ejemplo,

En ciertas realizaciones durante el secado del catalizador 106, la presión del recipiente de mezcla 102 puede disminuir, incluso de forma paulatina, hasta un valor tan bajo como aproximadamente 0,068 bar (1 psig) o incluso hasta a vacío para facilitar el secado del catalizador 106 en el recipiente de mezcla 102. Durante el secado, incluso cuando se reduce la presión, por ejemplo, a 0,068 bar (1 psig) o a vacío, la temperatura del catalizador reducido puede disminuir sustancialmente por debajo de la temperatura de la camisa y por debajo de la temperatura de secado o de línea de salida de secado del contenido en el recipiente de mezcla 102. A medida que el secado avanza y se acerca a su finalización, la temperatura del contenido del recipiente de mezcla 102 puede subir cerca de la temperatura de la camisa y alcanzar una temperatura sustancialmente constante. Como se mencionó, esta temperatura sustancialmente constante del material sólido se puede denominar temperatura de línea de salida de secado y es la que se puede manipular para ajustar la respuesta del índice de flujo del catalizador. Generalmente, la temperatura de línea de salida de secado puede estar a pocos grados de la temperatura de la camisa para un sistema de transferencia de calor que controla la temperatura de la camisa al punto de calibración. Por ejemplo, de nuevo, una temperatura de secado de 60°C (temperatura de la camisa) puede proporcionar una temperatura de línea de salida de secado de aproximadamente 64°C (temperatura del contenido en el recipiente de mezcla) en un ejemplo particular. En cuanto al comportamiento del procedimiento de secado en ciertos ejemplos, la presión en el recipiente de mezcla 102 se puede reducir al comienzo del secado, y la temperatura de la camisa se puede calibrar (p. ej., elevar) a la temperatura de secado de 60°C, por ejemplo. Sin embargo, la temperatura de suspensión del catalizador 106 en el recipiente de mezcla 102 puede disminuir inicialmente hasta aproximadamente 30°C o menos, por ejemplo, debido al enfriamiento por evaporación del disolvente. Generalmente, una vez que se evapora el líquido libre fuera de los poros del catalizador y en la superficie del catalizador, la temperatura del catalizador puede comenzar a subir hacia y más allá de la temperatura de secado (temperatura de la camisa de 60°C en estos ejemplos) hasta una temperatura de línea de salida de secado (p. ej., 64°C). El tiempo para que el catalizador en el recipiente de mezcla 102 alcance los 60°C y la temperatura final de línea de salida de secado de 64°C puede ser de varias horas. De ese modo, en ciertos casos, un tiempo de secado informado de 18 horas, por ejemplo, puede representar de 6 a 9 horas del catalizador a una temperatura de línea de salida de secado (p. ej., 64°C) cerca ($\pm 4^\circ\text{C}$) de la temperatura de secado de 60°C (temperatura de la camisa). Por supuesto, se pueden aplicar otras temperaturas y tiempos de secado y de línea de salida de secado y tiempos y comportamientos del procedimiento de secado.

Un sistema de control 116 puede proporcionar el control y ajuste de las variables del procedimiento mencionadas anteriormente en la preparación y reducción del catalizador. Las variables del procedimiento pueden incluir la tasa de alimentación del agente reductor 108 y la tasa de agitación (rpm) del agitador. Las variables del procedimiento pueden incluir la temperatura de reacción, la presión y el tiempo de retención en el recipiente de mezcla 102, y la temperatura, presión y tiempo de secado en el recipiente de mezcla 102, y así sucesivamente. El sistema de control 116 puede incluir cualquier número de unidades, tales como un sistema de control distribuido (DCS), un controlador lógico programable (PLC) y similares.

En algunas realizaciones, se puede instalar opcionalmente un sistema de filtro/suspensión 118 y emplear además de, o en lugar de, evaporar el disolvente para secar el catalizador 106. En realizaciones particulares, no se implementa un secado por calor significativo del catalizador 106 en el recipiente de mezcla 102. En su lugar, la suspensión de catalizador 106 en un disolvente se descarga desde el recipiente de mezcla 102 al sistema opcional de filtro/suspensión 118. En ciertas realizaciones, la temperatura del recipiente de mezcla 102 se puede reducir, por ejemplo, a 25°C en un ejemplo, antes de la descarga de la suspensión del catalizador 106 al sistema de filtro/suspensión 118. Por supuesto, se pueden emplear otras temperaturas de filtrado, tales como en el intervalo de 30°C a 70°C, o más.

En el sistema de filtro/suspensión 118, la suspensión de catalizador 106 se puede filtrar para eliminar el disolvente y proporcionar un catalizador 106, con un disolvente residual, que se envía al recipiente de recogida 112. Como alternativa adicional, el catalizador 106 después de filtrar se puede volver a suspender con otro disolvente alcano o un

aceite mineral, por ejemplo, antes de ser enviado al recipiente de recogida 112. Evitar tal secado por calor del catalizador en el recipiente de mezcla 102 y, en su lugar, filtrar el catalizador 106 puede proporcionar un catalizador reducido 106 con una respuesta de índice de flujo diferente. En ciertas realizaciones de filtrado, la respuesta del índice de flujo es más alta que si se seca con calor, lo que puede ser beneficioso cuando se desea una respuesta de índice de flujo más alta.

La FIG. 2 es una vista más detallada del sistema de reducción de catalizador ilustrativo 100 que tiene el recipiente de mezcla 102 agitado. Los elementos numerados similares son los comentados con respecto a la FIG. 1. La metalurgia o material de construcción del recipiente de mezcla 102 puede incluir acero al carbono, acero inoxidable, aleaciones de níquel, y así sucesivamente. En ciertas realizaciones, el recipiente de mezcla 102 tiene un diámetro nominal en el intervalo ilustrativo de 152 a 203 cm (60 a 80 pulgadas) y un volumen en el intervalo ilustrativo de 3.785 a 11.355 litros (1.000 a 3.000 galones). Estos intervalos se proporcionan solamente como ejemplos y no se pretende que sean limitantes de las realizaciones de las presentes técnicas. Adicionalmente, el recipiente de mezcla 102 puede ser un recipiente encamisado que tiene una camisa 200 para un medio de transferencia de calor utilizado para facilitar el control tanto de la temperatura de reacción como de la temperatura de secado para el recipiente de mezcla 102, como se comenta a continuación.

En la realización ilustrada para realizar la reducción, una carga de catalizador a base de cromo 104 entra en una porción superior o superficie superior del recipiente de mezcla 102. También se añade una carga de disolvente hidrocarbonado no polar 107, tal como isopentano, y el agitador comienza a formar una suspensión en la que los sólidos están al menos parcialmente suspendidos. El disolvente 107 se puede introducir a través de un puerto de alimentación específico, como se muestra. Por otro lado, la adición de disolvente 107 puede compartir el mismo puerto de alimentación o boquilla con el agente reductor 108, típicamente en secuencia. El agente reductor 108 (p. ej., DEAIE puro, DEAIE diluido en disolvente, etc.) se añade a una porción superior (p. ej., superficie superior o cabeza superior) del recipiente de mezcla 102. Se produce un nivel 202 de la mezcla de contenido sólido y líquido en el recipiente de mezcla 102 durante la reacción.

La tasa adición o de alimentación (p. ej., en masa por tiempo o volumen por tiempo) del agente reductor 108 se puede manipular mediante una válvula de control 204 (p. ej., válvula de control de flujo) bajo la dirección del sistema de control 116 u otro sistema de control. Se puede especificar un punto de calibración de la tasa de alimentación en el sistema de control 116 basado en o en respuesta al valor o intervalo de respuesta del índice de flujo deseado del catalizador reducido 106. Un sensor de flujo 206, tal como un medidor de masa, orificio de flujo (es decir, con tomas de presión diferencial), y así sucesivamente, puede medir la tasa de flujo del agente reductor 108. Un transmisor asociado con el sensor de flujo 206 puede enviar una señal al sistema de control 116 indicando la tasa de flujo medida. El bucle de control de flujo implementado a través del sistema de control 116, p. ej., como un bloque de control en un sistema de control DCS 116, puede ajustar la posición de apertura de la válvula de control 204 para mantener la tasa de flujo del agente reductor 108 en el punto de calibración, tal como la tasa de adición deseada de agente reductor 108 al recipiente de mezcla 102. El sistema de control 116 y la instrumentación asociada con el sensor de flujo 206 pueden combinar la masa de solución de agente reductor (p. ej., DEAIE) alimentada, y el sistema de control 116 cierra la válvula de control 204 cuando se alimenta la cantidad de carga deseada. Alternativamente, el volumen deseado de agente reductor 108 se puede alimentar por adelantado en un recipiente de carga de agente reductor desde el cual se alimenta la solución de agente reductor 108 al recipiente de mezcla 102 a través del sensor de flujo 206 y la válvula de control 204.

El catalizador 104 y el agente reductor 108 generalmente reaccionan en el recipiente de mezcla 102 durante la adición del agente reductor 108. Adicionalmente, el catalizador 104 y el agente reductor 108 pueden proporcionar más tiempo de residencia (es decir, un tiempo de retención) para reaccionar en el recipiente de mezcla 102 después de que se complete la adición del agente reductor 108. En determinadas realizaciones, el tiempo de retención puede ser de 0,5 h, 1 h, 1,5 h, 2 h, 2,5 h, 3 h, y así sucesivamente. Una válvula 208 en la descarga del fondo del recipiente de mezcla 102 o en la tubería de descarga del fondo como se muestra, puede retener el catalizador en el recipiente de mezcla 102 durante la adición del agente reductor 108, durante cualquier reacción adicional o tiempo de retención, y también durante el posterior secado del catalizador reducido 106 en el recipiente de mezcla 102. La válvula 208 puede ser una válvula de bloqueo manual o automática, u otro tipo de válvula.

El recipiente de mezcla 102 puede incluir un agitador 210 para agitar el contenido del recipiente de mezcla 102. La agitación puede promover la mezcla y el contacto del agente reductor 108 con el catalizador 104 para facilitar la reacción del agente reductor 108 con el catalizador 104. En la realización ilustrada, el agitador 210 tiene un eje 212 y un impulsor 214. Mientras que el símbolo del procedimiento para el agitador 210 se representa como un eje con un impulsor de pala simple, el agitador 210 puede ser un agitador de cinta helicoidal o un agitador cónico, entre otros. En algunas realizaciones, el agitador 210 puede incluir un agitador de tipo combinado, tal como una combinación de un agitador de tipo de cinta helicoidal o un agitador cónico con un impulsor, impulsor de turbina, paleta u otro tipo de dispositivo mezclador.

Además, el agitador 210 puede incluir un motor 216 para accionar el giro o rotación del eje 212 y el impulsor 214. El motor 216 puede incluir un regulador de velocidad variable o un regulador de frecuencia variable (VFD), por ejemplo, para facilitar el ajuste de la agitación o la velocidad del agitador, p. ej., las rpm del eje 212 y el impulsor 214. El VFD del motor 216 al manipular la velocidad del agitador puede funcionar bajo la dirección del sistema de control 116 u otro

sistema de control. Se puede especificar un punto de calibración de la tasa o velocidad de agitación (rpm) en el sistema de control 116 basado en o en respuesta al valor o intervalo de respuesta del índice de flujo deseado del catalizador reducido 106.

Como se mencionó, la reacción del agente reductor 108 con el catalizador 104 para proporcionar el catalizador reducido 106 se puede realizar a una presión especificada en el recipiente de mezcla y una temperatura especificada en el recipiente de mezcla 102. La presión de reacción se puede mantener (p. ej., a través de un gas inerte o presión de cabeza de vapor) a valores ilustrativos de 1,033 bar (15 psig), 2,067 bar (30 psig), 3,445 bar (50 psig), 5,167 bar (75 psig), 6,89 bar (100 psig) y similares. La temperatura de reacción se puede mantener a valores ilustrativos de 20°C, 25°C, 30°C, 35°C, 40°C, 45°C, 50°C, 55°C, 60°C, y así sucesivamente. Esta temperatura de reacción puede ser la temperatura del contenido del recipiente de mezcla 102 o la temperatura de la camisa 200 del recipiente de mezcla 102. Además, se puede introducir el valor de temperatura de secado deseado o ajustado (p. ej., 60°C, 65°C, 70°C, 75°C, 80°C, etc.) como punto de calibración de un controlador de temperatura en el recipiente de mezcla 102 o como punto de calibración del controlador de temperatura 222 en el suministro de medio de transferencia de calor 218.

Para mantener y controlar la temperatura de reacción y la temperatura de secado como la temperatura del contenido en el recipiente de mezcla 102 o como la temperatura del suministro de medio de transferencia de calor 218, el sistema de reducción de catalizador 100 puede incluir un sistema de transferencia de calor 114 que está acoplado con la camisa 200 del recipiente de mezcla 102. El sistema de transferencia de calor 114 puede incluir intercambiadores de calor (calentadores, enfriadores, condensadores, etc.), recipientes, bombas, tuberías, válvulas y similares, para proporcionar un suministro de medio de transferencia de calor 218 a una temperatura deseada o especificada a la camisa 200 del recipiente de mezcla 102. El sistema de transferencia de calor 114 también puede recibir y procesar el retorno de medio de transferencia de calor 220 desde la camisa 200 del recipiente de mezcla 102. Los ejemplos de un medio de transferencia de calor incluyen agua templada, agua tratada, agua desmineralizada, agua de torre de enfriamiento, vapor de agua condensado, vapor de agua, glicoles y otros fluidos de transferencia de calor.

Un controlador de temperatura 222 puede depender de un sensor de temperatura para medir e indicar la temperatura del suministro de medio de transferencia de calor 218. El controlador de temperatura 222 puede estar representado por un bloque lógico de control en el sistema de control 116 u otro sistema de control. El sensor de temperatura asociado con el controlador de temperatura 222 (y otros sensores de temperatura en el sistema 100) puede incluir un termopar alojado en un termopozo, o un detector de temperatura resistivo (RTD), y similares. Los valores de temperatura detectados se pueden transmitir o indicar de otro modo al soporte físico y lógico del sistema de control (p. ej., el sistema de control 116). En respuesta, el sistema de control (a través de los controladores) puede enviar señales de salida para manipular o modular el funcionamiento de varios equipos de procesamiento y válvulas para mantener la temperatura medida en el punto de calibración.

En la realización ilustrada, el controlador de temperatura 222 mantiene la temperatura del suministro de medio de transferencia de calor 218 en un punto de calibración introducido. De hecho, el controlador de temperatura 222 puede dirigir el ajuste del funcionamiento del equipo y las válvulas en el sistema de transferencia de calor 114 para proporcionar el punto de calibración de temperatura deseado del suministro de medio de transferencia de calor 218. Esta temperatura de suministro de medio de transferencia de calor 218 se puede etiquetar como la temperatura de la camisa 200 del recipiente de mezcla 102 o se puede aproximar a la temperatura de la camisa 200 del recipiente de mezcla 102. Además, en las realizaciones, la temperatura de reacción y la temperatura de secado antes mencionadas pueden ser el punto de calibración del controlador de temperatura 222 (p. ej., la temperatura del suministro de medio de transferencia de calor 218 o temperatura de la camisa 200) durante la reacción de reducción del catalizador y el posterior secado del catalizador reducido, respectivamente. La temperatura del contenido del recipiente de mezcla 102 puede ser la temperatura de reacción y la temperatura de línea de salida desecado, respectivamente, y se puede acercar (p. ej., $\pm 4^\circ\text{C}$) a la temperatura de la camisa 200. Por ejemplo, un operador puede introducir una temperatura objetivo de la camisa 200 en el controlador de temperatura 222 que a continuación actúa para mantener una temperatura constante de la camisa 200 durante el secado del catalizador permitiendo que el catalizador de secado se acerque gradualmente y se alinee cerca de la temperatura de la camisa 200. En la realización ilustrada, la temperatura del contenido del recipiente de mezcla 102 se puede indicar mediante el indicador de temperatura 224 que tiene un sensor de temperatura 226 que se extiende al recipiente de mezcla 102. El controlador de temperatura 222 y otros controladores de temperatura en el sistema 100 pueden ser bloques de control lógico en un sistema de control 116, tal como un DCS, y puede estar asociado con el soporte físico de campo apropiado tal como un transmisor, sensor, y así sucesivamente. De nuevo, la salida del controlador de temperatura 222 puede dirigir el equipo en el sistema de transferencia de calor 114.

En realizaciones alternativas, el indicador de temperatura 224 en el recipiente de mezcla 102 se puede configurar en su lugar como un controlador de temperatura que mantiene el contenido del recipiente de mezcla 102 en un punto de calibración de temperatura. En tales realizaciones, el controlador de temperatura 222 del suministro de medio de transferencia de calor 218 puede ser el controlador secundario o esclavo que facilita el control de la temperatura del suministro de medio de transferencia de calor 218. Como se mencionó, el controlador de temperatura 222 puede enviar una o varias señales de salida para ajustar la posición de una o más válvulas (y/o bombas, etc.) en el sistema de transferencia de calor 114. En funcionamiento, la salida del controlador de temperatura primario para el contenido del recipiente de mezcla 102 puede especificar el punto de calibración del controlador de temperatura 222 como secundario o esclavo en el suministro de medio de transferencia de calor 218. El punto de calibración de temperatura

del controlador de temperatura 222 como controlador secundario o esclavo para el suministro de medio de transferencia de calor 218 puede ser mayor o menor que el punto de calibración del controlador de la temperatura primario del contenido del recipiente de mezcla 102. Esto puede depender de si se está implementando el calentamiento o enfriamiento del contenido del recipiente de mezcla 102 para mantener la temperatura deseada del contenido del recipiente de mezcla 102 en el punto de calibración. En funcionamiento, un esquema de control puede dirigir el sistema de transferencia de calor 114 para mantener la temperatura del contenido en el recipiente de mezcla 102 en un punto de calibración deseado. El control de temperatura puede involucrar un esquema de control en cascada, o en otras palabras, un controlador primario (p. ej., el controlador de temperatura 224) que mantiene la temperatura del recipiente de mezcla 102 y dirige un controlador esclavo (p. ej., el controlador de temperatura 222) que ajusta la temperatura del suministro de medio de transferencia de calor 218. Para implementar y mantener una temperatura deseada del contenido del recipiente de mezcla 102, el valor de temperatura de reacción deseado (p. ej., 45°C) o el valor de temperatura de secado (p. ej., 60°C) se puede especificar como el punto de calibración del controlador de temperatura primario en el recipiente de mezcla 102. Otros controladores de temperatura y sensores de temperatura pueden estar dispuestos en otros puntos del sistema 100, incluido el recipiente de mezcla 102 y en el sistema de transferencia de calor 114.

En general, la instrumentación de temperatura puede incluir un sensor o elemento sensor, un transmisor, y así sucesivamente. Para un elemento o instrumento de temperatura, el elemento sensor puede incluir un termopar, RTD y similares. Un transmisor puede convertir una señal analógica recibida del elemento sensor en una señal digital para su alimentación o transmisión a un sistema de control tal como el sistema de control 116. Un bloque de control en el sistema de control 116 puede utilizar tales datos medidos. Como se mencionó con respecto a la FIG. 1, el sistema de transferencia de calor 114 puede funcionar, al menos en parte, bajo la dirección del sistema de control 116.

El sistema de control 116 y los esquemas de control asociados se pueden utilizar para cambiar la temperatura del contenido del recipiente de mezcla 102 o el suministro de medio de transferencia de calor 218 desde la temperatura de reacción (p. ej., en el intervalo de 35°C a 55°C) a la temperatura de secado (p. ej., en el intervalo de 55°C a 85°C). En ciertas realizaciones, la temperatura del contenido en el recipiente de mezcla 102 y el suministro de medio de transferencia de calor 218 generalmente aumenta cuando se pasa de la temperatura de reacción a la temperatura de secado.

Después de la reacción de sustancialmente todo el agente reductor 108 con el catalizador 104 para proporcionar el catalizador reducido 106, el catalizador 106 se puede secar en el recipiente de mezcla 102, es decir, el disolvente 110 se evapora y se expulsa del recipiente de mezcla 102. El disolvente evaporado 110 se puede descargar por encima del recipiente de mezcla 102 y se recoge en un sistema de recuperación, por ejemplo. La temperatura de secado o la temperatura de línea de salida de secado del catalizador 106 en el recipiente de mezcla 102 se pueden ajustar en respuesta a (o para ajustar) la respuesta del índice de flujo deseada o especificada del catalizador 106. La respuesta del índice de flujo del catalizador 106 puede ser una función de la temperatura de secado del catalizador o de la temperatura de línea de salida de secado en el recipiente de mezcla 102. Véanse los ejemplos de las FIG. 6 y 7 que representan el índice de flujo del polímero polimerizado posteriormente como una función de la temperatura de secado del catalizador aguas arriba o la temperatura de línea de salida de secado. En la realización ilustrada de la FIG. 2, el punto de calibración del controlador de temperatura 222 en el medio de suministro de transferencia de calor 218 se puede especificar y ajustar como la temperatura de secado (para proporcionar una respuesta de índice de flujo deseada).

El sistema de control 116 puede incluir un soporte físico de control, un procesador y un código de almacenamiento de memoria ejecutable por el procesador para implementar esquemas de control. Como se mencionó con respecto a las FIG. 1 y 2, el sistema de control 116 puede dirigir y controlar las variables de procedimiento mencionadas anteriormente de la tasa de alimentación de adición del agente reductor 108, la velocidad del agitador 210, la temperatura de secado del catalizador 106 y otras variables de procedimiento. En el sistema de control 116, los medios legibles por ordenador pueden almacenar un código ejecutable de control para que sea ejecutado por los procesadores asociados, incluidas las unidades centrales de procesamiento, y similares. Tal código ejecutable por el procesador o los procesadores puede incluir lógica para facilitar las funciones descritas en la presente memoria.

De hecho, el sistema de control 116 puede incluir el soporte físico, la lógica y el código del soporte lógico apropiados, para interactuar con los diversos equipos de procedimiento, válvulas de control, conductos, instrumentación, etc., para facilitar la medición y el control de las variables del procedimiento, para implementar esquemas de control, para realizar cálculos, y así sucesivamente. Se puede proporcionar una variedad de instrumentación conocida por los expertos en la técnica para medir variables de procedimiento, tales como presión, temperatura, tasa de flujo, etc., y para transmitir una señal al sistema de control 116 donde los datos medidos pueden ser leídos por un operador y/o utilizados como entrada en varias funciones de control o cálculos por el sistema de control 116. Dependiendo de la aplicación y otros factores, la indicación de las variables del procedimiento puede ser leída localmente o remotamente por un operador, y/o utilizada para una variedad de propósitos de control a través del sistema de control 116.

Como se comentó con respecto al control de un punto de calibración ingresado de la temperatura de la camisa como la temperatura de secado, un controlador de temperatura "TC" puede estar situado en el suministro de la camisa, por ejemplo, y un indicador de temperatura "TI" en el contenido de la suspensión en el recipiente 102. Cuando se controla la temperatura de la camisa como temperatura de secado, se puede ingresar un punto de calibración de la temperatura de la camisa (p. ej., del suministro de medio de transferencia de calor) como temperatura de secado. De ese modo, la

temperatura del contenido en el recipiente 102 puede ser una temperatura de "línea de salida" de secado que es unos pocos grados diferente a la temperatura de la camisa. En estos ejemplos de temperatura de la camisa como temperatura de secado, la temperatura de funcionamiento controlada directamente puede ser una variable de funcionamiento del recipiente (temperatura de la camisa) pero no la temperatura real del contenido del recipiente cuando se controla la temperatura de la camisa. Por consiguiente, cuando se controla y ajusta directamente la temperatura de la camisa como temperatura de secado, la temperatura de la camisa (p. ej., suministro de medio de transferencia de calor) puede ser la temperatura de reacción (p. ej., 45°C) y también la temperatura de secado (p. ej., 60°C). De ese modo, en las realizaciones, la temperatura de reacción y la temperatura de secado pueden ser la temperatura de la camisa que es una variable de funcionamiento del recipiente 102, y con el entendimiento de que la temperatura del contenido en el recipiente 102 se puede alinear cerca, pero a una temperatura diferente que la temperatura de la camisa. Una alternativa es controlar la temperatura del contenido de la suspensión en el recipiente 102, p. ej., con controladores de temperatura maestro y esclavo funcionando sobre el contenido del recipiente de mezcla y la camisa del recipiente de mezcla, respectivamente.

En resumen, para ciertos ejemplos, cuando se controla la temperatura de la camisa, la variable de funcionamiento de temperatura directa del recipiente 102 puede ser la temperatura de la camisa. El punto de calibración introducido puede ser la temperatura de la camisa. Por lo tanto, para una temperatura de reacción de 45°C, por ejemplo, la temperatura de la camisa (suministro) se puede mantener a 45°C y la temperatura de la suspensión del contenido del recipiente 102 se acerca y se alinea a aproximadamente 45°C, por ejemplo. Sin embargo, para una temperatura de secado de 60°C, por ejemplo, la temperatura de la camisa (suministro) se mantiene a 60°C y la temperatura del contenido del recipiente 102 se alinea a aproximadamente 64°C, por ejemplo (p. ej., superando la temperatura de la camisa debido al calor de la energía mecánica conferida por el agitador sobre el catalizador sustancialmente seco). Por otro lado, cuando se controla directamente la temperatura del contenido del recipiente 102, la variable de funcionamiento de temperatura directa del recipiente puede ser la temperatura del contenido del recipiente (suspensión, catalizador). El punto de calibración introducido puede ser la temperatura de la suspensión del contenido del recipiente. Por lo tanto, para una temperatura de reacción de 45°C, por ejemplo, la temperatura de la suspensión del contenido del recipiente aumenta y se mantiene a 45°C. Para una temperatura de secado de 60°C, la temperatura del contenido del recipiente aumenta y se mantiene a 60°C. Por supuesto, a medida que avanza el secado, el contenido del recipiente 102 durante la fase de secado se vuelve principalmente sólido a medida que el disolvente se evapora y se descarga por arriba.

Para facilitar la descarga del catalizador reducido sólido seco 106, la porción inferior del recipiente de mezcla 102 puede tener una forma cónica con una pendiente de al menos 45° de las paredes del cono y una pendiente de hasta 60° o más. Además, para facilitar el secado del catalizador reducido 106, se puede introducir un gas inerte 223 (p. ej., nitrógeno) en el recipiente de mezcla 102, tal como en el cono inferior (como se muestra) o en la tubería de salida. Esta purga de suministro de gas inerte 223 puede fluir hacia arriba a través del lecho de los sólidos del catalizador 106 en el recipiente de mezcla una vez que el líquido libre fuera de los poros del soporte del catalizador 106 se haya evaporado. Se proporciona una válvula 225 manual o automática de modo que la purga de gas inerte 223 se pueda cerrar y no introducir durante la reacción de reducción antes del secado, por ejemplo. Se puede proporcionar un orificio de restricción para limitar la tasa de flujo de gas inerte 223.

Como se mencionó con respecto a realizaciones alternativas, se puede emplear opcionalmente un sistema de filtro/suspensión 118 en lugar de un secado por calor significativo (evaporación del disolvente) del catalizador 106. Una suspensión de catalizador 106 que tiene disolvente se descarga desde el recipiente de mezcla 102 al sistema de filtro/suspensión 118, tal como a temperatura ambiente en el intervalo de 20°C a 30°C, por ejemplo. La suspensión de catalizador 106 se puede filtrar mediante el sistema de filtro/suspensión 118 para eliminar parcialmente el disolvente y proporcionar un catalizador filtrado 106 enviado al recipiente de recogida 112. Como alternativa adicional, se puede añadir un disolvente alcano o un aceite mineral, por ejemplo, al catalizador filtrado 106 antes de la recogida en el recipiente de recogida 112. De ese modo, los recipientes de recogida 112 pueden contener bajo una atmósfera inerte, por ejemplo, un catalizador filtrado 106 y/o un catalizador en suspensión 106. Al evitar tal secado por calor significativo del catalizador en el recipiente de mezcla 102, combinado con el filtrado posterior, se puede proporcionar un catalizador reducido 106 con una respuesta de índice de flujo relativamente más alta que puede ser beneficiosa cuando se desea una respuesta de índice de flujo más alta.

Además, de acuerdo con realizaciones de las presentes técnicas, el recipiente de mezcla 102 puede incluir una disposición de entrada 228 para el agente reductor entrante 108. La disposición de entrada 228 puede facilitar la entrada del agente reductor 108 en el recipiente de mezcla 102. En particular la disposición de entrada 228 puede dirigir el agente reductor entrante lejos de la pared lateral interior del recipiente de mezcla 102, por ejemplo.

En los ejemplos, el agente reductor 108 generalmente se puede alimentar al recipiente de mezcla 102 a una tasa de flujo relativamente baja. Convencionalmente, el agente reductor 108 se puede introducir a través de una boquilla simple o accesorio en la cabeza superior del recipiente de mezcla 102. Sin embargo, con una boquilla o accesorio tan simple y especialmente cuando se añade gradualmente el agente reductor 108 durante un período de tiempo especificado, el agente reductor entrante 108 puede fluir total o parcialmente a lo largo de la parte inferior de la cabeza superior y hacia abajo por el lado del recipiente de mezcla 102 en lugar de fluir directamente a la superficie del nivel 202 en el recipiente de mezcla 102. En consecuencia, la dispersión del agente reductor 108 en la mezcla de reacción se puede inhibir. Tal falta de dispersión puede ser más pronunciada con la agregación de partículas inducida por el

agente reductor 108 proporcionando una suspensión viscosa que se aproxima a un comportamiento similar a un gel que puede ser un fenómeno problemático en la superficie de la suspensión cerca de la pared exterior. Este fenómeno puede inhibir una buena dispersión del agente reductor 108 por toda la suspensión.

De ese modo, las realizaciones pueden proporcionar una nueva disposición de entrada 228 que tiene un conducto o extensión de conducto 230 que se extiende dentro del recipiente de mezcla 102 para dirigir el flujo del agente reductor 108. En la realización ilustrada de la FIG. 2, la extensión de conducto 230 puede ser una inserción colocada en o a través de una boquilla 232 en una porción superior (p. ej., la cabeza superior 234) del recipiente de mezcla 102, por ejemplo. En realizaciones, el conducto o extensión de conducto 230 puede ser una tubería o tubo que se extiende hacia la boquilla 232 y también hacia el recipiente 102.

Este conducto o extensión de conducto 230 puede dar como resultado una mayor mezcla y dispersión del agente reductor 108 en el contenido del recipiente de mezcla 102 guiando el agente reductor entrante 108 más directamente hacia la mezcla agitada, o hacia una porción más móvil de la mezcla agitada. La extensión del conducto 230 puede evitar que el agente reductor entrante 108 fluya por el lado inferior de la cabeza superior 234 y por el lado del recipiente 102, por ejemplo. En ciertas realizaciones, la extensión 230 puede dirigir el agente reductor entrante 108 hacia ubicaciones deseables de la superficie de la mezcla de reacción en el recipiente de mezcla 102. Por ejemplo, en algunas realizaciones, la extensión de conducto 230, p. ej., una tubería o inserción de tubo, dirige el agente reductor 108 a una ubicación de la superficie del nivel de mezcla 202 que es 20-80%, o 50-70%, de la distancia horizontal (perpendicular) 236 desde la línea central vertical del recipiente 102 o la línea central vertical del agitador 204 a la superficie interior 238 de la pared exterior. El flujo dirigido y, de ese modo, la dispersión mejorada del agente reductor 108 debido a la extensión del conducto 230 puede aumentar la respuesta del índice de flujo del catalizador 106 y también aumentar la productividad del catalizador 106. En algunas realizaciones, la extensión de conducto 230 como una inserción se puede retirar o se puede utilizar un puerto que no tiene una extensión de conducto 230 cuando se desea una respuesta de índice de flujo baja.

Los ejemplos de catalizadores a base de cromo 104 que pueden ser aplicables al uso de una extensión de conducto 230 o tubo para la entrada de un agente reductor 108 (p. ej., DEAIE) pueden incluir al menos óxido de cromo sobre soportes de sílice, tales como las formas activadas a alta temperatura de: sílice con cromo PQ Corporation C35300MS, C35300MSF (con molienda de partículas de soporte más grandes), C36300MS y ES370; Grace Sylopol 957HS; KD Corporation KDC11C31 y KDC120120; y AGC Sci-Tech Company D-70-120A (LV) y otros catalizadores. Por supuesto, son relevantes y aplicables otras calidades y tipos de catalizadores. Por último, se pueden implementar mejoras adicionales para reducir la aglomeración de partículas en la mezcla y de ese modo aumentar la dispersión del agente reductor 108 en la mezcla y, por lo tanto, aumentar el contacto y la reacción del agente reductor 108 con el catalizador. Por ejemplo, en algunas realizaciones, el soporte del catalizador se puede especificar como un soporte sin moler. Esto puede reducir la agregación de partículas en la suspensión de reacción exacerbada por los soportes molidos en ciertos ejemplos.

En particular, tomando un ejemplo como representativo de algunas realizaciones, el catalizador 104 es PQ Corporation calidad C35300MSF de óxido de cromo soportado sobre sílice que se ha activado a alta temperatura en una atmósfera oxidante. En este ejemplo representativo, el uso de la calidad PQ C35300MSF en la que la fracción de gran tamaño se ha molido para formar partículas más pequeñas exagera la agregación de partículas en la suspensión de reacción, de modo que la agregación de partículas puede ocurrir mucho antes de que se complete la adición de DEAIE. Esta agregación temprana con la calidad C35300MSF molida puede resultar de la presencia de un número sustancial de partículas molidas más pequeñas de rotura irregular que pueden experimentar interacciones de superficie a superficie mayores que las esferas predominantemente lisas de la calidad C35300MS no molida. Por el contrario, el uso de la calidad C35300MS no molida en ciertos ejemplos puede retrasar la aparición significativa de los fenómenos de agregación de partículas hasta después de que la adición de DEAIE esté completa, o cerca de completarse. Especialmente, una variante de la calidad C35300MS no molida con una fracción más pequeña de partículas grandes puede ser beneficiosa. En total, la combinación de (1) la disposición de entrada de boquilla 228 mejorada para el agente reductor 108 y (2) la elección de la calidad de soporte puede aumentar la dispersión y la reacción del agente reductor 108 en la mezcla en el recipiente 102. Las FIG. 3A y 3B describen una realización de una disposición de entrada 228 ilustrativa (FIG. 3B) que tiene una extensión de conducto ilustrativa (FIG. 3A). En particular, la FIG. 3A es una extensión de conducto 230 ilustrativa, p. ej., un conducto simple o extensión de conducto, una inserción de boquilla o un tubo, entre otros, para la disposición de entrada 228 en el recipiente de mezcla 102 para el agente reductor 108. La FIG. 3B es una disposición de entrada 228 ilustrativa en el recipiente de mezcla 102 para el agente reductor 108 que tiene la inserción de extensión de conducto 230 ilustrativo instalado en el mismo.

En realizaciones, la extensión de conducto 230 ilustrativa es o tiene un conducto 240 que se extiende al interior del recipiente de mezcla 102 a través de un cuello 242 de una boquilla 232 en el recipiente de mezcla 102. La porción del conducto 240 de la extensión 230 que se extiende hacia el interior del recipiente de mezcla 102 puede tener una dimensión de longitud 244 para proporcionar que el agente reductor entrante 108 no fluya a lo largo de la parte inferior 258 de la cabeza superior 234 del recipiente de mezcla 102. En los ejemplos, la dimensión de longitud 244 es 1,27 cm (0,5"), 2,54 cm (1"), 5,08 cm (2"), 7,62 cm (3"), 10,16 cm (4"), 15,24 cm (6"), 22,59 cm (9"), 30,48 cm (12") o 45,72 cm (18"), y así sucesivamente.

En realizaciones alternativas, la extensión de conducto 230 se puede extender hacia la boquilla 232 pero no hacia el

recipiente de mezcla 102. En particular, la extensión de conducto 230 se puede extender hacia el cuello 242 de la boquilla 232 pero no extenderse más allá de la superficie interior del lado inferior 258 de la cabeza superior 234. De ese modo, la dimensión de longitud 244 puede estar representada por un número negativo (p. ej., -1,27 cm (-0,5") o -2,54 cm (-1")) en el sentido de que la extensión de conducto 230 está encastrada en la boquilla 232 y no alcanza la superficie interior del lado inferior 258. Tal extensión de conducto 230 encastrada puede proporcionar que el agente reductor entrante 108 no fluya a lo largo del lado inferior 258 de la cabeza superior 234 del recipiente de mezcla 102.

Además, ya sea encastrada en la boquilla 232 o extendiéndose dentro del recipiente de mezcla 102, la extensión del conducto 230 puede estar dispuesta de manera que el conducto 240 dirija el agente reductor 108 a una ubicación deseada en la superficie de la mezcla de reacción en el recipiente de mezcla 102. En ejemplos, la disposición de entrada 228 dirige el agente reductor 108 a un área en la superficie de la mezcla de reacción que está en un intervalo de porcentaje (p. ej., 20% a 80%, 30% a 60%, 50% a 70%, etc.) de la distancia perpendicular desde la línea central vertical del recipiente de mezcla 102 o agitador 210 hasta la pared interior vertical del recipiente de mezcla 102 (véase la FIG. 2).

Cabe señalar que, si bien la extensión del conducto 230 representada tiene una extensión vertical simple, p. ej., la porción final del conducto 240, en el recipiente de mezcla 102, el conducto 240 se puede extender a través de varias configuraciones físicas, incluidas orientaciones horizontales y/o inclinadas, ramificaciones, múltiples patas o tubos, orificios de distribución o rociadores, y así sucesivamente. En una realización, si se emplea un agitador combinado en el que una turbina u otro impulsor para hacer funcionar a mayor velocidad la cinta helicoidal principal y crear una rápida circulación descendente de la suspensión cerca del eje del agitador, puede ser ventajoso dirigir el agente reductor 108 hacia la ruta de flujo que conduce a este impulsor. Además, la extensión de conducto 230 puede incluir un dispositivo de distribución tal como un distribuidor, una o varias boquillas de pulverización, boquillas múltiples en la misma o en diferentes ubicaciones radiales, una o varias boquillas de chorro para proporcionar una corriente de velocidad más estrecha y/o más alta, y similares, todos o algunos de los cuales pueden ser instalados en o a través del conducto 240. Tal incorporación de características adicionales y diferentes disposiciones físicas para la extensión del conducto 230 puede dirigir y/o distribuir beneficiosamente el agente reductor 108 a una variedad de ubicaciones particulares en el recipiente de mezcla 102. Sin embargo, por otro lado, una ventaja del tubo de conducto vertical plano 240 como se muestra puede ser la simplicidad en la instalación, el bajo coste, la menor propensión al ensuciamiento, la facilidad de mantenimiento, y así sucesivamente. Adicionalmente, en las realizaciones, una extensión recta corta simple puede lograr la prevención de un flujo significativo del agente reductor a lo largo del lado inferior 258 de la cabeza superior y hacia abajo de la pared vertical interior 238 del recipiente de mezcla 102.

Para suministrar el agente reductor 108 al recipiente de mezcla 102, una tubería o conducto 246 encamina el agente reductor 108 a la disposición de entrada 228. El conducto 246 termina y se acopla con la boquilla de alimentación de agente reductor 232 en el recipiente de mezcla 102 a través de una pieza de carrete 248. En la realización ilustrada, la brida terminal 250 del conducto de suministro 246 coincide con la brida de entrada 252 de la pieza de carrete 248. Se puede instalar una válvula de bloqueo (no mostrada) entre estas dos bridas coincidentes 250 y 252.

En ciertos ejemplos, la pieza de carrete reductora 248 puede proporcionar un tamaño de brida aumentado en la dirección del flujo. En un ejemplo, el conducto entrante 246 tiene un diámetro nominal de 2" y termina con una brida 250 que es una brida de 2". Una válvula de bloqueo 251 de 2" está intercalada entre las bridas 250 y 252. Continuando en este ejemplo particular, el conducto de extensión 240 tiene un diámetro nominal de 1,25", la brida aguas arriba 252 de la pieza de carrete reductor 248 es una brida reductora de 2" por 1,25", la brida aguas abajo 254 de la pieza de carrete reductor 248 es una brida de 1,25" X 3", y la boquilla 232 en el recipiente de mezcla 102 es una boquilla de 3" que tiene una brida 256 de 3" y un cuello 242 de 3". En este ejemplo y en otros ejemplos, el agente reductor 108 se introduce a través de la pared 258 de la cabeza superior 234 del recipiente de mezcla 102 a través del conducto 240 a través de la boquilla 232. En otro ejemplo, la boquilla 232, el cuello 242 y la brida 256 pueden ser de 2" y la brida 254 puede ser de 1,25" por 2".

Como se mencionó, el agente reductor 108 se puede dirigir lejos de la pared del recipiente de mezcla 102 y hacia el nivel de superficie 202 de la mezcla de reacción en el recipiente de mezcla 102. Adicionalmente, el agente reductor 108 se puede dirigir a una región de la mezcla con una mezcla relativamente más alta, por ejemplo lejos de la pared del recipiente y también lejos de la proximidad cercana al eje del agitador 212. Por último, se debe tener en cuenta que se pueden emplear varias tasas de agitación con el agitador, tales como 25 rpm, 30 rpm, 37 rpm, 40 rpm, 60 rpm, 70 rpm, más de 60 rpm, más de 70 rpm, menos de 75 rpm, y así sucesivamente.

La FIG. 4 es un diagrama de barras 400 ilustrativo de índice de flujo 402 en decigramos por minuto (dg/min) para polietileno elaborado en polimerizaciones en fase de suspensión de laboratorio utilizando catalizador a base de cromo reducido. El catalizador se redujo en un recipiente de mezcla agitado en una planta piloto antes de las polimerizaciones de laboratorio. Las barras 404, 406, 408 son el índice de flujo de polietileno producido en tres polimerizaciones respectivas realizadas en las mismas condiciones de polimerización y con catalizador que se había reducido en las mismas condiciones de reducción excepto con diferentes disposiciones de entrada de DEAIE al recipiente de mezcla de la planta piloto.

Los catalizadores a base de cromo empleados en las tres reducciones de recipiente de mezcla de planta piloto ilustrativas tenían un soporte C35300MS molido (etiquetado como C35300MSF) y se activaron a 600°C antes de la reducción y las subsiguientes polimerizaciones en suspensión de laboratorio. Para reducir el catalizador antes de las

polimerizaciones, el catalizador se redujo con DEAIE en disolvente hexano en el recipiente de mezcla de la planta piloto. Los catalizadores se redujeron con DEAIE añadido durante 40 minutos a una temperatura de reacción de 45°C con una velocidad del agitador de cinta helicoidal de 30 a 37 rpm en el recipiente de mezcla de la planta piloto para proporcionar de 1,53 a 1,58% en peso de Al sobre el catalizador, y a continuación se secaron a una temperatura de línea de salida de 71°C en el recipiente de mezcla de la planta piloto. Para determinar posteriormente las respuestas del índice de flujo, la olefina se polimerizó en la polimerización en suspensión de laboratorio con los catalizadores a base de cromo reducido, y la poliolefina producida se sometió a prueba para determinar el índice de flujo. Las tres polimerizaciones respectivas siguientes se llevaron a cabo para producir polietileno en las mismas condiciones de polimerización. Véase la sección Ejemplo a continuación para obtener detalles adicionales.

La primera barra 404 es el índice de flujo resultante de 20 dg/min para polietileno producido con un catalizador que se había reducido en el recipiente de mezcla de la planta piloto que tiene una disposición de alimentación de DEAIE sin extensión de conducto o inserción de tubo en el recipiente de mezcla. En esa disposición sin extensión o inserción, el DEAIE se introdujo en el recipiente de mezcla a través de una entrada simple y fluyó a lo largo de la parte inferior de la cabeza y por la pared interior hasta la mezcla de reacción de reducción en el recipiente de mezcla. De ese modo, el DEAIE fluyó hacia la mezcla de reacción en la pared, o al 100% de la distancia desde la línea central vertical del recipiente de mezcla hasta la pared interior del recipiente de mezcla. Como se indicó, la mezcla de reacción incluía el catalizador a base de óxido de cromo, el agente reductor DEAIE y el disolvente hexano.

La segunda barra 406 es el índice de flujo resultante de aproximadamente 76 dg/min para polietileno producido con un catalizador previamente reducido en el recipiente de mezcla de la planta piloto que tiene una disposición de alimentación de DEAIE en el recipiente de mezcla de la planta piloto que tiene una extensión de conducto o una inserción de tubo que dirigía el DEAIE a una ubicación sobre la superficie de la mezcla de reacción de reducción en el recipiente de mezcla. En particular, la extensión del conducto dirigía el DEAIE a una ubicación a 83% de la distancia perpendicular desde la línea central vertical del recipiente de mezcla hasta la superficie interior de la pared (es decir, la pared interior) del recipiente de mezcla.

La tercera barra 408 es el índice de flujo resultante de aproximadamente 104 dg/min para polietileno producido con un catalizador previamente reducido en el recipiente de mezcla de la planta piloto que tiene una disposición de alimentación de DEAIE con una extensión de conducto (inserción de tubo) similar a la segunda barra 406 que también dirigía el DEAIE a la superficie de la mezcla de reacción de reducción. Sin embargo, el DEAIE con respecto a la tercera barra 408 se dirigía a una ubicación de la superficie de la mezcla de reacción que estaba a 67% de la distancia perpendicular desde la línea central vertical del recipiente de mezcla hasta la superficie interior de la pared del recipiente.

La FIG. 5 es un gráfico de barras 500 de índice de flujo 502 (dg/min) de polimerizaciones en lecho fluidificado en fase gaseosa en una planta piloto utilizando catalizadores a base de cromo reducido que se habían reducido con diferentes disposiciones de alimentación de DEAIE en un recipiente de mezcla de planta piloto. De ese modo, la diferencia básica entre la FIG. 4 y FIG. 5 es que la FIG. 4 es el índice de flujo para polietileno producido en una polimerización en suspensión de laboratorio, mientras que la FIG. 5 es el índice de flujo para polietileno producido en un reactor de polimerización en fase gaseosa de una planta piloto. Como se indica en la sección de Ejemplos a continuación, los tres catalizadores representados en la FIG. 5 eran un catalizador reducido de forma similar y dos de los mismos tres catalizadores reducidos representados en la FIG. 4.

La primera barra 504 es el índice de flujo resultante (dg/min) de aproximadamente 4,4 dg/min para una disposición de alimentación de DEAIE sin extensión de conducto o inserción de tubo en el recipiente de mezcla de la planta piloto en la reducción antes de la polimerización. El DEAIE se introdujo en el recipiente de mezcla a través de una boquilla simple y el DEAIE fluyó a lo largo de la parte inferior de la cabeza superior del recipiente de mezcla y descendió por la pared interior del recipiente de mezcla hasta la mezcla de reacción de reducción.

La segunda barra 506 es el índice de flujo resultante de aproximadamente 5,3 dg/min para una disposición de alimentación de DEAIE en el recipiente de mezcla de la planta piloto que tiene una extensión de conducto o una inserción de tubo que dirigía el DEAIE a una ubicación en la superficie de la mezcla de reacción. En particular, la extensión del conducto dirigía el DEAIE a una ubicación a 83% de la distancia perpendicular desde la línea central vertical del recipiente de mezcla (o la línea central vertical del agitador) hasta la superficie interior de la pared exterior (es decir, la pared interior) del recipiente de mezcla. La tercera barra 508 es el índice de flujo resultante de aproximadamente 8,2 dg/min para una disposición de alimentación de DEAIE con una extensión de conducto, que era una inserción de tubo en este ejemplo, que dirigía el DEAIE a la superficie de la mezcla de reacción a aproximadamente 67% de la distancia perpendicular desde la línea central vertical del recipiente de mezcla hasta la superficie interior de la pared exterior del recipiente.

El catalizador a base de cromo empleado en estas tres reducciones ilustrativas de planta piloto representadas por la FIG. 5 tenía un soporte que era C35300MS molido (etiquetado como C35300MSF), y los catalizadores se activaron a 600°C antes de la reducción en el recipiente de mezcla y la posterior polimerización. Para reducir el catalizador después de la activación y antes de las polimerizaciones, el catalizador se redujo con DEAIE en disolvente hexano en el recipiente de mezcla de la planta piloto. Los catalizadores se redujeron con DEAIE añadido durante 40 minutos a una temperatura de reacción de 45°C con una velocidad del agitador de cinta helicoidal de 30 a 37 rpm en el recipiente de mezcla de la planta piloto para proporcionar de 1,53 a 1,58% en peso de Al sobre el catalizador, y a continuación

se secaron a una temperatura de línea de salida de 71°C en el recipiente de mezcla de la planta piloto. Como se mencionó, para determinar posteriormente las respuestas del índice de flujo, la olefina se polimerizó en un reactor de fase gaseosa de planta piloto con los catalizadores a base de cromo reducido, y la poliolefina producida se sometió a prueba para determinar el índice de flujo. Las tres polimerizaciones para producir polietileno con los tres catalizadores reducidos respectivos se llevaron a cabo en las mismas condiciones de polimerización. Véase la sección Ejemplo a continuación para obtener detalles adicionales.

Los ejemplos de las FIG. 4 y 5 demuestran que para una reducción de catalizador a base de cromo con DEAIE en una mezcla de reacción mezclada o agitada del catalizador, DEAIE y disolvente, la respuesta del índice de flujo puede ser una función de la ubicación en la que el agente reductor ingresa al nivel de la superficie de la mezcla de reacción. En particular, la respuesta del índice de flujo puede aumentar a medida que el punto de entrada del agente reductor al nivel de la superficie de la mezcla de reacción se mueve hacia el centro vertical del recipiente alejado de la pared exterior. Sin embargo, la respuesta del índice de flujo puede disminuir a medida que el punto de entrada se acerca al eje del agitador, que puede ser una región de mezcla más baja. En ciertos ejemplos, los intervalos beneficiosos para que el agente reductor se encuentre con la superficie de la mezcla de reacción están en el intervalo de distancia de 20% a 80%, de 30% a 70% y de 50% a 70% de la distancia desde la línea central vertical del recipiente de mezcla o eje del agitador a la superficie interior o pared del recipiente de mezcla. Por otra parte, para los disolventes de alcano típicos, se debe tener en cuenta que la respuesta del índice de flujo del catalizador resulta de estos ejemplos de reducciones de catalizadores a base de cromo ilustrativos que se cree que son sustancialmente independientes del disolvente de alcano particular empleado en la reducción. Por ejemplo, no se espera que los resultados del índice de flujo sean significativamente diferentes en ciertas realizaciones si se empleara el disolvente isopentano en lugar de hexano. Por último, también se debe tener en cuenta que aunque la disposición de entrada para el agente reductor se muestra en la FIG. 2 en una porción superior del recipiente de mezcla, la disposición de entrada también puede estar en un lado del recipiente de mezcla o en una porción inferior del recipiente de mezcla. En una realización, la disposición de entrada incluye un conducto que se extiende hacia una boquilla en una porción inferior del recipiente de mezcla. En el funcionamiento de tal realización, el agente reductor entra directamente en el contenido de la suspensión en el recipiente de mezcla a través de un conducto que se extiende hacia dentro o a través de la boquilla inferior.

La FIG. 6 es un gráfico 600 de una curva ajustada 602 de índice de flujo de catalizador 604 (dg/min) de polietileno producido en polimerizaciones en fase de suspensión de laboratorio con catalizador que se había reducido en un recipiente de mezcla de planta piloto a una temperatura de línea de salida de secado 606 (en °C). Los catalizadores se redujeron en el recipiente de mezcla de la planta piloto con DEAIE de diferentes cargas del mismo tipo (calidad) de catalizador a base de cromo. Los catalizadores a base de cromo se prepararon sobre un soporte C35300MSF activado a 600°C, a continuación se redujeron en el recipiente de mezcla con DEAIE añadido durante 40 minutos a una temperatura de reacción de 45°C con una velocidad del agitador de cinta helicoidal de 30 rpm para proporcionar de 1,53 a 1,58% en peso de Al en el catalizador. Las reducciones del catalizador a base de cromo con DEAIE se realizaron en un recipiente de mezcla de planta piloto en presencia de un disolvente alcano.

El DEAIE se añadió al recipiente de mezcla de la planta piloto utilizando una inserción de tubo para dirigir el DEAIE lejos de la pared del recipiente de mezcla de la planta piloto. El secado del catalizador reducido en el recipiente de mezcla de la planta piloto a la temperatura de secado 606 se produjo después de la finalización sustancial de la reacción del DEAIE con el catalizador durante una espera de reacción de 1 hora. Para lograr el secado, se redujo la presión en el recipiente de mezcla de la planta piloto y se aumentó la temperatura de la camisa hasta ligeramente por encima de la temperatura de línea de salida de secado 606 para evaporar y eliminar el disolvente. En estos ejemplos, el tiempo de secado representa el tiempo transcurrido desde que se redujo la presión del recipiente y aumentó la temperatura de la camisa del recipiente hasta que disminuyó la temperatura de la camisa y aumentó la presión del recipiente.

Para determinar posteriormente los valores del índice de flujo de catalizador 604, se utilizaron los respectivos lotes de catalizador a base de cromo reducido en polimerizaciones de laboratorio de olefina a poliolefina en las mismas condiciones de polimerización o similares. Se sometieron a prueba muestras de las respectiva poliolefina producida para determinar el índice de flujo de la poliolefina, y de ese modo proporcionar valores de índice de flujo comparables del mismo tipo de catalizador (calidad) sometido a diferentes temperaturas de línea de salida de secado del catalizador 606.

La FIG. 7 es un gráfico 700 de una curva ajustada 702 del índice de flujo del catalizador 704 (dg/min) de polimerizaciones en lecho fluido en fase gaseosa en una planta piloto frente a la temperatura de línea de salida de secado del catalizador 706 (en °C) para las reducciones en el recipiente de mezcla de la planta piloto con DEAIE de diferentes cargas del mismo tipo (calidad) de catalizador a base de cromo. Los catalizadores a base de cromo se prepararon sobre soporte C35300MSF activado a 600°C, a continuación se redujeron con DEAIE añadido durante 40 minutos a una temperatura de reacción de 45°C con una velocidad de agitador de cinta helicoidal de 30 rpm para proporcionar de 1,53 a 1,58% en peso de Al en el catalizador. Estos catalizadores fueron los mismos tres catalizadores probados en las polimerizaciones de laboratorio de la FIG. 6.

Las reducciones del catalizador a base de cromo con DEAIE se llevaron a cabo en un recipiente de mezcla de planta piloto en presencia de un disolvente alcano. El DEAIE se añadió al recipiente de mezcla piloto utilizando una inserción de tubo para dirigir el DEAIE lejos de la pared del mezclador. El secado del catalizador reducido a la temperatura de secado 706 en el recipiente de mezcla piloto se produjo después de la finalización sustancial de la reacción del DEAIE con el catalizador durante una espera de reacción de 1 hora. Para lograr el secado, la presión en el recipiente de

mezcla de la planta piloto se redujo y la temperatura de la camisa (es decir, la temperatura del medio de transferencia de calor en la camisa) del recipiente de mezcla de la planta piloto aumentó ligeramente por encima de la temperatura de línea de secado 706 para evaporar y eliminar el disolvente. En estos ejemplos, el tiempo de secado, es decir, el período de tiempo desde que se redujo la presión del recipiente y la temperatura de la camisa comenzó a aumentar hasta que la camisa comenzó a enfriarse y la presión se elevó de nuevo, fue de 16 horas. Para determinar posteriormente los valores del índice de flujo del catalizador 704, se utilizaron los respectivos lotes de catalizador a base de cromo reducido en polimerizaciones de olefina en planta piloto de lecho fluidificado en fase gaseosa a poliolefina en las mismas condiciones de polimerización o similares. Se sometieron a prueba muestras de la respectiva poliolefina producida para determinar el índice de flujo de la poliolefina y, de ese modo, proporcionar valores de índice de flujo 704 del catalizador.

Los ejemplos de las FIG. 6 y 7 demuestran que para una reducción de catalizador a base de cromo con DEAIE en una mezcla de reacción mezclada o agitada del catalizador, DEAIE y disolvente, la respuesta del índice de flujo puede ser una función de la temperatura de línea de salida de secado del catalizador subsiguiente para evaporar y eliminar el disolvente. En particular, la respuesta del índice de flujo puede aumentar a medida que se reduce la temperatura de línea de salida de secado del catalizador a lo largo de ciertos intervalos de temperatura de secado. En los ejemplos, el índice de flujo del catalizador 604, 704 aumentó solo leve o insignificamente cuando la temperatura de secado 606, 706 se redujo de 80°C a 70°C. Por el contrario, el índice de flujo del catalizador 604, 704 aumentó significativamente cuando la temperatura de secado 606, 706 se redujo de 80°C a 60°C o de 70°C a 60°C.

La FIG. 8 es un método 800 para preparar un catalizador a base de cromo para uso posterior en la polimerización de una olefina a una poliolefina. Este método 800 de preparación de un catalizador a base de cromo para la producción de poliolefina implica tratar el catalizador para reducir el catalizador. Como se comenta a continuación, el método 800 incluye ajustar la temperatura de secado del catalizador.

El método 800 comienza en el bloque 802, con el contacto de un catalizador a base de cromo, p. ej., soportado y activado, con un agente reductor en un disolvente para reducir el estado de oxidación del cromo en el catalizador a base de cromo para proporcionar un catalizador a base de cromo reducido. El estado de oxidación se puede reducir de +6 (activado) a +2. En cambio, el cromo +6 se puede reducir a cromo +3. Es posible que parte del cromo +6 no se reduzca, pero permanezca en un estado de oxidación de +6. De ese modo, en determinadas realizaciones, el catalizador a base de cromo reducido producido que resulta del método 800 puede incluir algo de cromo +6 que no se ha reducido, y puede incluir cromo reducido a estados de oxidación de +2 y/o +3.

El contacto y la reacción del agente reductor con el catalizador a base de cromo para reducir el catalizador a base de cromo pueden ocurrir en un recipiente de mezcla. El agente reductor puede ser un compuesto de organoaluminio (p. ej., DEAIE). El disolvente puede ser un alcano. La puesta en contacto del catalizador a base de cromo con el agente reductor puede dar como resultado la reacción del catalizador a base de cromo con el agente reductor para proporcionar el catalizador a base de cromo reducido. Por otra parte, el catalizador a base de cromo se puede poner en contacto con el agente reductor en el disolvente a una temperatura de reacción más baja que la temperatura de secado posterior.

El catalizador a base de cromo reducido se puede secar a una temperatura de secado o una temperatura de línea de salida de secado, como se indica en el bloque 804. En ciertas realizaciones, la temperatura de reacción está en el intervalo de 20°C a 60°C, y la temperatura de secado o la temperatura de línea de salida de secado está en el intervalo de 50°C a 90°C. La temperatura de secado o la temperatura de línea de salida de secado se pueden ajustar para cambiar la respuesta del índice de flujo del catalizador a base de cromo reducido, como se indica en el bloque 806. De hecho, el método 800 puede implicar especificar la temperatura de secado o la temperatura de línea de salida de secado para proporcionar una respuesta de índice de flujo deseada del catalizador a base de cromo reducido. Para una respuesta de índice de flujo alta deseada, la temperatura de secado o la temperatura de línea de salida de secado se pueden especificar a menos de 65°C o 68°C, por ejemplo. Otros valores preferidos para la temperatura de secado o la temperatura de línea de salida de secado se pueden especificar a menos de 75°C o 76°C, por ejemplo.

El secado del catalizador a base de cromo reducido puede implicar la evaporación y/o filtración del disolvente de la mezcla de catalizador. El secado puede incluir reducir la presión de la mezcla del catalizador a base de cromo reducido y el disolvente para facilitar la evaporación y/o filtración del disolvente de la mezcla. Para el empleo de un recipiente de mezcla en la reducción del catalizador, la evaporación del disolvente mediante el secado por calor del catalizador puede incluir aumentar la temperatura de funcionamiento del recipiente de mezcla desde la temperatura de reacción hasta la temperatura de secado o la temperatura de línea de salida de secado. Además, la evaporación del disolvente puede incluir reducir la presión de funcionamiento del recipiente de mezcla. En total, el disolvente evaporado se puede descargar del recipiente de mezcla. Cabe señalar que cuando el secado del catalizador incluye filtrar el catalizador a base de cromo reducido para eliminar el disolvente (en lugar de una evaporación significativa del disolvente), la mezcla de catalizador y disolvente se puede filtrar a una temperatura más baja (p. ej., menos de 30°C) aguas abajo del recipiente de mezcla para aumentar la respuesta del índice de flujo en algunos casos. Adicionalmente, el catalizador filtrado a continuación se puede someter a secado por calor en ejemplos alternativos. Por último, cabe señalar que durante el secado, ya sea por evaporación y/o filtración, la mayor parte del disolvente se puede eliminar del catalizador, dejando disolvente residual con el catalizador en ciertos casos.

El catalizador a base de cromo reducido secado (y/o filtrado) se puede recoger (bloque 808) para su suministro o distribución a un reactor de polimerización o sistema de reactor de polimerización. En ciertas realizaciones, el catalizador a base de cromo reducido se puede descargar a un recipiente de almacenamiento desde el recipiente de mezcla que lleva a cabo la reducción y secado del catalizador. De hecho, el método puede incluir adicionalmente alimentar, en el bloque 810, el catalizador a base de cromo reducido a un reactor de polimerización. En el bloque 812, se polimeriza una olefina a una poliolefina en presencia del catalizador a base de cromo reducido.

En resumen, una realización incluye un método para preparar un catalizador a base de cromo, tal como un catalizador de óxido de cromo, para la polimerización de una olefina a una poliolefina. El método incluye poner en contacto un catalizador a base de cromo con un agente reductor (p. ej., compuesto de organoaluminio, DEAlE, TEAL, etc.) en un disolvente tal como alcano para reducir el estado de oxidación del cromo en el catalizador a base de cromo para proporcionar un catalizador a base de cromo reducido. El catalizador a base de cromo puede ser un catalizador a base de cromo activado y soportado. La puesta en contacto del catalizador a base de cromo con el agente reductor puede hacer reaccionar el catalizador a base de cromo con el agente reductor para proporcionar el catalizador a base de cromo reducido. Adicionalmente, en esta realización, el método incluye secar el catalizador a base de cromo reducido a una temperatura de línea de salida de secado y ajustar la temperatura de línea de salida de secado para cambiar la respuesta del índice de flujo del catalizador a base de cromo reducido. El secado puede implicar la evaporación del disolvente, la reducción de la presión de la mezcla, y así sucesivamente.

En ejemplos, el catalizador a base de cromo se puede poner en contacto con el agente reductor en el disolvente a una temperatura de reacción más baja que la temperatura de línea de salida de secado, y en donde la temperatura de reacción está en el intervalo de 20°C a 60°C, y la temperatura de línea de salida de secado está en el intervalo de 40°C a 90°C. En ejemplos particulares, el secado se puede iniciar después de que sustancialmente todo el agente reductor que ha estado en contacto con el catalizador a base de cromo se haya consumido en una reacción del agente reductor con el catalizador a base de cromo. En algunos ejemplos, el secado puede incluir filtrar el catalizador a base de cromo reducido para eliminar el disolvente a una temperatura inferior a 30°C, por ejemplo. El método puede incluir recoger el catalizador a base de cromo reducido para suministrarlo a un reactor de polimerización. El método puede incluir alimentar el catalizador a base de cromo reducido a un reactor de polimerización para polimerizar una olefina a una poliolefina.

Una realización adicional incluye un método para preparar un catalizador a base de cromo para la producción de poliolefina, incluyendo el método poner en contacto un catalizador a base de cromo con un agente reductor en presencia de un disolvente en un recipiente de mezcla para producir un catalizador a base de cromo reducido. El método incluye evaporar el disolvente a una temperatura de secado para secar el catalizador a base de cromo reducido, y especificar la temperatura de secado o la temperatura de línea de salida de secado para proporcionar una respuesta de índice de flujo deseada del catalizador a base de cromo reducido. Los valores especificados ilustrativos para la temperatura de secado o la temperatura de línea de salida de secado incluyen menos de 65°C, menos de 68°C, menos de 75°C, en el intervalo de 65°C a 75°C, menos de 76°C, en el intervalo de 75°C a 85°C, y así sucesivamente. La evaporación se puede adaptar aumentando la temperatura de funcionamiento del recipiente de mezcla desde la temperatura de reacción hasta la temperatura de secado. La evaporación del disolvente puede implicar aumentar la temperatura de la camisa del recipiente de mezcla desde una temperatura de reacción a la temperatura de secado y/o reducir la presión de funcionamiento del recipiente de mezcla. El método puede incluir polimerizar una olefina a una poliolefina en presencia del catalizador a base de cromo reducido en un reactor de polimerización.

Otra realización más incluye un sistema reductor de catalizador que incluye un recipiente de mezcla para agitar una mezcla de un catalizador a base de cromo, un agente reductor y un disolvente para producir un catalizador a base de cromo reducido para su uso en la polimerización de una olefina a una poliolefina. En esta realización, el sistema de reductor de catalizador incluye un sistema de transferencia de calor para proporcionar un medio de transferencia de calor a una camisa del recipiente de mezcla para evaporar el disolvente y secar el catalizador a base de cromo reducido a una temperatura de secado o una temperatura de línea de salida de secado. Un sistema de control está configurado para ajustar la temperatura de secado o la temperatura de línea de salida de secado en respuesta a una respuesta de índice de flujo medida del catalizador a base de cromo reducido. En los ejemplos, una temperatura de suministro del medio de transferencia de calor a la camisa es la temperatura de secado, y en donde la temperatura de la mezcla es la temperatura de línea de salida de secado. Por otra parte, el sistema de control se puede configurar para ajustar automáticamente la temperatura de secado o la temperatura de línea de salida de secado basándose en una relación predeterminada de la respuesta del índice de flujo con la temperatura de secado o la temperatura de línea de salida de secado.

Por último, otra realización más es un método que incluye preparar un catalizador de óxido de cromo para la polimerización de una olefina a una poliolefina. La preparación incluye: (1) mezclar el catalizador de óxido de cromo con un agente reductor (p. ej., compuesto de alquilo y aluminio, alcóxido de alquilaluminio, etc.) en un disolvente (p. ej., alcano) para proporcionar un catalizador de óxido de cromo reducido; (2) eliminar el disolvente del catalizador de óxido de cromo reducido a un punto de calibración de temperatura especificado; y (3) ajustar el punto de calibración de temperatura especificado para proporcionar una respuesta de índice de flujo deseada del catalizador de óxido de cromo reducido. El método incluye recoger el catalizador de óxido de cromo reducido para suministrarlo a un reactor de polimerización de poliolefinas.

La FIG. 9 es un método 900 para preparar un catalizador a base de cromo para la producción de poliolefinas. El método

900 trata el catalizador a base de cromo para la polimerización de una olefina a una poliolefina. Como se comenta a continuación, el método 900 incluye alimentar un agente reductor a un recipiente de mezcla a través de una disposición de entrada del recipiente de mezcla para dirigir el agente reductor al recipiente de mezcla. La disposición de entrada puede incluir una extensión de conducto o un conducto que se extiende al interior del recipiente de mezcla.

5 En el bloque 902, se alimenta un catalizador a base de cromo a un recipiente de mezcla. La alimentación del catalizador puede implicar cargar el catalizador o añadir un lote o carga del catalizador a base de cromo al recipiente de mezcla. El catalizador a base de cromo puede ser un catalizador a base de cromo activado y/o soportado. Si está soportado, el soporte puede ser un soporte no molido para reducir potencialmente la aglomeración de partículas en la mezcla de reacción en el recipiente de mezcla en ciertas realizaciones.

10 En el bloque 904, se introduce un agente reductor, tal como un compuesto de organoaluminio, (bloque 904) en el recipiente de mezcla a través de una disposición de entrada que tiene una extensión de conducto o un conducto que se extiende hacia el recipiente de mezcla. El agente reductor se puede recibir en la disposición de entrada del recipiente de mezcla en una corriente que tiene el agente reductor y un disolvente, por ejemplo. La corriente que tiene el agente reductor y el disolvente puede viajar a través de la extensión del conducto o el conducto hacia el recipiente de mezcla. Se puede añadir disolvente adicional al recipiente de mezcla antes, durante y/o después de la adición del agente reductor.

15 En ciertas realizaciones, el conducto puede tener una longitud de extensión de al menos 1,27 cm (0,5 pulgadas), 5,08 cm (2 pulgadas), 10,16 cm (4 pulgadas), 15,24 cm (6 pulgadas), y así sucesivamente, hacia el recipiente de mezcla desde una superficie interior superior del recipiente de mezcla. El conducto o extensión del conducto se puede extender a través de una porción superior del recipiente de mezcla y dirigir la corriente de entrada que tiene el agente reductor hacia una superficie del nivel de la mezcla en el recipiente de mezcla. El conducto se puede extender al interior del recipiente de mezcla a través de la cabeza superior del recipiente de mezcla y terminar en un espacio de vapor designado del recipiente de mezcla.

20 En algunas realizaciones, el conducto o la extensión del conducto consisten en una inserción a través de una boquilla del recipiente de mezcla. En realizaciones particulares, la extensión del conducto o el conducto pueden ser una inserción de boquilla que proporciona un tubo a través de una boquilla del recipiente de mezcla. En algunos ejemplos, la extensión del conducto o el conducto se extienden al menos 5,08 cm (2 pulgadas) dentro del recipiente de mezcla a través de una boquilla del recipiente de mezcla, y en donde la corriente que tiene el agente reductor se introduce en el recipiente de mezcla a través del conducto que se extiende a través de la boquilla del recipiente de mezcla. En un ejemplo particular, la extensión del conducto o el conducto que introducen el agente reductor en el recipiente de mezcla pueden dirigir el agente reductor entrante, o una corriente entrante que tiene el agente reductor, hacia una ubicación de la superficie de la mezcla en un intervalo de aproximadamente 20% a 80%, o aproximadamente 50% a 70%, de una distancia perpendicular desde una línea central vertical del recipiente de mezcla (o línea central vertical del eje del agitador) hacia una pared de diámetro interior (superficie interior de la pared exterior vertical) del recipiente de mezcla.

30 Son aplicables otras realizaciones de la extensión del conducto. Por ejemplo, la extensión del conducto puede ser un tubo de inmersión. En particular, el agente reductor se puede añadir a través de una extensión de conducto que es un tubo de inmersión que se extiende más allá del espacio de vapor del recipiente de mezcla por debajo del nivel del contenido en el recipiente de mezcla. En otra realización, la extensión del conducto puede estar encastrada en la boquilla de alimentación del agente reductor. En particular, la extensión del conducto se puede extender al interior de la boquilla de alimentación del agente reductor sobre el recipiente de mezcla, pero no al interior del recipiente de mezcla.

35 Por último, con respecto a la adición (bloque 904) de agente reductor al recipiente de mezcla, el agente reductor se puede añadir al recipiente de mezcla de otra forma que no sea a través de la extensión de conducto antes mencionada. Por ejemplo, en una realización alternativa, el agente reductor se puede añadir a través de una boquilla lateral o una boquilla inferior sobre el recipiente de mezcla por debajo del nivel de la mezcla de reacción de reducción. En general, el agente reductor se puede añadir al recipiente de mezcla de manera que no se desplace por la pared interior del recipiente de mezcla y/o promueva la mezcla del agente reductor con la mezcla del reactor de reducción.

40 En el bloque 906, la mezcla del catalizador a base de cromo, el agente reductor y un disolvente en el recipiente de mezcla se continúa agitando para promover el contacto del agente reductor con el catalizador a base de cromo para proporcionar un catalizador a base de cromo reducido. La agitación de la mezcla puede dispersar el agente reductor en la mezcla para promover la reacción del agente reductor con el catalizador a base de cromo para proporcionar un catalizador a base de cromo reducido.

45 El catalizador a base de cromo reducido se seca en el recipiente de mezcla, como se indica en el bloque 908. El secado puede incluir evaporar el disolvente en el recipiente de mezcla y descargar el disolvente evaporado por encima del recipiente de mezcla. El catalizador a base de cromo reducido se puede recoger (bloque 910) para suministrarlo a un reactor de polimerización. En un ejemplo, el catalizador a base de cromo reducido se puede descargar del recipiente de mezcla a un contenedor de almacenamiento para su distribución a un sistema de reactor de polimerización. El catalizador a base de cromo reducido se puede alimentar (bloque 912) a un reactor de polimerización para polimerizar (bloque 914) una olefina a una poliolefina en presencia del catalizador a base de cromo reducido.

En resumen, una realización proporciona un método para preparar un catalizador a base de cromo para la polimerización de una olefina a una poliolefina. El método incluye alimentar el catalizador a base de cromo a un recipiente de mezcla, introducir una corriente que tiene un agente reductor en el recipiente de mezcla a través de un conducto que se extiende a una boquilla del recipiente de mezcla en donde la boquilla está en la porción superior del recipiente de mezcla y el conducto termina en un espacio de vapor del recipiente de mezcla. Adicionalmente, el método incluye agitar una mezcla del catalizador a base de cromo, el agente reductor y un disolvente en el recipiente de mezcla para promover el contacto del agente reductor con el catalizador a base de cromo para proporcionar un catalizador a base de cromo reducido. En ciertos casos, el conducto se extiende a través de la boquilla hacia el recipiente de mezcla más allá de una superficie interior del recipiente de mezcla. En un caso, el conducto se extiende al menos 1,27 cm (0,5 pulgadas) dentro del recipiente de mezcla a través de la boquilla del recipiente de mezcla, y en donde la corriente que tiene el agente reductor se introduce en el recipiente de mezcla a través del conducto que se extiende a través de la boquilla del recipiente de mezcla. En algunos casos, el conducto se puede extender al menos 5,08 cm (2 pulgadas) dentro del recipiente de mezcla a través de la boquilla. En ejemplos particulares, el conducto puede tener una longitud de extensión de al menos 15,24 cm (6 pulgadas) dentro del recipiente de mezcla desde una superficie interior superior del recipiente de mezcla. El conducto se puede extender a través de la boquilla en una porción superior del recipiente de mezcla y dirigir la corriente que contiene el agente reductor a una superficie de la mezcla en el recipiente de mezcla. De hecho, el conducto se puede extender a través de la boquilla en la cabeza superior del recipiente de mezcla y terminar en un espacio de vapor del recipiente de mezcla. Por otro lado, el conducto puede ser un tubo de inmersión que se extiende a través de la boquilla hasta el recipiente de mezcla por debajo del nivel de la mezcla. El conducto puede dirigir la corriente que tiene el agente reductor hacia una ubicación en la superficie de la mezcla, por ejemplo, en un intervalo de 20% a 80% de una distancia perpendicular desde una línea central vertical del recipiente de mezcla hasta una pared interior del recipiente de mezcla. Adicionalmente, el agente reductor se puede introducir en el recipiente de mezcla a través de una segunda boquilla en la porción inferior del recipiente de mezcla. El nivel de la mezcla en el recipiente de mezcla se puede mantener en una región del impulsor de un agitador del recipiente de mezcla. Por otro lado, antes de secar el catalizador a base de cromo reducido en el recipiente de mezcla, el nivel de la mezcla en el recipiente de mezcla se puede mantener por encima de la región del impulsor de un agitador del recipiente de mezcla. Por último, el método puede implicar que el conducto que se extiende hacia la boquilla del recipiente de mezcla se extienda hacia el recipiente de mezcla y comprenda un distribuidor o una boquilla de pulverización, o ambos. En ciertas configuraciones, el conducto se extiende hacia al menos la boquilla del recipiente de mezcla y está configurado para dirigir un chorro del agente reductor para que penetre por debajo de una superficie de un nivel de una mezcla en el recipiente de mezcla para facilitar el mezclado de la mezcla en el recipiente de mezcla.

Se puede proporcionar un método para tratar un catalizador a base de cromo para la producción de poliolefinas, incluyendo el método añadir una carga de catalizador a base de cromo a un recipiente de mezcla e introducir un agente reductor en el recipiente de mezcla a través de una extensión de conducto que se extiende al menos 1,27 cm (0,5 pulgada) en el recipiente de mezcla y termina en un espacio de vapor designado del recipiente de mezcla. El método incluye agitar una mezcla del catalizador a base de cromo, el agente reductor y un disolvente en el recipiente de mezcla para dispersar el agente reductor en la mezcla para promover la reacción del agente reductor con el catalizador a base de cromo para proporcionar un catalizador a base de cromo reducido. La extensión del conducto puede ser una inserción a través de una boquilla del recipiente de mezcla y puede dirigir el agente reductor hacia una superficie del nivel de la mezcla en el recipiente de mezcla. Por ejemplo, la extensión del conducto puede dirigir el agente reductor hacia una ubicación del nivel de la mezcla en un intervalo de 20% a 80% de una distancia perpendicular desde una línea central vertical del recipiente de mezcla hasta una superficie interior de una pared del recipiente de mezcla. Por otra parte, el método puede incluir mantener un nivel de la mezcla en el recipiente de mezcla en una región del impulsor de un eje de un agitador del recipiente de mezcla. El método puede incluir descargar el catalizador a base de cromo reducido desde el recipiente de mezcla a un contenedor de almacenamiento para su distribución a un sistema de reactor de polimerización. Por último, el método puede incluir polimerizar una olefina a una poliolefina en presencia del catalizador a base de cromo reducido en un reactor de polimerización.

Se puede proporcionar un sistema reductor para catalizador a base de cromo que puede incluir un sistema de alimentación de catalizador para proporcionar un catalizador a base de cromo a un recipiente de mezcla, un sistema de suministro de agente reductor para proporcionar un agente reductor al recipiente de mezcla y el recipiente de mezcla para que contenga una mezcla que tenga el catalizador a base de cromo, el agente reductor y un disolvente para producir un catalizador a base de cromo reducido para su uso en la polimerización de una olefina a una poliolefina. El recipiente de mezcla puede incluir un agitador para agitar la mezcla y una disposición de entrada para el agente reductor, teniendo la disposición de entrada un conducto o una extensión de conducto para recibir y dirigir el agente reductor al recipiente de mezcla. El agente reductor puede incluir un compuesto de organoaluminio, un alcóxido de alquilaluminio tal como etóxido de dietilaluminio (DEAIE), un compuesto de alquilo y aluminio tal como trietilaluminio (TEAL), una mezcla de DEAIE y TEAL, y así sucesivamente. Como se indica, el catalizador a base de cromo puede ser un catalizador de óxido de cromo.

En ciertos casos, la extensión del conducto se extiende al interior del recipiente de mezcla y dirige el agente reductor a un espacio de vapor del recipiente de mezcla. La extensión del conducto puede dirigir el agente reductor lejos de una superficie interior del recipiente de mezcla hacia la mezcla, tal como hacia una superficie superior del nivel de la mezcla. En ejemplos particulares, la extensión del conducto dirige el agente reductor hacia una ubicación de una superficie del nivel de la mezcla que es de 20% a 80%, o de 50% a 70%, de la distancia perpendicular desde una línea

central vertical del recipiente de mezcla a una superficie interior de una pared vertical del recipiente de mezcla. La línea central vertical del agitador puede ser sustancialmente la misma que la línea central vertical del recipiente de mezcla. En ciertas realizaciones, la extensión del conducto puede ser una inserción de boquilla a través de una boquilla del recipiente de mezcla, siendo la inserción de boquilla un tubo que termina en un espacio de vapor del recipiente de mezcla. Por otro lado, la extensión del conducto podría ser un tubo de inmersión que se extiende más allá del espacio de vapor por debajo del nivel (superficie) del contenido del recipiente de mezcla.

En general, el agente reductor se puede añadir al recipiente de mezcla de tal manera que el agente reductor no entre predominantemente en el anillo de agregado alrededor de la superficie superior exterior de la suspensión, y de ese modo aumente la dispersión del agente reductor en la suspensión de la reacción de reducción la mezcla. Por ejemplo, el agente reductor se puede introducir a través de una extensión de conducto o una inserción de conducto en el espacio de vapor del recipiente de mezcla o por debajo de la superficie de la suspensión lejos de la pared interior. En el caso del conducto o inserción de tubo como un tubo de inmersión por debajo del nivel de la superficie, el tubo de inmersión se puede extender por debajo de la superficie de la mezcla entre el eje del agitador y la cinta o las cintas helicoidales exteriores, por ejemplo. El tubo de inmersión puede tener múltiples orificios de salida por debajo del nivel de la superficie. En otra configuración, la inserción de tubo no se extiende hacia el interior del recipiente, sino que en lugar de eso está encastrado en una boquilla de alimentación en la cabeza superior del recipiente de mezcla, de tal manera que el agente reductor fluye hacia una ubicación deseada en la superficie de la suspensión alejada de la pared interior del recipiente de mezcla. Además, en otras realizaciones más, el agente reductor se puede añadir al recipiente de mezcla a través de un puerto o boquilla en una porción del fondo del recipiente. Si es así, la alimentación del agente reductor se puede dividir entre el puerto o boquilla del fondo y un puerto o boquilla en la cabeza superior.

El sistema de reducción de catalizador puede incluir una válvula de control de flujo para modular la tasa del flujo del agente reductor a la disposición de entrada del recipiente de mezcla. El sistema puede tener un accionamiento variable para modular la tasa de agitación de la mezcla mediante el agitador, en donde la tasa de agitación puede estar en revoluciones por unidad de tiempo de un eje del agitador. Adicionalmente, un sistema de transferencia de calor puede proporcionar un medio de transferencia de calor a una camisa del recipiente de mezcla para mantener la temperatura del medio de calentamiento en la camisa o para mantener la temperatura del contenido en el recipiente de mezcla. Un sistema de control puede facilitar el ajuste de la tasa de agitación en revoluciones por tiempo del agitador para proporcionar una respuesta de índice de flujo deseada del catalizador a base de cromo reducido. El mismo o diferente sistema de control puede facilitar el ajuste de la tasa de flujo del agente reductor a la disposición de entrada del recipiente de mezcla para proporcionar una respuesta de índice de flujo deseada del catalizador a base de cromo reducido, y también facilitar el ajuste de la temperatura de secado del catalizador a base de cromo reducido en el recipiente de mezcla para proporcionar una respuesta de índice de flujo deseada del catalizador a base de cromo reducido.

Procedimientos de Polimerización

Los catalizadores formados por los procedimientos descritos anteriormente, así como el catalizador preparado en línea comentado a continuación, se pueden utilizar en la polimerización de olefinas mediante procedimientos de suspensión, solución, lechada y fase gaseosa, utilizando equipos y condiciones de reacción conocidos, y no se limitan a cualquier tipo específico de sistema de polimerización. Generalmente, las temperaturas de polimerización de olefinas pueden oscilar entre aproximadamente 0 y aproximadamente 300°C a presiones atmosféricas, subatmosféricas o superatmosféricas. En particular, los sistemas de polimerización en suspensión o en solución pueden emplear presiones subatmosféricas o, alternativamente, superatmosféricas, y temperaturas en el intervalo de aproximadamente 40 a aproximadamente 300°C.

Los sistemas de polimerización en fase líquida tales como los descritos en la Patente de Estados Unidos Núm. 3.324.095, se pueden utilizar en realizaciones de esta divulgación. Los sistemas de polimerización en fase líquida comprenden generalmente un reactor al que se añaden monómeros de olefina y composiciones catalizadoras. El reactor contiene un medio de reacción líquido que puede disolver o suspender el producto poliolefínico. Este medio de reacción líquido puede comprender un compuesto hidrocarbonado líquido inerte que no es reactivo en las condiciones de polimerización empleadas, el monómero líquido a granel o una mezcla de los mismos. Aunque tal compuesto hidrocarbonado líquido inerte puede no funcionar como disolvente para la composición del catalizador o el polímero obtenido mediante el procedimiento, normalmente sirve como disolvente para los monómeros utilizados en la polimerización. Los compuestos hidrocarbonados líquidos inertes adecuados para este propósito pueden incluir isobutano, isopentano, hexano, ciclohexano, heptano, octano, benceno, tolueno y mezclas e isómeros de los mismos. El contacto reactivo entre el monómero de olefina y la composición del catalizador se puede mantener mediante remoción o agitación constante. El medio de reacción líquido que contiene el producto polimérico de olefina y el monómero de olefina sin reaccionar se extrae del reactor de forma continua. El producto polimérico de olefina se separa y el monómero de olefina sin reaccionar y el medio de reacción líquido se reciclan típicamente y se retroalimentan al reactor.

Algunas realizaciones de esta divulgación pueden ser especialmente útiles con sistemas de polimerización en fase gaseosa, a presiones superatmosféricas en el intervalo de 0,07 a 68,9 bar (1 a 1.000 psig), de 3,45 a 27,6 bar (50 a 400 psig) en algunas realizaciones, de 6,89 a 24,1 bar (100 a 350 psig) en otras realizaciones, y temperaturas en el intervalo de 30 a 130°C, o de 65 a 110°C, de 75 a 120°C en otras realizaciones, o de 80 a 120°C en otras realizaciones. En algunas realizaciones, las temperaturas de funcionamiento pueden ser inferiores a 112°C. Los sistemas de polimerización en fase

gaseosa en lecho removido o fluidificado pueden ser útiles en las realizaciones de esta divulgación.

Generalmente, un procedimiento de lecho fluidificado en fase gaseosa convencional se lleva a cabo pasando una corriente que contiene uno o más monómeros de olefina de forma continua a través de un reactor de lecho fluidificado en condiciones de reacción y en presencia de una composición de catalizador a una velocidad suficiente para mantener un lecho de partículas sólidas en un estado suspendido. Una corriente que contiene monómero sin reaccionar se extrae continuamente del reactor, se comprime, se enfría, opcionalmente se condensa parcial o totalmente y se recicla de nuevo al reactor. El producto se retira del reactor y el monómero de reemplazo se añade a la corriente de reciclaje. También pueden estar presentes en la corriente de gas gases inertes a la composición del catalizador y reactivos. El sistema de polimerización puede incluir un solo reactor o dos o más reactores en serie.

Las corrientes de alimentación pueden incluir monómero olefínico, gas no olefínico tal como nitrógeno e hidrógeno, y pueden incluir adicionalmente uno o más alcanos no reactivos que se pueden condensar en el procedimiento de polimerización para eliminar el calor de reacción. Los alcanos no reactivos ilustrativos incluyen, pero no se limitan a, propano, butano, isobutano, pentano, isopentano, hexano, isómeros de los mismos y derivados de los mismos. Las alimentaciones pueden ingresar al reactor en una ubicación única o en múltiples y diferentes ubicaciones.

Adicionalmente, el procedimiento de polimerización típicamente se lleva a cabo sustancialmente en ausencia de venenos del catalizador tales como humedad, oxígeno, monóxido de carbono y acetileno. Sin embargo, se puede volver a añadir oxígeno al reactor a concentraciones muy bajas para alterar la estructura del polímero y sus características de rendimiento del producto. Se puede añadir oxígeno a una concentración relativa a la tasa de alimentación de etileno al reactor de aproximadamente 10 a 600 ppbv, y más preferiblemente de aproximadamente 10 a 500 ppbv. Se pueden emplear compuestos organometálicos como agentes captadores para eliminar los venenos del catalizador, aumentando así la actividad del catalizador, o para otros fines. Los ejemplos de compuestos organometálicos que se pueden añadir incluyen alquilo metálicos, tales como compuestos de alquilo y aluminio. También se pueden utilizar coadyuvantes convencionales en el procedimiento, siempre que no interfieran con el mecanismo de la composición catalizadora para formar la poliolefina deseada. En algunas realizaciones, se puede añadir gas hidrógeno. El uso de hidrógeno afecta el peso molecular y la distribución del polímero y, en última instancia, influye en las propiedades del polímero. Para el propósito de la polimerización con catalizadores a base de cromo de la presente invención, la razón molar de gas de hidrógeno con respecto a etileno en el reactor puede estar en el intervalo de aproximadamente 0 a 0,5, en el intervalo de 0,01 a 0,4 y en el intervalo de 0,03 a 0,3.

Un depósito de catalizador ilustrativo adecuado para alimentar continuamente polvo de catalizador seco en el reactor se muestra y describe en la Patente de Estados Unidos Núm. 3.779.712, por ejemplo. Se utiliza preferiblemente un gas que es inerte al catalizador, tal como nitrógeno o argón, para transportar el catalizador al lecho. En otra realización, el catalizador se proporciona como una suspensión en aceite mineral o compuesto hidrocarbonado líquido o una mezcla tal como, por ejemplo, propano, butano, isopentano, hexano, heptano u octano. Un depósito de catalizador ilustrativo se muestra y describe en el documento WO 2004094489. La suspensión de catalizador se puede suministrar al reactor con un fluido portador, tal como, por ejemplo, nitrógeno o argón o un líquido tal como, por ejemplo, isopentano u otro alcano C3 a C8.

Con el fin de lograr los intervalos de densidad deseados en los copolímeros, es necesario copolimerizar suficientes comonómeros con etileno para lograr un nivel de aproximadamente 0 a cualquier punto entre 5 y 10 por ciento en peso del comonómero en el copolímero. La cantidad de comonómero necesaria para lograr este resultado dependerá del comonómero o comonómeros particulares que se empleen, la composición del catalizador y, en particular, la razón molar de aluminio con respecto a cromo, las condiciones de preparación del catalizador y la temperatura del reactor. La razón de comonómero con respecto a etileno se controla para obtener la densidad de resina deseada del producto de copolímero.

Las condiciones para las polimerizaciones varían dependiendo de la disponibilidad de monómeros, catalizadores y equipo. Las condiciones específicas son conocidas o fácilmente obtenibles por los expertos en la técnica. En algunas realizaciones de esta divulgación, las poliolefinas producidas pueden incluir las preparadas a partir de monómeros de olefina tales como etileno y monómeros de alfa-olefina superiores lineales o ramificados que contienen de 3 a aproximadamente 20 átomos de carbono. En otras realizaciones, se pueden elaborar homopolímeros o interpolímeros de etileno y estos monómeros de alfa-olefina superiores, con densidades que varían de aproximadamente 0,905 g/cc a aproximadamente 0,97 g/cc; densidades que varían de aproximadamente 0,915 a aproximadamente 0,965 en otras realizaciones. Los monómeros de alfa-olefina superiores ilustrativos pueden incluir, por ejemplo, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno y 3,5,5-trimetil-1-hexeno. Las poliolefinas ilustrativas pueden incluir polímeros a base de etileno (al menos 50% en moles de etileno), incluidos copolímeros de etileno-1-buteno, etileno-1-hexeno y etileno-1-octeno, tales como polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de densidad media (MDPE) (incluidos los copolímeros de etileno-buteno y los copolímeros de etileno-hexeno), polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) u homopolietileno.

En determinadas realizaciones, los polímeros de la presente divulgación pueden tener índices de flujo (I21) que oscilan entre aproximadamente 0,1 g/10 min y aproximadamente 1.000 g/10 min. En otras realizaciones, los polímeros de la presente divulgación pueden tener índices de flujo (I21) que varían de aproximadamente 1 g/10 min a aproximadamente 300 g/10 min. En otras realizaciones más, los polímeros de la presente divulgación pueden tener

índices de flujo (I21) que oscilan entre aproximadamente 0,5 g/10 min y aproximadamente 60 g/10 min.

En algunas realizaciones ilustrativas, los procedimientos y catalizadores descritos en la presente memoria se pueden utilizar para producir poliolefinas tales como copolímero de etileno/1-hexeno u homopolímero de etileno en condiciones específicas del reactor. Por ejemplo, la razón molar de gas H₂/C₂ puede estar en el intervalo de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,5. La adición de oxígeno puede estar en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 600 ppbv con respecto a la tasa de alimentación de etileno al reactor. La temperatura de funcionamiento del reactor puede estar en el intervalo de aproximadamente 75 a aproximadamente 120°C. El reactor puede funcionar opcionalmente en el modo de condensación. Las condiciones para las polimerizaciones varían dependiendo de la disponibilidad de monómeros, catalizadores y equipo. Las condiciones específicas son conocidas o fácilmente obtenibles por los expertos en la técnica.

Se deben utilizar los siguientes métodos de prueba para obtener los valores numéricos de ciertas propiedades y características como se divulga, p. ej., densidad, productividad, contenido de cromo o índices de flujo o índices de fusión, aunque se entiende que esos valores también se refieren a cualquier resultado obtenido por otros métodos de prueba o medición que no necesariamente se divulguen en la presente memoria, siempre que se publiquen tales otros métodos de prueba o medición, p. ej., en al menos una patente, solicitud de patente o publicación científica. Además, se entiende que los valores establecidos en las reivindicaciones pueden tener algún grado de error asociado con su medición, ya sea error experimental, del equipo o del operador; y que cualquier valor en la reivindicación es solo aproximado y abarca valores que son más o menos (+/-) 10% o incluso 20% del valor medido.

Los valores de densidad se basan en ASTM D1505. Los valores del índice de flujo (I21) se basan en ASTM D1238, ejecutado a 190°C, con un peso de 21,6 kg; la designación convencional para esa medida es 190/21,60. Los valores del índice de fusión (I5) se basan en ASTM D1238, ejecutado a 190°C, con un peso de 5,0 kg; la designación convencional para esa medida es 190/5. Los valores del índice de fusión (I2) se basan en ASTM D1238, ejecutado a 190°C, con un peso de 2,16 kg; la designación convencional para esa medida es 190/2,16.

La discusión en la presente memoria ilustra, entre otras cosas, para los catalizadores de óxido de cromo reducido y los catalizadores de cromato de sililo reducido el efecto sobre la respuesta del índice de flujo de utilizar diferentes tiempos de adición de agente reductor y diferentes tasas de agitación, y temperaturas de secado sorprendentemente diferentes, tanto en un procedimiento de polimerización en fase gaseosa de lecho fluidificado como en un procedimiento de polimerización en suspensión, para copolímeros de polietileno, que incluían unidades de etileno así como otras unidades monoméricas. Estos efectos se pueden utilizar para adaptar la respuesta del índice de flujo de un catalizador con el fin de producir polímeros objetivo con índices de flujo altos, medios o bajos en una variedad de condiciones de polimerización.

Como se describió anteriormente, la respuesta del índice de flujo de un catalizador a base de cromo se puede adaptar poniendo en contacto el catalizador a base de cromo con un agente reductor alimentado a una tasa de alimentación seleccionada durante un período de tiempo seleccionado y, opcionalmente, a una tasa de agitación seleccionada, y posteriormente secado a una temperatura de secado especificada ajustable (a un tiempo de secado especificado). El uso de las composiciones catalizadoras a base de cromo descritas en la presente memoria, en donde los catalizadores tienen una respuesta de índice de flujo adaptada o seleccionada, proporciona una capacidad de flexibilidad del procedimiento de polimerización, que tiene una aplicación comercial significativa en la polimerización de poliolefinas.

Además, las realizaciones de la presente divulgación proporcionan un procedimiento para producir composiciones de catalizador a base de cromo con una respuesta de índice de flujo seleccionada. Otras realizaciones más proporcionan un procedimiento para producir poliolefinas que comprende formar una composición de catalizador a base de cromo con una respuesta de índice de flujo seleccionada, como se describe en la presente memoria, y poner en contacto la composición de catalizador a base de cromo con olefinas en condiciones de polimerización.

Ventajosamente, las realizaciones descritas en la presente memoria proporcionan un método para adaptar la respuesta del índice de flujo de los catalizadores a base de cromo. La capacidad de seleccionar la respuesta del índice de flujo de un catalizador a base de cromo permite adicionalmente de manera ventajosa producir un mayor número de productos de polimerización con catalizadores a base de cromo de lo que era posible anteriormente. Además, los catalizadores a base de cromo que tienen una respuesta de índice de flujo baja o moderada permiten ventajosamente fabricar productos de índice de flujo más bajo con catalizadores a base de cromo a temperaturas de reactor significativamente más altas, donde el enfriamiento es más eficaz y se pueden lograr tasas de producción más altas. Como otra ventaja, los catalizadores a base de cromo que tienen una respuesta de índice de flujo más alta dan como resultado tasas de alimentación de hidrógeno más bajas al reactor. Los catalizadores a base de cromo que tienen una respuesta de índice de flujo más alta también pueden producir tasas de alimentación de retorno de oxígeno más bajas al reactor que se correlacionan con una productividad mejorada del catalizador y una densidad aparente fluidificada más alta de las partículas de polietileno que pueden conducir a una tasa de producción de polietileno más alta para un tamaño de equipo determinado. Como otra ventaja más, la mayor flexibilidad de los catalizadores a base de cromo para producir polímeros de índices de flujo variables permite transiciones de calidad mejoradas.

Reducción en Línea de Catalizadores a Base de Cromo para la Producción de Poliolefinas

Los sistemas de reactores de polimerización comentados en la sección anterior "Procedimientos de Polimerización" y otros sistemas de reactores de polimerización pueden emplear una reducción en línea de catalizador a base de cromo, como se comenta a continuación con respecto a las FIG. 10 y 11. De hecho, en lugar de emplear el recipiente de mezcla aguas arriba mencionado anteriormente para reducir y aislar las cargas de catalizador a base de cromo, el catalizador a base de cromo se puede reducir en línea (con un agente reductor) como alimentación a uno o más de los reactores de polimerización de poliolefinas comentados anteriormente en la sección "Procedimientos de Polimerización". En determinadas realizaciones, la reducción en línea puede ser parte del sistema del reactor de polimerización o de su sistema de alimentación. La reducción en línea se puede realizar sin eliminación de disolvente y, de ese modo, una corriente de catalizador a base de cromo, disolvente y cualquier agente reductor restante pueden entrar en el reactor de polimerización.

Ventajosamente, las realizaciones de la presente reducción en línea pueden evitar una caída (p. ej., de 64,07 kg/m³ (4 lb/pie³)) en los valores de densidad aparente del polímero asociados con la reducción convencional in situ del catalizador a base de cromo con un agente reductor introducido directamente en el reactor de polimerización y primero poner en contacto el catalizador a base de cromo en el reactor de polimerización. Adicionalmente, en algunos ejemplos, la cantidad de agente reductor utilizada se puede disminuir de forma beneficiosa con la reducción en línea, en comparación con la reducción antes mencionada de catalizador a base de cromo en un recipiente de mezcla discontinua en una etapa aguas arriba. En otras palabras, para la misma calidad o tipo de catalizador sometido a la misma cantidad de agente reductor (es decir, la misma razón de agente reductor/Cr), se puede lograr una mayor respuesta de índice de flujo del catalizador a base de cromo con reducción en línea frente al secado y aislamiento del catalizador a base de cromo reducido con un recipiente de mezcla 102, por ejemplo. En algunos casos, como se comenta a continuación, la respuesta del índice de flujo aumenta significativamente para la reducción en línea del catalizador frente al catalizador aislado reducido y secado por lotes a la misma razón de agente reductor/Cr.

Además, como se comenta a continuación, la reducción en línea también puede facilitar sustancialmente de manera beneficiosa el control en tiempo real de las propiedades del producto (p. ej., índice de flujo) de la poliolefina del producto mediante el ajuste de la tasa de adición de agente reductor en la reducción en línea. La presente reducción en línea puede incluir un mezclador estático en línea, un recipiente con agitador en línea, un recipiente con remoción en línea o similares. El mezclador, el mezclador estático, el recipiente agitado, el recipiente removido y/o el volumen del conducto pueden proporcionar un tiempo de residencia específico de contacto del catalizador a base de cromo con el agente reductor.

La FIG. 10 es un sistema reactor de polimerización 1000 que tiene un sistema de reducción en línea 1002 para mezclar un agente reductor 1004 con una alimentación sustancialmente continua de catalizador a base de cromo 1006. El sistema de reducción 1002 incluye un mezclador en línea 1008 para mezclar el agente reductor 1004 con el catalizador a base de cromo 1006 en la ruta hacia un reactor de polimerización 1010. El reactor de polimerización 1010 polimeriza una olefina a una poliolefina en presencia del catalizador a base de cromo 1006.

El reactor de polimerización 1010 puede ser un reactor de fase líquida, tal como un reactor de bucle, un reactor de tanque de líquido en ebullición, un reactor de autoclave y similares. El reactor de polimerización 1010 también puede ser un reactor de fase gaseosa tal como reactores de lecho fluidificado, removidos horizontalmente o removidos verticalmente, y así sucesivamente. De nuevo, el reactor 1010 puede ser uno de los tipos de reactor comentados anteriormente en la sección titulada "Procedimientos de Polimerización". Por otra parte, el sistema de reactor 1000 generalmente puede incluir equipos y subsistemas asociados con el reactor 1010, como se comentó anteriormente. El reactor 1010 puede representar más de un reactor dispuesto en serie y/o en paralelo.

El catalizador a base de cromo 1006 recibido en el mezclador 1008 y que fluye a través del mezclador 1008 puede ser de los tipos de catalizadores a base de cromo mencionados anteriormente comentados a lo largo de la presente divulgación. El catalizador 1006 puede ser catalizadores de óxido de cromo y/o catalizadores de cromato de sililo, por ejemplo. El catalizador 1006 a base de cromo puede estar soportado y se puede activar tal como en un sistema de activación aguas arriba donde el estado de oxidación del cromo en el catalizador 1006 aumenta de +3 a +6, por ejemplo. El catalizador a base de cromo 1006 se puede recibir en el mezclador 1008 como un catalizador sustancialmente seco si es factible, pero en su lugar se recibe típicamente en una suspensión con un disolvente alcano, aceite mineral y similares. La cantidad o tasa del catalizador 1006 para el mezclador (y finalmente al reactor 1010) se puede controlar y modular para proporcionar una tasa de producción deseada de poliolefina en el reactor de polimerización 1010, una calidad de poliolefina y valores de las propiedades de poliolefina deseados, y similares.

El agente reductor 1004 puede ser un compuesto de organoaluminio (p. ej., DEAIE) y se puede diluir en un disolvente inerte tal como un alcano. La tasa de adición del agente reductor 1004 se puede modular con una válvula de control 1012, tal como una válvula de control de flujo. De hecho, como se comenta a continuación, la tasa de flujo de adición del agente reductor 1004 puede ser una variable de funcionamiento del sistema de reactor de polimerización 1000 para proporcionar un índice de flujo deseado (y otras propiedades deseadas) del producto de poliolefina que se descarga del reactor de polimerización 1010. El agente reductor 1004 (con disolvente) se puede añadir al catalizador 1006 cerca o en la entrada del mezclador 1008, como se muestra, o se puede añadir directamente al mezclador 1008.

En determinadas realizaciones, el mezclador 1008 es un mezclador estático o una pluralidad de mezcladores estáticos dispuestos en serie y/o en paralelo. El mezclador 1008 también puede ser o incluir un recipiente removido o agitado en lugar de o además de un mezclador estático. Si es así, la velocidad de agitación en el mezclador o los mezcladores 1008 se puede ajustar para proporcionar un buen mezclado y/o cambiar las características de mezclado en respuesta al cambio en las condiciones de funcionamiento del reactor de polimerización. Tales cambios en las condiciones de funcionamiento del reactor de polimerización pueden incluir cambios en la respuesta del índice de flujo y/o cambios en la distribución del tamaño de partícula promedio de la resina polimérica tales como aumento en la fracción de finos de resina, y así sucesivamente. El mezclador 1008 también puede ser una pluralidad de recipientes agitados. Por otra parte, el mezclador en línea 1008 puede ser de otros tipos de mezcladores, y generalmente es una operación unitaria para proporcionar el contacto y la mezcla del agente reductor 1004 con el catalizador a base de cromo 1006. El mezclador 1008 se puede configurar y dimensionar según las tasas de flujo típicas del catalizador 1006 y el agente reductor 1004 para proporcionar tiempos de residencia particulares de contacto/mezcla y reacción del agente reductor 1004 con el catalizador a base de cromo 1006 en el mezclador 1008. En ciertas realizaciones, la residencia de contacto del mezclador 1008 está en intervalos ilustrativos de aproximadamente 2 minutos a 120 minutos, de aproximadamente 18 minutos a 30 minutos, y así sucesivamente. Son aplicables otros intervalos de tiempo de residencia de contacto. El tiempo de residencia de contacto del mezclador 1008 se puede considerar el tiempo de residencia de contacto del catalizador 1006 con el agente reductor 1004 a través del mezclador 1008. Se puede contribuir a un tiempo de residencia de contacto adicional del catalizador 1006 con el agente reductor 1004 por medio de tubería o tubo entre el mezclador 1008 y el reactor de polimerización 1010. El tiempo de residencia de contacto puede afectar la respuesta del índice de flujo del catalizador y, de ese modo, el índice de flujo del polímero en el reactor de polimerización aguas abajo. De hecho, se han observado diferencias en la respuesta del índice de flujo del catalizador, por ejemplo, entre tiempos de residencia de contacto de aproximadamente 20 minutos y aproximadamente 80 minutos.

La temperatura de funcionamiento del mezclador 1008 puede ser la ambiente en algunos ejemplos. De ese modo, la reducción del catalizador 1006 en el mezclador 1008 puede ocurrir a temperatura ambiente. En otras realizaciones, la temperatura de funcionamiento del mezclador 1006 se puede aumentar por encima de la temperatura ambiente, por ejemplo mediante el calentamiento de las corrientes entrantes 1004 y 1006, así como el calentamiento del mezclador 1008. El enfriamiento también se puede emplear para mantener una temperatura de funcionamiento deseada del mezclador 1008 y para eliminar el calor de la reacción del agente reductor con el catalizador a base de cromo. La presión de funcionamiento del mezclador 1008 puede ser una función de la presión de suministro de flujo de las corrientes entrantes 1004 y 1006, la contrapresión del reactor de polimerización 1010, y así sucesivamente. Por otra parte, el control de presión en el mezclador 1008 se puede implementar en realizaciones alternativas.

La composición de catalizador a base de cromo 1014 que se descarga del mezclador 1008 generalmente incluye el catalizador a base de cromo 1006 (algunos de los cuales se pueden haber reducido en el mezclador 1008), disolvente y cualquier agente reductor restante 1004. La composición de catalizador 1014 fluye sustancialmente de forma continua como alimentación al reactor de polimerización 1010. La reducción del catalizador a base de cromo 1006 se produce en el mezclador 1008. Tal reducción también puede continuar ocurriendo en la composición de catalizador a base de cromo 1014 en la tubería o tubo de alimentación desde el mezclador 1008 al reactor 1010, y en el reactor 1010 en determinadas realizaciones. La reducción puede implicar reducir al menos algunos de los sitios de cromo desde un estado de oxidación de +6 a +3 y/o +2, por ejemplo. En determinadas realizaciones, el catalizador a base de cromo 1006 que entra en el sistema de reducción en línea 1002 no se pone en contacto previamente con un agente reductor. En otras realizaciones, el catalizador a base de cromo 1006 que entra en el sistema de reducción en línea 1002 se pone en contacto previamente con un agente reductor, y se puede producir una reducción adicional a través del sistema de reducción en línea 1002.

Los componentes de alimentación adicionales, como se comentó anteriormente en la sección "Procedimientos de Polimerización" y como se representa con una sola flecha 1016 en la FIG. 10, se alimentan al reactor de polimerización. Tales componentes de alimentación pueden incluir olefina, comonomero, hidrógeno, aditivos y otros componentes. En el reactor 1010, la olefina y cualquier comonomero se polimerizan a poliolefina en presencia de la composición de catalizador 1014 y cualquier hidrógeno y/o aditivos. Una corriente de producto de poliolefina 1018 se descarga del reactor de polimerización 1010.

En realizaciones, la olefina es etileno, el comonomero es 1-buteno o 1-hexeno y el producto de poliolefina 1018 es polietileno. En otras realizaciones, la olefina es propileno, el comonomero, si se emplea, es etileno, y el producto de poliolefina es polipropileno. Como se mencionó, el reactor de polimerización 1010 incluye típicamente equipos y subsistemas asociados en el sistema de reactor 1000. Además, la corriente de producto de poliolefina 1018 se puede procesar adicionalmente, combinar con aditivos, y extrudir la poliolefina 1018 en gránulos, por ejemplo, para su distribución a los clientes o usuarios finales.

Las tasas de adición de los componentes de alimentación y las condiciones de funcionamiento (p.ej., presión, temperatura) del reactor 1010 se pueden controlar para proporcionar una mezcla o fórmula de polimerización deseada en el reactor 1010 y de ese modo la calidad y propiedades deseadas del producto de poliolefina 1016. Tal control generalmente puede afectar a la productividad del catalizador 1006 o a la composición de catalizador 1014, la tasa de producción del producto de poliolefina 1018, y así sucesivamente. De acuerdo con realizaciones de las presentes técnicas, la tasa de adición del agente reductor 1004 al sistema de reducción en línea 1002 puede ser una variable de funcionamiento adicional del sistema de reactor 1000 para facilitar el control de propiedades, p. ej., índice de flujo,

densidad, etc., del producto de poliolefina 1018, así como la productividad del catalizador 1006, la tasa de producción de la poliolefina 1018 y similares.

Como se mencionó, la adición o la tasa de flujo del agente reductor 1004 al mezclador 1008 pueden ser moduladas por una válvula de control 1012. La modulación y control de la tasa de flujo del agente reductor 1004 a través de la válvula de control 1012 pueden estar bajo la dirección de un sistema de control 1020, que puede ser análogo al sistema de control 116 antes mencionado. Un bucle de control de flujo en un sistema de control DCS 1020 puede dirigir la operación (posición de la válvula) de la válvula de control 1012 para proporcionar la tasa de flujo deseada o la tasa de flujo de punto de calibración del agente reductor 1004 al mezclador 1008.

La adición o tasa de alimentación, p. ej., en masa por tiempo o volumen por tiempo, del agente reductor 1004 se pueden manipular mediante la válvula de control 1012 bajo la dirección del sistema de control 1020 u otro sistema de control. Se puede especificar un punto de calibración de la tasa de alimentación en el sistema de control 1020 basándose en, o en respuesta a, el índice de flujo deseado u otra propiedad del producto de poliolefina 1018. El punto de calibración de la tasa de alimentación del agente reductor 1004 también se puede especificar en el sistema de control 1020 para trabajar en concierto con otras variables de funcionamiento para proporcionar ciertos valores de productividad del catalizador, tasas de producción de poliolefina 1018 y otras condiciones de funcionamiento del reactor 1010 y del sistema de reactor 1000.

Un sensor de flujo 1022, tal como un medidor de masa, un orificio de medición de flujo (p. ej., con tomas de presión diferencial), y así sucesivamente puede medir la tasa de flujo del agente reductor 1004 e indicar tales valores de la tasa de flujo medidos al sistema de control 1020. Un transmisor puede enviar una señal al sistema de control 1020 indicando la tasa de flujo medida. Este bucle de control de flujo implementado a través del sistema de control 1020, p. ej., como un bloque de control en un sistema de control DCS 1020, puede ajustar la posición de apertura de la válvula de la válvula de control 1012 para mantener la tasa de flujo del agente reductor 1004 en el punto de calibración, es decir, la tasa de adición deseada de agente reductor 1004 al sistema de reducción en línea 1002 y su mezclador 1008.

Por último, se puede añadir un disolvente 1024 al mezclador 1008 para ajustar el tiempo de residencia o el tiempo de residencia de contacto del catalizador a base de cromo a través del mezclador 1008. El disolvente 1024 se puede añadir directamente al mezclador 1008, a un conducto que suministra el catalizador 1006 al mezclador 1008, a un conducto que suministra el agente reductor 1004 al mezclador 1008 y similares. En la realización ilustrada, la tasa de adición del disolvente 1024 se puede modular con una válvula de control 1026 que puede funcionar bajo la dirección del sistema de control 1020.

La FIG. 11 es un método 1100 de funcionamiento de un sistema de reactor de poliolefina. El método incluye alimentar un catalizador a base de cromo, como se indica en el bloque 1102, a través de un sistema de reducción en línea a un reactor de polimerización. Esta alimentación de catalizador puede ser una alimentación sustancialmente continua a través del sistema de reducción en línea al reactor de polimerización. El sistema de reducción en línea puede tener un mezclador que pone en contacto el catalizador a base de cromo con un agente reductor. El mezclador puede ser un mezclador en línea que incluye un mezclador estático, un recipiente agitador, un recipiente removido, y así sucesivamente.

Se añade un agente reductor (bloque 1104) al catalizador a base de cromo en el sistema de reducción en línea para reducir el estado de oxidación de al menos una porción del cromo en el catalizador a base de cromo. El agente reductor se puede añadir al catalizador a base de cromo en el mezclador o aguas arriba del mezclador, o una combinación de los mismos. El agente reductor puede ser un compuesto de organoaluminio (p. ej., DEAIE y/o TEAL) y se puede diluir en un disolvente tal como un disolvente alcano.

Adicionalmente, se puede añadir un disolvente (bloque 1106) al sistema de reducción en línea para ajustar un tiempo de residencia o tiempo de residencia de contacto del catalizador a base de cromo y el agente reductor en el mezclador. Un tiempo de residencia de contacto ilustrativo del catalizador a base de cromo en el mezclador puede estar en el intervalo de aproximadamente 2 minutos a aproximadamente 120 minutos, en el intervalo de aproximadamente 18 minutos a aproximadamente 30 minutos, y así sucesivamente.

En el bloque 1108, una olefina, o una mezcla de olefinas, se polimerizan a una poliolefina en el reactor de polimerización en presencia del catalizador a base de cromo alimentado a través del sistema de reducción en línea al reactor de polimerización. En determinadas realizaciones, la olefina es etileno y la poliolefina es polietileno. El reactor de polimerización puede ser un reactor en fase gaseosa y/o un reactor en fase líquida.

En el bloque 1110, la tasa de adición o tasa de flujo del agente reductor al sistema de reducción en línea y su mezclador se pueden especificar y ajustar para proporcionar un índice de flujo deseado de la poliolefina producida en el reactor de polimerización. El ajuste de la tasa de adición del agente reductor puede ser en respuesta a un índice de flujo medido de la poliolefina. De hecho, el método 1100 puede incluir ajustar un índice de flujo de la poliolefina modulando la tasa de adición del agente reductor al catalizador a base de cromo. Adicionalmente, la tasa de adición del agente reductor al catalizador a base de cromo se puede ajustar en respuesta a las condiciones de funcionamiento del reactor de polimerización. En algunos casos, para controlar el índice de flujo, la tasa de adición del agente reductor se puede basar en lograr o cambiar una concentración de aluminio añadida objetivo en el catalizador reducido. En algunos

casos, para controlar el índice de flujo, la tasa de adición del agente reductor se puede basar en lograr o cambiar una razón molar de aluminio con respecto a cromo añadido objetivo en el catalizador reducido. La tasa de adición del agente reductor se puede ajustar adicionalmente para mantener una razón de alimentación objetivo con respecto a la tasa de alimentación del catalizador o cambios en la tasa de alimentación del catalizador que puedan ser beneficiosos, por ejemplo, para manipular la tasa de producción de polímero del reactor de polimerización aguas abajo.

En resumen, una realización proporciona un método para hacer funcionar un sistema de reactor de poliolefina, incluyendo el método alimentar un catalizador a base de cromo (p. ej., catalizador de óxido de cromo) a través de un sistema de reducción en línea a un reactor de polimerización tal como un reactor de fase gaseosa. El catalizador a base de cromo se puede alimentar sustancialmente de forma continua a través del sistema de reducción en línea al reactor de polimerización. El método incluye añadir un agente reductor al catalizador a base de cromo en el sistema de reducción en línea para reducir el estado de oxidación de al menos una porción del cromo en el catalizador a base de cromo y polimerizar una olefina (p. ej., etileno) a una poliolefina. (p. ej., polietileno) en el reactor de polimerización en presencia del catalizador a base de cromo. El agente reductor puede incluir un compuesto de organoaluminio, un compuesto de organoaluminio diluido en un disolvente, y así sucesivamente. En ejemplos particulares, el agente reductor puede incluir DEAIE, TEAL, tanto DEAIE como TEAL, y así sucesivamente. El sistema de reducción en línea puede incluir un mezclador tal como un mezclador estático o un recipiente con remoción que contacta con el catalizador a base de cromo y el agente reductor.

Además, el método puede incluir la adición de disolvente al sistema de reducción en línea para ajustar el tiempo de residencia de contacto del catalizador a base de cromo y el agente reductor en el mezclador. La tasa de adición de disolvente al sistema de reducción en línea se puede ajustar en respuesta a las condiciones de funcionamiento del reactor de polimerización, en respuesta a un índice de flujo medido de poliolefina, para mantener un índice de flujo de poliolefina o para proporcionar un índice de flujo diferente de poliolefina. La tasa de adición de disolvente al mezclador se puede ajustar en respuesta a un cambio en la tasa de alimentación del catalizador a base de cromo, para mantener un tiempo de residencia sustancialmente constante del catalizador a base de cromo a través del mezclador, o para alterar el tiempo de residencia de contacto.

El método puede incluir especificar la tasa de adición del agente reductor al sistema de reducción en línea para proporcionar el índice de flujo deseado de la poliolefina. De manera similar, el método puede incluir especificar la razón de la tasa de adición del agente reductor con respecto a la tasa de alimentación del catalizador a base de cromo a través del sistema de reducción en línea para proporcionar el índice de flujo deseado de la poliolefina. El método puede incluir ajustar la tasa de adición del agente reductor al sistema de reducción en línea en respuesta al índice de flujo medido de la poliolefina. Asimismo, el método puede incluir ajustar la razón de la tasa de adición del agente reductor con respecto a la tasa de alimentación del catalizador a base de cromo a través del sistema de reducción en línea en respuesta al índice de flujo medido de la poliolefina. El método puede incluir ajustar la concentración de aluminio en el catalizador a base de cromo para proporcionar un índice de flujo deseado de la poliolefina y/o especificar la razón molar de aluminio con respecto a cromo en el catalizador a base de cromo para proporcionar el índice de flujo deseado de la poliolefina. Por otra parte, el método puede incluir ajustar la razón molar de aluminio con respecto a cromo o una concentración de aluminio en el catalizador a base de cromo en respuesta a cambios en la tasa de alimentación del catalizador a base de cromo para mantener el índice de flujo deseado de la poliolefina. El método puede incluir ajustar una razón de la tasa de alimentación del agente reductor con respecto a la tasa de alimentación del catalizador a base de cromo a través del sistema de reducción en línea para mantener un valor de índice de flujo de la poliolefina.

El método puede incluir o no poner en contacto el catalizador a base de cromo con un agente reductor adicional en otro sistema antes de alimentar el catalizador a base de cromo a través del sistema de reducción en línea. De ese modo, en determinadas realizaciones, el catalizador a base de cromo no se pone en contacto con el agente reductor antes de alimentar el catalizador a través del sistema de reducción en línea. Por otro lado, en otras realizaciones, el catalizador a base de cromo se pone en contacto con el agente reductor antes de alimentar el catalizador a base de cromo a través del sistema de reducción en línea.

Otra realización proporciona un método para hacer funcionar un sistema de reactor de poliolefina, que incluye alimentar un catalizador a base de cromo a través de un mezclador en línea a un reactor de polimerización, añadir un agente reductor para poner en contacto el catalizador a base de cromo a través del mezclador en línea al reactor de polimerización y polimerizar una olefina a una poliolefina en el reactor de polimerización en presencia del catalizador a base de cromo. El catalizador a base de cromo se puede alimentar como una suspensión a través del mezclador en línea al reactor de polimerización. El agente reductor se puede añadir al catalizador a base de cromo en el mezclador o aguas arriba del mezclador, o una combinación de los mismos. El método puede incluir modular la tasa de adición del agente reductor al catalizador a base de cromo. De hecho, el agente reductor se puede añadir al catalizador a base de cromo a una tasa de flujo especificada para proporcionar un índice de flujo deseado de la poliolefina. Por ejemplo, la adición del agente reductor puede implicar ajustar la tasa de adición del agente reductor para mantener una razón deseada de la tasa de adición del agente reductor con respecto a la tasa de alimentación del catalizador a base de cromo a través del mezclador. El método puede incluir ajustar la razón de la tasa de alimentación del agente reductor con respecto a la tasa de alimentación del catalizador a base de cromo a través del mezclador para proporcionar un índice de flujo deseado de la poliolefina. El método puede incluir ajustar la tasa de adición del agente reductor al catalizador a base de cromo en respuesta a las condiciones de funcionamiento del reactor de

polimerización. Así mismo, el método puede incluir ajustar la velocidad de agitación de un agitador del mezclador en línea en respuesta a las condiciones de funcionamiento del reactor de polimerización. Adicionalmente, el método puede incluir ajustar una razón molar del agente reductor con respecto al catalizador a base de cromo en respuesta a las condiciones de funcionamiento del reactor de polimerización. El método puede incluir ajustar la tasa de alimentación del agente reductor al catalizador a base de cromo para mantener una razón molar especificada del agente reductor con respecto al catalizador a base de cromo a través del mezclador para proporcionar el índice de flujo deseado de la poliolefina.

Se puede añadir disolvente al catalizador a base de cromo a través del mezclador en línea para mantener o ajustar un tiempo de residencia de contacto del catalizador a base de cromo y el agente reductor. Los tiempos de residencia de contacto ilustrativos del catalizador a base de cromo y el agente reductor en el mezclador en línea pueden estar en el intervalo de 2 minutos a 120 minutos, en el intervalo de 18 minutos a 30 minutos, y así sucesivamente. El método puede incluir ajustar la tasa de adición de disolvente al mezclador en respuesta a las condiciones de funcionamiento del reactor de polimerización o en respuesta al índice de flujo medido de la poliolefina. El método puede incluir ajustar la tasa de adición de disolvente al mezclador en respuesta a un cambio en la tasa de alimentación del catalizador a base de cromo y mantener un tiempo de residencia del catalizador a base de cromo a través del mezclador.

Por último, una realización de un sistema de reactor de polimerización incluye un mezclador (p. ej., un mezclador estático o un recipiente con remoción) para poner en contacto una alimentación sustancialmente continua de catalizador a base de cromo a un reactor de polimerización con un agente reductor para formar una composición de alimentación de catalizador que tiene catalizador a base de cromo en ruta al reactor de polimerización. El tiempo de residencia del catalizador a base de cromo a través del mezclador puede estar en el intervalo de 2 minutos a 120 minutos en ciertos ejemplos, o en el intervalo de 18 minutos a 30 minutos en otros ejemplos. El sistema de reactor incluye un reactor de polimerización (p. ej., un reactor de fase gaseosa) que recibe la composición de alimentación del catalizador y en el que se polimeriza una olefina a una poliolefina en presencia del catalizador a base de cromo. El sistema del reactor incluye un sistema de control para ajustar la tasa de adición del agente reductor al mezclador para proporcionar un índice de flujo deseado de la poliolefina. El sistema de control puede utilizar una válvula de control para modular la tasa de adición, p. ej., una tasa de flujo o tasa de alimentación en masa por tiempo o volumen por tiempo, del agente reductor al sistema de reducción en línea que tiene el mezclador.

Además, las realizaciones de la presente divulgación proporcionan un procedimiento para producir composiciones de catalizador a base de cromo con una respuesta de índice de flujo seleccionada. Otras realizaciones más proporcionan un procedimiento para producir poliolefinas que comprende formar una composición de catalizador a base de cromo con una respuesta de índice de flujo seleccionada, como se describe en la presente memoria, y poner en contacto la composición de catalizador a base de cromo con olefinas en condiciones de polimerización.

Ventajosamente, las realizaciones divulgadas en la presente memoria proporcionan un método para adaptar la respuesta del índice de flujo de los catalizadores a base de cromo. La capacidad de seleccionar la respuesta del índice de flujo de un catalizador a base de cromo permite adicionalmente de manera ventajosa producir un mayor número de productos de polimerización con catalizadores a base de cromo de lo que era posible anteriormente. Además, los catalizadores a base de cromo que tienen una respuesta de índice de flujo baja o moderada permiten ventajosamente fabricar productos de índice de flujo más bajo con catalizadores a base de cromo a temperaturas de reactor significativamente más altas, donde el enfriamiento es más eficaz y se pueden lograr tasas de producción más altas. Como otra ventaja, los catalizadores a base de cromo que tienen una respuesta de índice de flujo seleccionada proporcionan como resultado tasas de alimentación de hidrógeno más bajas al reactor. Como otra ventaja más, la mayor flexibilidad de los catalizadores a base de cromo para producir polímeros de índices de flujo variables permite transiciones de calidad mejoradas.

En aras de la brevedad, en la presente memoria sólo se divulgan explícitamente determinados intervalos. Sin embargo, los intervalos de cualquier límite inferior se pueden combinar con cualquier límite superior para enumerar un intervalo no enumerado explícitamente, así como, los intervalos de cualquier límite inferior se pueden combinar con cualquier otro límite inferior para enumerar un intervalo no enumerado explícitamente, de la misma manera, los intervalos desde cualquier límite superior se pueden combinar con cualquier otro límite superior para enumerar un intervalo no enumerado explícitamente. Además, dentro de un intervalo se incluye todos los puntos o valores individuales entre sus puntos finales, incluso aunque no se enumerar explícitamente. De ese modo, cada punto o valor individual puede servir como su propio límite inferior o superior combinado con cualquier otro punto o valor individual o cualquier otro límite inferior o superior, para enumerar un intervalo no enumerado explícitamente.

Todos los documentos de prioridad se incorporan en la presente memoria completamente como referencia para todas las jurisdicciones en las que se permite tal incorporación y en la medida en que tal divulgación sea coherente con la descripción de la presente invención. Adicionalmente, todos los documentos y referencias citados en la presente memoria, incluidos los procedimientos de prueba, publicaciones, patentes, artículos de revistas, etc., se incorporan en la presente memoria como referencia para todas las jurisdicciones en las que se permite tal incorporación y en la medida en que tal divulgación sea coherente con la descripción de la presente invención.

Si bien la invención se ha descrito con respecto a una serie de realizaciones y ejemplos, los expertos en la técnica, que se benefician de esta divulgación, apreciarán que se pueden idear otras realizaciones que no se aparten del

alcance y el espíritu de la invención tal como se divulga en la presente memoria.

Sección de ejemplo

Se debe entender que aunque la invención se ha descrito junto con las realizaciones específicas de la misma, la descripción anterior pretende ilustrar y no limitar el alcance de la invención. Otros aspectos, ventajas y modificaciones resultarán evidentes para los expertos en la técnica a la que pertenece la invención.

Por lo tanto, los siguientes Ejemplos se presentan para proporcionar a los expertos en la técnica una divulgación y descripción completas de cómo hacer y usar los compuestos de la invención, y no se pretende que sean limitantes del alcance de lo que los autores de la presente invención consideran su invención.

Se prepararon muestras de resina de polietileno de alta densidad en polimerizaciones utilizando catalizadores elaborados empleando diferentes ubicaciones y disposiciones en el recipiente de mezcla para la introducción de la alimentación del agente reductor, diferentes temperaturas y tiempos de línea de salida de secado, diferentes tamaños de lote y, en algunos casos, mediante reducción en línea, como se indica en las Tablas 1 a 6 a continuación. Los ejemplos de las Tablas 1 y 5 son catalizadores de óxido de cromo reducidos a escala piloto o escala de planta comercial. Para algunos de estos catalizadores, la Tabla 1 incluye los resultados del reactor de polimerización en suspensión a escala de laboratorio. Los ejemplos de la Tabla 2 son catalizadores de óxido de cromo elaborados a escala de planta piloto y utilizados para polimerizar olefinas en un reactor de polimerización en fase gaseosa (lecho fluidificado) de planta piloto. Los ejemplos de las Tablas 3 y 6 son catalizadores de óxido de cromo elaborados a escala de planta y polimerizados en un reactor piloto de polimerización en lecho fluidificado en fase gaseosa. Estos ejemplos ilustran colectivamente el control o la adaptación de la respuesta del índice de flujo de un catalizador mediante el uso de diferentes disposiciones de alimentación de DEAIE y temperaturas de línea de salida de secado seleccionadas para tiempos de secado seleccionados y diferentes tamaños de lote. Los ejemplos de la Tabla 4 son catalizadores de óxido de cromo activados a escala de planta y utilizados para polimerizar olefinas en un reactor de polimerización en fase gaseosa (lecho fluidificado) de planta piloto mediante reducción en línea con agente reductor.

Preparación General del Catalizador (catalizadores de óxido de cromo)

Los catalizadores empleados en los Ejemplos se activaron a escala comercial como sigue. Se cargó en un recipiente de calentamiento de lecho fluidificado una cantidad adecuada de un soporte de sílice poroso que contenía aproximadamente un 5 por ciento en peso de acetato de cromo (Calidad C35300MSF de cromo sobre sílice, producido por PQ Corporation), que equivale aproximadamente a 1 por ciento en peso de contenido de Cr, que tiene un tamaño de partícula de aproximadamente 82 micrones y un área de superficie de aproximadamente 500 metros cuadrados por gramo. Allí, el precursor del catalizador (cromo sobre sílice) se calentó lentamente a una tasa de aproximadamente 50°C por hora bajo nitrógeno seco hasta 200°C y se mantuvo a esa temperatura durante aproximadamente 4 horas. A continuación, el cromo sobre sílice se calentó lentamente a una tasa de aproximadamente 50°C por hora bajo nitrógeno seco hasta 450°C y se mantuvo a esa temperatura durante aproximadamente 2 horas. Después, la corriente de nitrógeno se reemplazó con una corriente de aire seco y el cromo sobre sílice se calentó lentamente a una tasa de aproximadamente 50°C por hora a 600°C donde se activó durante aproximadamente 6 horas. A continuación, el catalizador activado se enfrió con aire seco (a temperatura ambiente) hasta aproximadamente 300°C y se enfrió adicionalmente desde 300°C hasta temperatura ambiente con nitrógeno seco (a temperatura ambiente). El polvo de catalizador enfriado resultante se almacenó en atmósfera de nitrógeno hasta que se trató con un agente reductor en un recipiente de mezcla o mediante reducción en línea como se describe a continuación.

En una reducción típica de catalizador de óxido de cromo, el catalizador se colocó en un mezclador de catalizador vertical con un agitador de cinta helicoidal doble bajo una atmósfera inerte. Se añadió disolvente hexano o isopentano o seco para suspender adecuadamente el catalizador soportado. Todos los catalizadores utilizaron material de partida C35300MSF en los Ejemplos enumerados en las Tablas 1, 2, 3, 5 y 6. El tamaño del lote de catalizador se varió en los Ejemplos elaborados y utilizados en las Tablas 5 y 6. Para todos estos catalizadores, se cargaron aproximadamente 7,1 litros de disolvente por kilogramo (0,89 galones por libra) de soporte. Se añadió a continuación, DEAIE, disponible de Akzo Nobel, y obtenido como una solución al 25% en peso en isopentano o hexano, sobre la superficie de la suspensión de catalizador a una tasa seleccionada durante aproximadamente un período de tiempo de 40 minutos para obtener un porcentaje en peso seleccionado de carga de aluminio en el catalizador. La ubicación de la alimentación de DEAIE se varió radialmente desde el eje vertical central del recipiente. Los tubos de inserción de DEAIE estaban ausentes o se utilizaron con una longitud de tubo variable por debajo de la parte inferior de la cabeza superior del recipiente. La mezcla se agitó a una tasa de agitación seleccionada a una temperatura de aproximadamente 45°C durante el tiempo de adición. La mezcla se agitó adicionalmente a una tasa controlada durante aproximadamente 1 hora a escala piloto o 2 horas a escala comercial. A continuación, el disolvente se eliminó sustancialmente secando a una temperatura de camisa seleccionada durante aproximadamente 16 a 21 horas. La temperatura de la camisa se seleccionó para proporcionar una temperatura del material que se alinea cerca del objetivo de 61, 64, 71 u 81°C durante las últimas horas de secado. Los catalizadores a base de C35300MSF a escala piloto se secaron generalmente durante 16 horas en total, aplicándose un vacío progresivamente más fuerte a medida que aumentaba el tiempo de secado. El ejemplo 9 se secó durante 19 horas en total. Se secaron lotes a base de C35300MSF a escala de planta durante un total de 18 o 21 horas a una presión ligeramente superior a la atmosférica. Los únicos catalizadores de planta reducida en estos ejemplos que se secaron durante un total de 18 horas se

encontraban en los Ejemplos Comparativos 10, 25 y 26. El tiempo de secado total es el tiempo de rampa y el tiempo de línea de salida. El "tiempo de línea de salida de secado" es el tiempo en que la temperatura del lecho estuvo a 2°C de la temperatura de línea de salida final, y varió de aproximadamente 6 a aproximadamente 11 horas en la mayoría de estos Ejemplos. A continuación, el polvo de catalizador de flujo libre seco resultante se almacenó bajo nitrógeno hasta su uso.

Procedimientos Generales de Prueba de Laboratorio para Catalizadores

Ciertas muestras de catalizador que se prepararon como se describe anteriormente y se muestran en la Tabla 1 se sometieron a prueba para determinar su respuesta de índice de flujo en un reactor de suspensión de laboratorio de 1 litro. En una polimerización en suspensión típica, el catalizador se cargó en un reactor equipado con un removedor mecánico y una camisa para el control de la temperatura interna. En los Ejemplos 8 y 9, se introdujo una cantidad de 0,144 a 0,146 g de catalizador. En los Ejemplos restantes proporcionados en la Tabla 1, se introdujo una cantidad de 0,177 a 0,210 g de catalizador. A esto le siguieron 600 mL de isobuteno seco purificado, y se cargaron por lotes 500 cc de hidrógeno, el reactor se llevó a la temperatura de reacción (95°C en estos ejemplos), durante cuya etapa se inició la alimentación de etileno, y se cargaron 10 mL de 1-hexeno por lotes a través de un pequeño cilindro de gas. El etileno se alimentó de forma continua bajo demanda para mantener una presión parcial de etileno de 13,8 bar (200 psi). La absorción de etileno se midió con un flujómetro electrónico. Las polimerizaciones se llevaron a cabo hasta que se prepararon aproximadamente 180 gramos de polietileno. El reactor se abrió después de la despresurización y se enfrió para recuperar el polímero. Después del secado, se midió el índice de flujo del polímero.

Procedimiento General de Prueba en Planta Piloto para Catalizadores Reducidos y Secos

Ciertas muestras de catalizador que se prepararon como se describió anteriormente y se muestran en las Tablas 2, 3 y 6 se sometieron a prueba para determinar su respuesta de índice de flujo elaborando un producto de copolímero de etileno/1-hexeno en un reactor de lecho fluidificado a escala piloto de 35,56 cm (14 pulgadas) de diámetro. Se hizo circular gas de ciclo a través del reactor y se eliminó el calor de reacción en un intercambiador de calor. Se introdujo continuamente polvo de catalizador en el lecho fluidificado. Se alimentaron monómeros, hidrógeno y oxígeno en la tubería de gas de ciclo. El producto se transfirió de forma intermitente a una cámara de producto, se despresurizó, se desgasificó brevemente y a continuación se descargó en un tambor. Las condiciones en el reactor de lecho fluidificado se mantuvieron a un valor constante o en un intervalo estrecho para los experimentos relacionados dentro de cada conjunto de pruebas que se llevaron a cabo. La temperatura del lecho del reactor fue de aproximadamente 98,2°C. La presión parcial de etileno fue de aproximadamente 13,8 bar (200 psi). La razón molar de gas H₂/C₂ en el gas de ciclo se mantuvo en aproximadamente 0,04. La razón molar de 1-hexeno con respecto a etileno en el gas de ciclo se mantuvo en aproximadamente 0,0100. El oxígeno añadido al etileno en el gas de alimentación se mantuvo a aproximadamente 25 ppb en volumen. La presión total del reactor fue de aproximadamente 24,8 bar absolutos (360 psia). La velocidad del gas superficial dentro del lecho fluidificado fue de 0,53 a 0,57 m/s (1,78 a 1,93 pies/s). El tiempo promedio de residencia de la resina en el reactor osciló entre 2,08 y 2,28 horas. Las Tablas 2, 3 y 6 resumen la información del catalizador y las condiciones de reacción junto con las propiedades del polímero resultante.

Ejemplos 1, 2, 4, 5, 6 y 7

En los Ejemplos 1, 2, 4, 5, 6 y 7, se prepararon catalizadores a base de óxido de cromo reducido con DEAIE a escala piloto utilizando un soporte C35300MSF activado en planta como se describe anteriormente y a continuación se sometió a prueba la respuesta del índice de flujo en un reactor de polimerización en suspensión de laboratorio. Las condiciones de preparación del catalizador utilizadas se indican en la Tabla 1 (tasa de agitación durante la adición y reacción de DEAIE, % en peso de la carga de Al, tiempo de adición de DEAIE, disposición de alimentación de DEAIE y temperatura y tiempo de línea de salida de secado). Los tamaños de los lotes estaban llenos a aproximadamente 88%, donde lleno en los Ejemplos se refiere a un tamaño de lote que apenas alcanza la parte superior de las palas del impulsor del agitador. Los resultados de la polimerización en suspensión de laboratorio se muestran en la Tabla 1 y en las Figuras 4 y 6.

Los resultados muestran que a una tasa de agitación dentro de un intervalo estrecho, y dentro de un intervalo estrecho % en peso de la carga de Al, y dentro de un intervalo estrecho de tiempo de adición de DEAIE, la respuesta del índice de flujo medida aumentó cuando el DEAIE se alimentó con un tubo de inserción para impedir sustancialmente que corra por la parte inferior de la cabeza del recipiente hasta la pared del recipiente. Los resultados también muestran que la respuesta del índice de flujo medida aumentada adicionalmente cuando la punta del tubo se ubicaba adicionalmente lejos de la pared, lo que significa más hacia el centro del recipiente.

Los Ejemplos Comparativos 1 y 2 muestran los índices de flujo medidos relativamente bajos (20 y 35 dg/min) obtenidos para el polímero a partir de dos polimerizaciones en suspensión de laboratorio con catalizador reducido de planta piloto, elaboradas sin un tubo de inserción y con el DEAIE añadido aproximadamente a 90% de distancia radialmente desde la línea central vertical del recipiente, en una posición muy cerca de la pared. Durante estas preparaciones de catalizador, se observó que el DEAIE fluía completamente o casi completamente a lo largo del lado inferior de la cabeza y hacia la pared lateral donde contactaba con una aglomeración viscosa de color verde que se observó que se había formado a los 20 minutos de comenzar la adición de DEAIE y se movía más lentamente que la mayor parte de la suspensión de reacción. Los Ejemplos 5 y 7 en comparación con los Ejemplos 1 y 2 muestran que cuando se

utilizó un tubo de inserción de al menos 1,27 cm (0,5 pulgadas) de saliente por debajo de la cabeza superior, en una ubicación aproximadamente a 83% de la distancia radial desde la línea central vertical del recipiente, el índice de flujo medido aumentó significativamente a 76 dg/min, y aumentó adicionalmente a 104 cuando se utilizó una inserción con un saliente de 2,54 cm (1 pulgada) en una ubicación aproximadamente a 67% de la distancia radial desde la línea central vertical del recipiente. La Figura 4 muestra este efecto en un gráfico de barras. La temperatura de línea de salida de secado fue de 70 a 72°C en estos cuatro ejemplos. Los Ejemplos 4 a 6 muestran que cuando la temperatura de línea de salida de secado se redujo de la región de 72 a 82°C hasta aproximadamente 61°C, el índice de flujo medido aumentó significativamente, de aproximadamente 76 a aproximadamente 101 dg/min. La Figura 6 muestra este efecto gráficamente. Como se muestra en los ejemplos anteriores, es posible adaptar la respuesta del índice de flujo de catalizadores de óxido de cromo a base de C35300MSF activado reducido con DEAIE a escala piloto variando la ubicación de alimentación de DEAIE radialmente, utilizando una inserción de tubo de alimentación de DEAIE que sobresale por debajo de la parte inferior de la cabeza superior del recipiente, y/o variando la temperatura y el tiempo de línea de salida de secado del catalizador.

Ejemplos 8 y 9

En los Ejemplos 8 y 9, los catalizadores a base de óxido de cromo reducido con DEAIE se redujeron a escala de planta piloto utilizando soporte C35300MSF activado en planta como se describió anteriormente. Las condiciones de preparación del catalizador utilizadas se indican en la Tabla 1 (tasa de agitación durante la adición y reacción de DEAIE, % en peso de la carga de Al, tiempo de adición de DEAIE, disposición de alimentación de DEAIE y temperatura y tiempo de línea de salida de secado). Los tamaños de los lotes estaban llenos a aproximadamente 88%, donde lleno se refiere a un tamaño de lote que apenas llega a la parte superior de las paletas del impulsor del agitador. Los Ejemplos 4 a 6 mostraron la respuesta del índice de flujo mejorada posible mediante el secado a una temperatura de línea de salida más baja. Para alcanzar el mismo nivel de disolvente residual en el catalizador final, una opción es extender el tiempo de secado. En los Ejemplos 8 y 9, para determinar cualquier efecto deletéreo de un mayor tiempo de secado sobre el rendimiento del catalizador, el catalizador se secó de manera diferente que en otros ejemplos. El catalizador del Ejemplo 8 se secó durante 16 horas en total, pero el catalizador del Ejemplo 9 se secó durante 19 horas en total. En ambos ejemplos, se aplicó un vacío más suave a los catalizadores durante el secado para mantener la temperatura del material cerca de la temperatura final de línea de salida de secado durante todo el secado, excepto aproximadamente la primera hora, cuando la evaporación es rápida y el lote se enfría. Los índices de flujo medidos resultantes de 118 y 114 dg/min, respectivamente, muestran tiempos de secado totales de 16 a 19 horas y los tiempos de línea de salida de secado de aproximadamente 15 a 18 horas no tienen un efecto significativo sobre la respuesta del índice de flujo del catalizador.

Ejemplos 10 a 14

En los Ejemplos 10 a 14, se prepararon catalizadores a base de óxido de cromo reducido con DEAIE a escala de planta utilizando un soporte C35300MSF activado como se describió anteriormente. Las condiciones de preparación del catalizador utilizadas se indican en la Tabla 1 (tasa de agitación durante la adición y reacción de DEAIE, % en peso de la carga de Al, tiempo de adición de DEAIE, disposición de alimentación de DEAIE y temperatura y tiempo de línea de salida de secado). El tamaño del lote para el Ejemplo Comparativo 10 estaba lleno a aproximadamente 100%, donde lleno se refiere a un tamaño de lote que apenas alcanza la parte superior de las palas del impulsor del agitador. Los tamaños de los lotes para los Ejemplos 11 a 14 estaban llenos a aproximadamente 95%.

Tabla 1. Condiciones de Preparación del Catalizador para los Ejemplos 1-14 y Resultados de Polimerización en Suspensión de Laboratorio para los Ejemplos 1-9

Ejemplo	Escala de preparación del catalizador	Tasa de agitación (rpm)	Tiempo de adición de DEAIE (min)	% en peso de carga de Al	Disposición de alimentación de DEAIE		Temperatura de línea de salida de secado (°C)	Tiempo de línea de salida de secado (horas)	Respuesta del índice de flujo medida (g/10 min)	Actividad del catalizador (gPE/g cat/ 1 h)
					Longitud del tubo de inserción debajo de la parte inferior de la cabeza superior (centímetros)	Ubicación radial desde el centro				
Ej., Comparativo 1	Piloto	37	39	1,57	Sin tubo de inserción	~90%	70,4	6,3	20	745
Ej., Comparativo 2	Piloto	37	39	1,57	Sin tubo de inserción	~90%	70,4	6,3	35	976
Ej., Comparativo 3	Piloto	37	39	1,58	Sin tubo de inserción	~90%	71,3	9,7	-	-
Ej., 4	Piloto	30	40	1,54	1,27	~83%	81,7	10,9	77	1449
Ej., 5	Piloto	30	40	1,58	1,27	~83%	72,0	9,2	76	1555

					Disposición de alimentación de DEAIE					
Ejemplo	Escala de preparación del catalizador	Tasa de agitación (rpm)	Tiempo de adición de DEAIE (min)	% en peso de carga de Al	Longitud del tubo de inserción debajo de la parte inferior de la cabeza superior (centímetros)	Ubicación radial desde el centro	Temperatura de línea de salida de secado (°C)	Tiempo de línea de salida de secado (horas)	Respuesta del índice de flujo medida (g/10 min)	Actividad del catalizador (gPE/g cat/ 1 h)
Ej., 6	Piloto	30	40	1,53	1,27	~83%	61,0	8,3	101	1679
Ej., 7	Piloto	30	41	1,53	2,54	~67%	71,0	7,1	104	1581
Ej., 8	Piloto	30	39	1,53	2,54	~67%	63,2	15,3	118	1710
Ej., 9	Piloto	30	38	1,57	2,54	~67%	63,4	17,8	114	1627
Ej., Comparativo 10	Planta	30	37	1,35	Sin tubo de inserción	~54%	73,0	6,3	-	-
Ej., 11	Planta	30	40	1,35	Sin tubo de inserción	~54%	64,6	8,4	-	-
Ej., 12	Planta	30	40	1,29	Sin tubo de inserción	~54%	65,3	9,3	-	-
Ej., 13	Planta	30	39	1,33	5,08	~74%	64,3	8,5	-	-
Ej., 14	Planta	30	42	1,34	5,08	~54%	62,9	8,4	-	-

Ejemplos 15 a 19

En los Ejemplos 15 a 19, se prepararon catalizadores a base de óxido de cromo reducido con DEAIE a escala piloto utilizando un soporte C35300MSF activado como se describió anteriormente y a continuación se sometió a prueba la respuesta del índice de flujo en un reactor de polimerización en lecho fluidificado en fase gaseosa. Específicamente, los catalizadores preparados en el Ejemplo Comparativo 3 y en los Ejemplos 4 a 7 se utilizaron en estos ejemplos de polimerización. Las condiciones de preparación del catalizador utilizadas se indican en las Tablas 1 y 2 (tasas de agitación durante la adición y reacción de DEAIE, % en peso de la carga de Al, tiempo de adición de DEAIE, disposición de alimentación de DEAIE y temperatura y tiempo de línea de salida de secado). Los resultados de la polimerización se muestran en la Tabla 2 a continuación y en la FIG. 5 anteriormente.

Los resultados muestran que a una tasa de agitación dentro de un intervalo estrecho, y dentro de un intervalo estrecho de % en peso de la carga de Al, y dentro de un intervalo estrecho de tiempo de adición de DEAIE, la respuesta del índice de flujo medida aumentó cuando el DEAIE se alimentó con un tubo de inserción para impedir sustancialmente que corra por la parte inferior de la cabeza del recipiente hasta la pared del recipiente, y la respuesta del índice de flujo medida aumentó adicionalmente cuando la punta del tubo se ubicó más lejos de la pared, lo que significaba más hacia el centro del recipiente.

El Ejemplo Comparativo 15 muestra el índice de flujo medido relativamente bajo (4,43 dg/min) obtenido para el polímero a partir de una polimerización en planta piloto de lecho fluidificado en fase gaseosa con catalizador reducido de planta piloto, elaborado sin un tubo de inserción y con DEAIE añadido aproximadamente a 90% de la distancia radialmente desde la línea central vertical del recipiente, por tanto en una posición muy cerca de la pared. Los Ejemplos 17 y 19 en comparación con el Ejemplo Comparativo 15 muestran que cuando se utilizó un tubo de inserción de al menos 1,27 cm (0,5 pulgadas) de saliente por debajo de la cabeza superior, en una ubicación a aproximadamente 83% de la distancia radial desde la línea central vertical del recipiente, el índice de flujo medido aumentó significativamente a 5,31 dg/min, y aumentó adicionalmente a 8,20 cuando se utilizó una inserción con un saliente de 2,54 cm (1 pulgada) en una ubicación a aproximadamente 67% de la distancia radial desde la línea central vertical del recipiente. La FIG. 5 anterior muestra este efecto en un gráfico de barras. La temperatura de línea de salida de secado fue de 71 a 72°C en estos tres ejemplos. Los Ejemplos 16 a 18 muestran que cuando la temperatura de línea de salida de secado se reducía de la región de 72 a 82°C a aproximadamente 61°C, el índice de flujo medido aumentó significativamente, de la región de aproximadamente 5,1 a 5,3 a aproximadamente 7,6 dg/min. La FIG. 7 anterior muestra este efecto gráficamente. Como se muestra en los ejemplos anteriores, es posible adaptar la respuesta del índice de flujo de catalizadores de óxido de cromo a base de C35300MSF activados reducidos con DEAIE a escala piloto variando la ubicación de alimentación de DEAIE radialmente, utilizando una inserción de tubo de alimentación de DEAIE que sobresalía por debajo de la parte inferior de la cabeza superior del recipiente y/o variando la temperatura (y el tiempo) de línea de salida de secado del catalizador.

Tabla 2. Información del Catalizador, Condiciones de Reacción de la Planta Piloto y Propiedades Promedio de la Resina para los Ejemplos 15-19

EJEMPLO	Comparativo 15	16	17	18	19
Información del Catalizador:					
Desde el Número de Ejemplo	Comparativo 3	4	5	6	7
Escala Reducida	Piloto	Piloto	Piloto	Piloto	Piloto
Tipo de Soporte	C35300MSF	C35300MSF	C35300MSF	C35300MSF	C35300MSF
Cr,% en peso	0,99	1,00	1,00	0,99	1,00
% en peso de carga de Al en el catalizador	1,58	1,54	1,58	1,53	1,53
Tiempo de Adición de DEAIE (min)	39	40	40	40	41
Velocidad de Agitación (rpm)	37	30	30	30	30
Intrusión del Tubo de DEAIE (cm)	Ninguno	1,27	1,27	1,27	2,54
Radial de Alimentación de DEAIE desde el Centro	~90%	~83%	~83%	~83%	~67%
Temperatura de Línea de Salida de Secado (°C)	71,3	81,7	72,0	61,0	71,0
Tiempo de Línea de Salida de Secado (h)	9,7	10,9	9,2	8,3	7,1
Condiciones de Reacción:					
Temperatura del Lecho (°C)	98,2	98,2	98,2	98,2	98,2
Presión del Reactor (Bar)	23,83	23,83	23,83	23,83	23,83
Presión Parcial C ₂ H ₄ (Bar)	13,78	13,78	13,78	13,78	13,78
Razón H ₂ /C ₂ H ₄ (molar)	0,039	0,040	0,040	0,040	0,040
Razón C ₆ H ₁₂ /C ₂ H ₄ (molar)	0,0100	0,0100	0,0100	0,0100	0,0100
Razón O ₂ /C ₂ H ₄ (ppbv)	25,1	24,9	25,0	25,2	25,6
Tasa de Producción (kg/h)	27,63	24,81	24	25,72	24,18
Peso del Lecho (kg)	57,6	52,2	53,55	53,1	53,1
Densidad Aparente Fluidificada (kg/m ³)	257,88	233,86	233,86	240,27	235,46
Tiempo de Residencia (h)	2,1	2,1	2,2	2,1	2,2
STY (kg/h/m ³)	124,94	110,52	105,71	115,32	105,71
Propiedades Promedio de la Resina:					
MI (I ₂) (dg/min)	-	-	0,041	0,064	0,061
FI (I ₂ 1) (dg/min)	4,43	5,09	5,31	7,60	8,20
MFR (I ₂ 1/I ₂)	-	-	122	103	135
Densidad (g/cm ³)	0,9374	0,9415	0,9421	0,9449	0,9446
Densidad aparente asentada (kg/m ³)	395,64	365,21	371,61	370,01	370,01
Cr, ppmw	1,39	1,26	1,18	1,22	1,18
Productividad del Catalizador (kg/kg)	3.199,95	3.558,6	3.807,9	3.658,95	3.794,4
Tamaño de Partícula Promedio (cm)	0,1109	0,1043	0,1087	0,0822	0,0939

5 Ejemplos 20 a 24

En los Ejemplos 20 a 24, se prepararon catalizadores a base de óxido de cromo reducido con DEAIE a escala de planta utilizando soporte C35300MSF activado como se describe anteriormente y a continuación se sometieron a prueba para determinar la respuesta del índice de flujo en un reactor de lecho fluidificado en fase gaseosa a escala piloto. Específicamente, se utilizaron los catalizadores preparados en el Ejemplo Comparativo 10 y los Ejemplos 11 a 14. Las condiciones de preparación del catalizador utilizadas se indican en las Tablas 1 y 3 (tasa de agitación durante la adición y reacción de DEAIE, % en peso de la carga de Al, tiempo de adición de DEAIE, disposición de alimentación de DEAIE y temperatura y tiempo de línea de salida de secado). Los resultados de la polimerización se muestran en la Tabla 3. Las condiciones de polimerización se mantuvieron constantes. El reactor funcionó bien sin casos de aglomeración de resina o interrupción del procedimiento de polimerización.

Los resultados en la Tabla 3 muestran que a una tasa de agitación dentro de un intervalo estrecho, y dentro de un intervalo estrecho de % en peso de carga de Al, y dentro de un intervalo estrecho de tiempo de adición de DEAIE, la respuesta del índice de flujo medida aumentó cuando el DEAIE se alimentó con un tubo de inserción para impedir

sustancialmente que corra por la parte inferior de la cabeza del recipiente hasta la pared del recipiente, y la respuesta del índice de flujo medida aumentó adicionalmente cuando la punta del tubo se ubicó más lejos de la pared, lo que significaba más hacia el centro del recipiente. Los resultados de la Tabla 3 muestran adicionalmente que a una tasa de agitación determinada, para catalizadores con un% en peso similar de carga de Al, y dentro de un intervalo estrecho de tiempo de adición de DEAIE, la respuesta del índice de flujo medida aumenta con la disminución de la temperatura de línea de salida de secado. El ejemplo Comparativo 20 muestra que sin inserción de alimentación de DEAIE, con DEAIE añadido ~ 54% de la distancia radial desde la línea central del recipiente a la pared, y a 73°C de temperatura de línea de salida de secado y aproximadamente 6 horas de tiempo de línea de salida de secado, se obtuvo un índice de flujo relativamente bajo de 4,48 dg/min.

Los Ejemplos 21 y 22 comparados con el Ejemplo 20 muestran la no inserción de alimentación de DEAIE y la alimentación de DEAIE en la misma ubicación radial y aproximadamente de 8 a 9 horas de tiempo de línea de salida de secado, que a medida que la temperatura de línea de salida de secado se redujo de 73°C a aproximadamente 65°C para el catalizador C35300MSF activado reducido en planta, el índice de flujo medido aumentó aproximadamente un 13% desde 4,48 hasta el intervalo de 5,0 a 5,1 dg/min. Se cree que este aumento en el índice de flujo se debió a la disminución de la temperatura de línea de salida de secado y no se debió a un tiempo de secado total más corto de 18 horas en el Ejemplo Comparativo 20, ni a un tiempo de línea de salida de secado más corto. Véanse los Ejemplos 8 y 9. En el Ejemplo 23 con un tubo de inserción de DEAIE que sobresalía 5,08 cm (2 pulgadas) por debajo de la parte inferior de la cabeza superior y ubicado aproximadamente al 74% de la distancia radial desde la línea central vertical del recipiente a la pared, y aproximadamente a 64°C temperatura de línea de salida de secado, el índice de flujo medido de 5,19 dg/min solo aumentó ligeramente con respecto a los Ejemplos 21 y 22, pero aumentó significativamente con respecto al Ejemplo Comparativo 20. La ubicación en el Ejemplo 23 más cercana a la pared del recipiente limitó la mejora proporcionada por la inserción de alimentación de DEAIE. En el Ejemplo 24 con un tubo de inserción de DEAIE que sobresalía 5,08 cm (2 pulgadas) por debajo de la parte inferior de la cabeza superior y ubicado aproximadamente a 54% de la distancia radial desde la línea central vertical del recipiente a la pared, y a aproximadamente 63°C de temperatura de línea de salida de secado, el índice de flujo medido de 5,95 dg/min aumentó aproximadamente 33% con respecto al Ejemplo Comparativo 20 sin inserción y una temperatura de línea de secado superior a 73°C. El índice de flujo medido en el Ejemplo 24 aumentó 17% por encima de los Ejemplos 21 y 22 sin inserción de alimentación de DEAIE, pero con una temperatura de línea de salida de secado baja similar de aproximadamente 65°C. El índice de flujo medido en el Ejemplo 24 aumentó aproximadamente 15% por encima del Ejemplo 23 en el que se utilizó una inserción de alimentación de DEAIE de la misma longitud y aproximadamente la misma temperatura de línea de salida de secado, pero la ubicación de alimentación de DEAIE estaba significativamente más cerca de la pared del recipiente.

Tabla 3. Información del Catalizador, Condiciones de Reacción de la Planta Piloto y Propiedades Promedio de la Resina para los Ejemplos 20-24

EJEMPLO	Comparativo 20	21	22	23	24
Información del Catalizador:					
Desde el Número de Ejemplo	Comparativo 10	11	12	13	14
Escala Reducida	Planta	Planta	Planta	Planta	Planta
Tipo de Soporte	C35300MSF	C35300MSF	C35300MSF	C35300MSF	C35300MSF
Cr,% en peso	0,92	0,93	0,92	0,93	0,92
% en peso de Carga de Al en el Catalizador	1,35	1,35	1,29	1,33	1,34
Tiempo de Adición de DEAIE (min)	37	40	40	39	42
Velocidad de Agitación (rpm)	30	30	30	30	30
Intrusión del Tubo de DEAIE (cm)	Ninguno	Ninguno	Ninguno	5,08	5,08
Radial de Alimentación de DEALE desde el Centro	~54%	~54%	~54%	~74%	~54%
Temperatura de Línea de Salida de Secado (°C)	73,0	64,6	65,3	64,3	62,9
Tiempo de Línea de Salida de Secado (h)	6,3	8,4	9,3	8,5	8,4
Condiciones de Reacción:					
Temperatura del Lecho (°C)	98,2	98,2	98,2	98,2	98,2
Presión del Reactor (Bar)	23,83	23,83	23,83	23,83	23,83
Presión Parcial C ₂ H ₄ (Bar)	13,78	13,78	13,78	13,78	13,78
Razón H ₂ /C ₂ H ₄ (molar)	0,040	0,040	0,039	0,040	0,039
Razón C ₆ H ₁₂ /C ₂ H ₄ (molar)	0,0100	0,0100	0,0100	0,0100	0,0101
Razón O ₂ /C ₂ H ₄ (ppbv)	25,1	25,1	25,1	24,6	25,0
Tasa de Producción (kg/h)	27,13	26,45	26,95	28,5	27,54

EJEMPLO	Comparativo 20	21	22	23	24
Información del Catalizador:					
Peso del Lecho (kg)	59,4	59,85	60,3	60,75	60,75
Densidad Aparente Fluidificada (kg/m ³)	261,09	264,29	267,50	275,50	272,30
Tiempo de Residencia (h)	2,2	2,3	2,2	2,2	2,2
STY (kg/h/m ³)	118,53	115,32	118,53	128,14	121,73
Propiedades Promedio de la Resina:					
MI (I2) (dg/min)	-	-	-	-	-
FI (I21) (dg/min)	4,48	5,10	5,00	5,19	5,95
MFR (I21/I2)	-	-	-	-	-
Densidad (g/cm ³)	0,9413	0,9420	0,9416	0,9435	0,9435
Densidad Aparente Asentada (kg/m ³)	398,84	387,63	384,43	403,65	410,06
Cr, ppmw	0,92	1,05	1,33	1,22	1,25
Productividad del Catalizador (kg/kg)	4.480	3.994,2	3.112,65	3.430,35	3.312
Tamaño de Partícula Promedio (cm)	0,1008	0,1041	0,1056	0,0934	0,0937

Estos ejemplos ilustran, entre otras cosas, para los catalizadores de óxido de cromo reducidos el efecto sorprendente en la respuesta del índice de flujo de la utilización de diferentes disposiciones de alimentación de DEAIE y diferentes ubicaciones radiales de alimentación de DEAIE desde la línea central vertical del recipiente y diferentes temperaturas y tiempos de línea de salida de secado tanto en un procedimiento de polimerización en fase gaseosa en lecho fluidificado como en un procedimiento de polimerización en suspensión, para copolímeros de polietileno, que incluían unidades de etileno así como otras unidades monoméricas. Estos efectos se pueden utilizar para adaptar la respuesta del índice de flujo de un catalizador a fin de producir polímeros objetivo con índices de flujo altos, medios o bajos en una variedad de condiciones de polimerización.

Como se describió anteriormente y se ilustra en los Ejemplos, la respuesta del índice de flujo de un catalizador a base de cromo se puede adaptar poniendo en contacto el catalizador a base de cromo con un agente reductor alimentado en una ubicación radial seleccionada desde la línea central vertical del recipiente y con una inserción de alimentación que sobresale por debajo de la parte inferior de la cabeza del recipiente y, opcionalmente, se seca a una temperatura de línea de salida de secado de menos de 68°C. El uso de las composiciones del catalizador a base de cromo descritas en la presente memoria, en donde los catalizadores tienen una respuesta de índice de flujo adaptada o seleccionada, proporciona una capacidad de flexibilidad del procedimiento de polimerización, que tiene una aplicación comercial significativa en la polimerización de poliolefinas.

Ejemplos de Reducción en Línea

Las polimerizaciones en lecho fluido en fase gaseosa se llevaron a cabo de manera similar a la empleada en los Ejemplos previos en fase gaseosa. Con respecto a los sistemas de catalizador, los Ejemplos comparativos 25 y 26 emplean catalizador reducido con DEAIE preparado a escala de planta utilizando soporte C35300MSF activado como se describió anteriormente. Las condiciones de preparación del catalizador utilizadas se indican principalmente en la Tabla 4 y fueron muy similares a las utilizadas en el Ejemplo comparativo 10. Se añadió DEAIE a aproximadamente 54% de la distancia radialmente desde la línea central vertical del recipiente y no se utilizó ningún tubo de inserción. La temperatura y el tiempo de línea de salida de secado fueron 73,4°C y 5,35 horas. El tamaño del lote estaba lleno a aproximadamente 99%, donde lleno se refiere a un tamaño de lote que apenas llega a la parte superior de las paletas del impulsor del agitador.

Los Ejemplos 27-30 utilizan catalizador de óxido de cromo C35300MS activado no reducido preparado como se describió anteriormente en Preparación General del Catalizador. En todos los casos, los catalizadores de óxido de cromo se activaron a 600°C en aire. En los Ejemplos 27-30, el catalizador no reducido y el agente reductor DEAIE se alimentan a través de un recipiente de tipo puerto inferior Mini Reactor Parr Serie 4560 de 100 ml (Parr Instrument Company, Moline, Illinois, Estados Unidos) en lo sucesivo denominado Parr Mixer a temperaturas entre 14 y 23°C antes de la adición al reactor de polimerización. El catalizador de óxido de cromo se alimenta como una suspensión de aceite mineral al 11,2% en peso y el agente reductor se alimenta como una solución al 0,20% en peso en isopentano. El removedor impulsado por aire cerca de la parte inferior del Parr Mixer incluye una turbina de cuatro palas sin paso en las palas (0,63 cm (0,25 pulgadas) de altura, 1,90 cm (0,75 pulgadas) de diámetro). La suspensión de catalizador de óxido de cromo entra por un tubo de inmersión en un punto justo encima del removedor. El agente reductor entra por la parte superior del Parr Mixer y el contenido mezclado sale por la parte inferior. Una línea opcional para añadir isopentano adicional al Parr Mixer también ingresa en la parte superior. El Parr Mixer funciona a una presión superior a la del reactor de polimerización. El catalizador reducido se transporta al reactor de polimerización con una corriente auxiliar de isopentano portador, con la posible adición de un gas portador nitrógeno mediante un

bloque en T o en Y en un lugar de línea cerca de donde ingresa al reactor. El catalizador introduce el lecho fluido del reactor aproximadamente de 0,45 a 0,6 m (1,5 a 2,0 pies) por encima de la placa distribuidora a través de una sección de tubería de acero inoxidable que se puede extender dentro típicamente aproximadamente 1/4 a 1/2 de la distancia a través del diámetro de la sección recta del reactor piloto.

- 5 En el Ejemplo comparativo 25, el catalizador se alimenta en seco al reactor produciendo un polímero con un índice de flujo y densidad determinados. En el Ejemplo comparativo 26, el catalizador reducido se alimenta al reactor como una suspensión al 11,2% en peso. Se puede observar que existe una cierta pérdida en la productividad del catalizador y un aumento en el valor del índice de flujo del polímero posiblemente debido a las impurezas en la suspensión de aceite.
- 10 En el Ejemplo 27, el agente reductor se alimenta al mezclador junto con el catalizador de óxido de cromo en aproximadamente la misma razón de cromo que la encontrada en los ejemplos comparativos. Se puede ver que el índice de flujo del polímero y la productividad del catalizador aumentaron significativamente. Comparando los Ejemplos 26 con 27, la respuesta del índice de flujo aumentó desde aproximadamente 10 dg/min (catalizador aislado reducido y secado por lotes) a aproximadamente 48 dg/min (reducción en línea del catalizador). Los ejemplos 28-30 muestran
- 15 que el índice de flujo del polímero se puede controlar variando la razón del agente reductor con respecto al catalizador de óxido de cromo. Se necesita una cantidad significativamente menor de agente reductor para lograr la misma respuesta de índice de flujo que la obtenida con el catalizador reducido en tanque de mezcla. En todos los casos de reducción en línea, la morfología del polímero se mantiene sin pérdida de densidad aparente del polímero. Los Ejemplos 28 y 29 muestran que a una razón de alimentación de DEAIE constante, se pueden emplear la temperatura
- 20 de reacción y la razón molar de hidrógeno con respecto a etileno para ajustar el índice de flujo del polímero. El tiempo de residencia promedio del mezclador que se enumera en la Tabla 4 se puede etiquetar como el tiempo de residencia de contacto promedio del DEAIE con el catalizador en el mezclador. El % en peso de Al añadido y la razón molar de DEAIE (añadido)/Cr representan el DEAIE añadido en la reducción en línea y se determinan en base a la tasa de alimentación de DEAIE en línea y la tasa de alimentación del catalizador.

25 Tabla 4. Reducción en Línea

EJEMPLO	Comparativo 25	Comparativo 26	27	28	29	30
Información del Catalizador:						
Escala Reducida	Planta	Planta	Piloto	Piloto	Piloto	Piloto
Tipo de Soporte	C35300MSF	C35300MSF	C35300MS	C35300MS	C35300MS	C35300MS
Cr (% en peso)	0,915	0,915	0,936	0,936	0,936	0,936
Carga de Al en el Catalizador (% en peso)	1,325	1,325	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguno
Razón Molar de DEAIE/Cr	2,79	2,79	0	0	0	0
Tiempo de Adición de DEAIE (min)	38	38	-	-	-	-
Velocidad de Agitación (rpm)	30	30	-	-	-	-
Reducción en Línea:						
Alimentación de Catalizador	Seco	Suspensión	Suspensión	Suspensión	Suspensión	Suspensión
Concentración de Suspensión (% en peso)	-	11,2	11,2	11,2	11,2	11,2
Alimentación de Catalizador mediante Suspensión (g/h)	-	5,34	4,70	4,81	4,81	4,92
Agente Reductor en Línea	Ninguno	Ninguno	0,20 % en peso de DEAIE en isopentano	0,20 % en peso de DEAIE en isopentano	0,20 % en peso de DEAIE en isopentano	0,20 % en peso de DEAIE en isopentano
Mezcla en Línea	-	-	Parr Mixer	Parr Mixer	Parr Mixer	Parr Mixer
Alimentación de Agente Reductor (g/h)	-	-	167	86	86	82
Al Añadido al Catalizador (% en peso)	-	-	1,43 *	0,72 *	0,72 *	0,68 *
Razón Molar de Al (añadido)/Cr	-	-	2,99 *	1,50 *	1,50 *	1,40 *
Temperatura del Mezclador (°C)	-	-	14 - 15	15	16- 19	23 - 17
Velocidad del Removedor del mezclador (rpm)	-	-	745	745	745	745

EJEMPLO	Comparativo 25	Comparativo 26	27	28	29	30
Información del Catalizador:						
Tiempo de Residencia Promedio del Mezclador(min)	-	-	19,1	18,8	18,5	18,6
Portador de Nitrógeno del Catalizador (kg/h)	1,8	1,36	1,36	1,36	1,36	1,36
Portador de isopentano del Catalizador(kg/h)	-	1,36	1,18	1,18	1,18	1,18
Diámetro Exterior del Tubo de Inyección, centímetros	0,317	0,317	0,4762	0,4762	0,4762	0,4762
Condiciones de Reacción:						
Temperatura del Lecho (°C)			106,0	106,0	106,0	102,9
Presión del Reactor (Bar)			23,83	23,90	23,83	23,83
Presión Parcial C ₂ H ₄ (Bar)			13,78	13,78	13,78	13,78
Razón H ₂ /C ₂ H ₄ (molar)			0,099	0,099	0,100	0,043
Razón C ₆ H ₁₂ /C ₂ H ₄ (molar)			0,00423	0,00456	0,00480	0,00548
Razón O ₂ /C ₂ H ₄ (ppbv)			36,0	38,7	35,2	24,4
Tasa de Producción (kg/h)			23,95	23,45	21,36	26,59
Peso del Lecho (kg)			55,8	55,8	55,35	55,35
Densidad Aparente Fluidificada (kg/m ³)			241,87	251,48	249,88	253,08
Altura del Lecho (metros)			2,58	2,49	2,49	2,46
Tiempo de Residencia (h)			2,35	2,40	2,01	2,11
STY (kg/h/m ³)			102,51	104,11	96,10	120,13
Propiedades Promedio de la Resina:						
MI (I ₂) (dg/min)			-	-	0,58	-
MI (I ₅) (dg/min)			0,36	0,47	2,87	0,17
FI (I ₂₁) (dg/min)			7,17	9,77	47,7	4,33
MFR (I ₂₁ /I ₂)			-	-	83	-
Densidad (g/cm ³)			0,9476	0,9496	0,9586	0,9459
Densidad Aparente Asentada (kg/m ³)			373,21	368,41	387,63	384,43
Tamaño de Partícula Promedio (cm)			0,0970	0,1140	0,0812	0,1221
Finos <120 Tamiz de Malla (% en peso)			1,29	0,81	2,83	1,61
Productividad del Catalizador (kg/kg)			3.997,35	2.344,05	2.583,9	2.735,1
* valor calculado en la alimentación de DEAIE en línea						

Dentro de cada conjunto, la temperatura del reactor de polimerización, las razones molares de la fase gaseosa de hexeno con respecto a etileno y el nivel de DEAIE se variaron para estos catalizadores con diferentes respuestas de índice de flujo para obtener la densidad y el índice de flujo del polímero deseados. Otras condiciones de polimerización se mantuvieron constantes dentro de cada conjunto. La temperatura más baja del reactor conduce uniformemente a un índice de flujo más bajo y un índice de fusión más bajo para un catalizador de cromo reducido con DEAIE determinado.

Variación del Tamaño de Lote de los Ejemplos 31 a 35

En los Ejemplos 31 a 35, se prepararon catalizadores a base de óxido de cromo reducido con DEAIE a escala de planta utilizando un soporte C35300MSF activado como se describió anteriormente. Las condiciones de preparación del catalizador utilizadas se indican en la Tabla 5 (tamaño del lote, tasa de agitación durante la adición y reacción de DEAIE, % en peso de la carga de Al, tiempo de adición de DEAIE, disposición de alimentación de DEAIE y temperatura y tiempo de línea de salida de secado). En el Ejemplo 31, el tamaño del lote estaba lleno a aproximadamente 95%, de manera que la superficie de la suspensión estaba cerca de la parte superior del impulsor de cinta helicoidal doble durante la adición de DEAIE. En los Ejemplos 32, 33, 34 y 35, el tamaño del lote estaba lleno a aproximadamente 75%. Esto situó la superficie de la suspensión muy por debajo de la parte superior del impulsor. Se cree que esto ha contribuido a una mejor mezcla de la superficie donde se añade DEAIE a lo largo de la etapa de adición de DEAIE y,

por lo tanto, a una mejor distribución de DEAIE en todo el lote. En los Ejemplos 34 y 35 se utilizó un tiempo de adición de DEAIE más largo de 62 minutos en combinación con el tamaño de lote más pequeño y la inserción de la boquilla de alimentación. En el Ejemplo 35 se utilizó una temperatura de línea de salida de secado más alta.

Tabla 5. Condiciones de Preparación del Catalizador para los Ejemplos 31-35

Ejemplo	Escala de Preparación del Catalizador	Carga C35300MSF (kilogramos)	Tasa de Agitación (rpm)	Tiempo de Adición de DEAIE (min)	% en Peso de la Carga de Al	Disposición de alimentación de DEAIE		Temperatura de Línea de Salida de Secado (°C)	Tiempo de Línea de Salida de Secado (horas)
						Longitud del Tubo de Inserción Debajo de la Parte Inferior de la Cabeza Superior (centímetros)	Ubicación Radial desde el Centro		
Ej., 31	Planta	856,8	30	41	1,53	5,08	~54%	63,8	8,1
Ej., 32	Planta	696,6	30	42	1,55	5,08	~54%	63,6	5,75
Ej., 33	Planta	693	30	41	1,59	Sin tubo de inserción	~54%	62,9	4,25
Ej., 34	Planta	697,05	30	62	1,54	5,08	~54%	62,1	5,0
Ej., 35	Planta	696,6	30	63	1,54	5,08	~54%	70,1	5,97

Ejemplos 36 a 40

En los Ejemplos 36 a 40, se prepararon catalizadores a base de óxido de cromo reducido con DEAIE a escala de planta utilizando soporte C35300MSF activado como se describe anteriormente y a continuación se sometieron a prueba para determinar la respuesta del índice de flujo en un reactor de lecho fluidificado en fase gaseosa a escala piloto. Específicamente, se utilizaron los catalizadores preparados en los Ejemplos 31 a 35. Las condiciones de preparación del catalizador utilizadas se indican en la Tabla 5 (tamaño del lote, tasa de agitación durante la adición y reacción de DEAIE, % en peso de la carga de Al, tiempo de adición de DEAIE, disposición de alimentación de DEAIE y temperatura y tiempo de línea de salida de secado). Los resultados de la polimerización se muestran en la Tabla 6. Las condiciones de polimerización se mantuvieron constantes. El reactor funcionó bien sin casos de aglomeración de resina o interrupción del procedimiento de polimerización.

En la Tabla 6, el Ejemplo 37 en comparación con el Ejemplo 36 muestra cuando se utilizó un tubo de inserción con un saliente de 5,08 cm (2 pulgadas) debajo de la cabeza superior en una ubicación a 54% de la distancia radial desde la línea central vertical del recipiente, el tamaño de lote más pequeño produjo un catalizador con un índice de flujo medido 66% más alto (8,75 dg/min frente a 5,27 dg/min respectivamente). En el Ejemplo 38, no se utilizó ninguna inserción de tubo de alimentación de DEAIE en un lote pequeño, sin embargo, la Tabla 6 muestra que este catalizador proporcionó un índice de flujo significativamente más alto (7,46 dg/min) en el Ejemplo 38 que el Ejemplo 36 (5,27 dg/min) con el catalizador elaborado con el tamaño de lote normal más grande y una inserción de boquilla de alimentación de DEAIE. Se esperaba que solo una pequeña porción de este aumento de 42% en el índice de flujo se debiera a un % en peso de Al ligeramente más alto (4,2% relativamente) en el Ejemplo 38 frente al Ejemplo 36. En el Ejemplo 39 frente al Ejemplo 37 se puede observar cómo el aumento del tiempo de adición de DEAIE de 42 minutos a 62 minutos se incrementa adicionalmente el índice de flujo de 8,75 dg/min a 9,54 dg/min. En el Ejemplo 40 frente al Ejemplo 39 se puede observar cómo el aumento de la temperatura de línea de salida de secado de 62,1°C a 70,1°C disminuye el índice de flujo de 9,54 dg/min a 7,26 dg/min.

Los resultados en la Tabla 6 muestran que a una tasa de agitación dentro de un intervalo estrecho, y dentro de un intervalo estrecho de % en peso de carga de Al, y dentro de un intervalo estrecho de tiempo de adición de DEAIE, la respuesta del índice de flujo medida aumentó cuando el tamaño del lote se redujo tal que la superficie de la suspensión estaba muy por debajo de la parte superior del impulsor durante toda la adición de DEAIE. Además, la combinación de un tamaño de lote más pequeño con un tubo de inserción en la boquilla de adición de DEAIE proporcionó un aumento relativamente alto en la respuesta del índice de flujo. La prolongación del tiempo de adición de DEAIE de 42 a 62 minutos proporcionó el mayor aumento en la respuesta del índice de flujo en estas pruebas. El aumento de la temperatura de línea de salida de secado redujo la respuesta del índice de flujo.

Tabla 6. Información del catalizador, condiciones de reacción de la planta piloto y propiedades promedio de la resina para los ejemplos 36-40

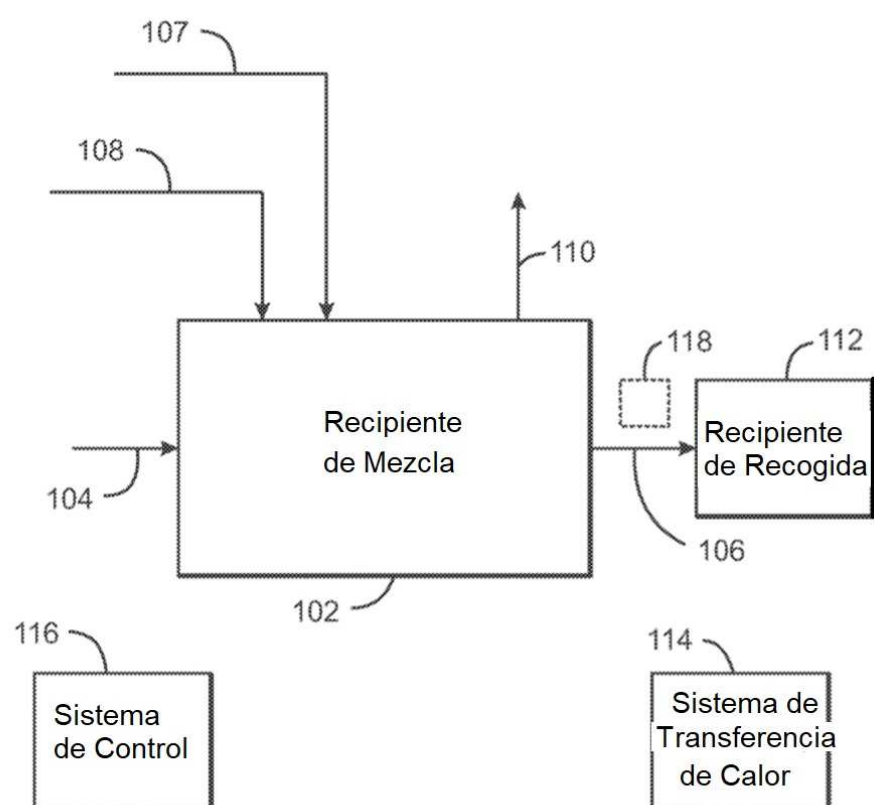
EJEMPLO	36	37	38	39	40
Información del Catalizador:					
Desde el Número de Ejemplo	31	32	33	34	35
Escala Reducida	Planta	Planta	Planta	Planta	Planta
Tipo de Soporte	C35300MSF	C35300MSF	C35300MSF	C35300MSF	C35300MSF

ES 2 864 225 T3

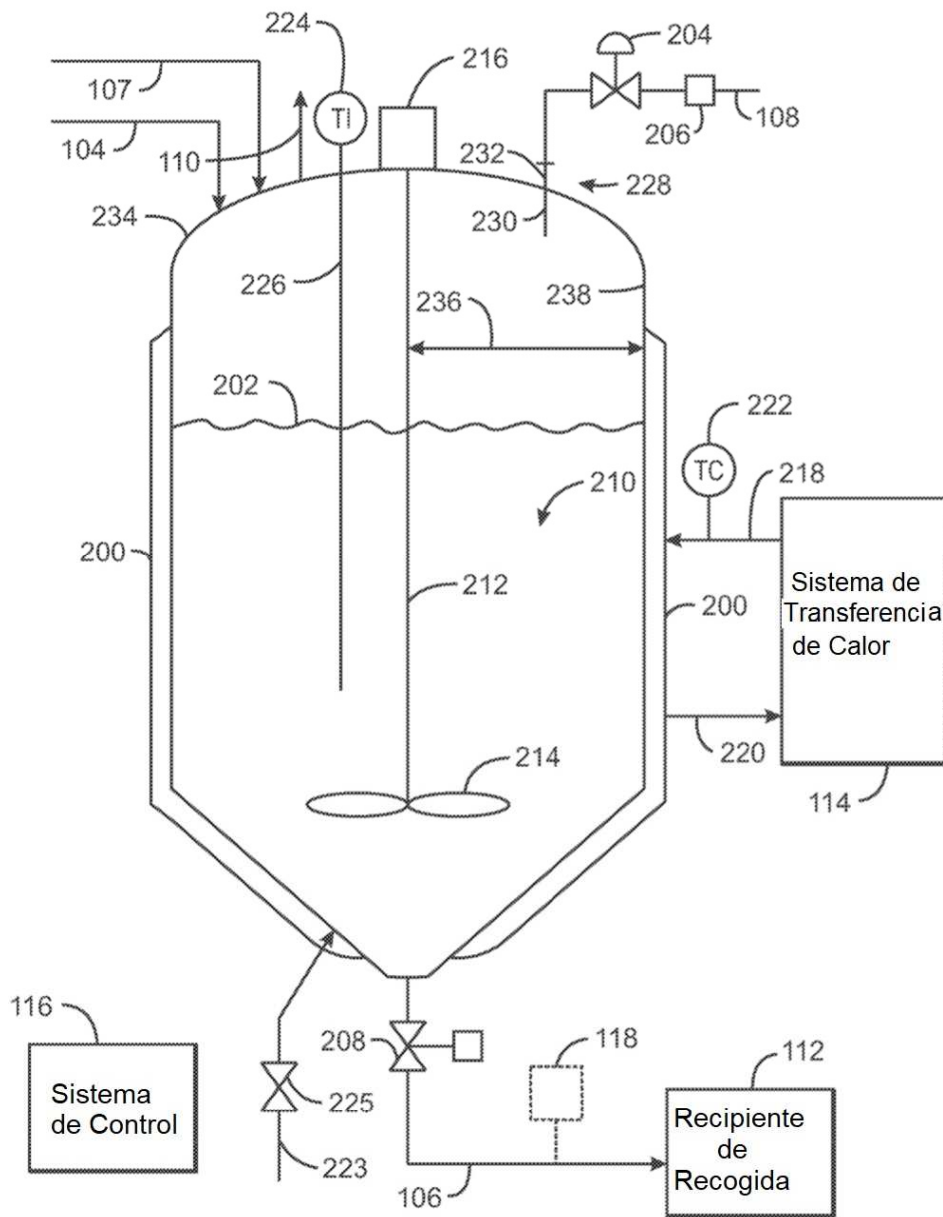
EJEMPLO	36	37	38	39	40
Información del Catalizador:					
SopORTE Cargado (kg)	856,8	696,6	693	697,05	696,6
Cr,% en Peso	0,91	0,84	0,83	0,88	0,86
% en Peso de Carga de Al en el Catalizador	1,53	1,55	1,59	1,54	1,54
Tiempo de Adición de DEAIE (min)	41	42	41	62	63
Velocidad de Agitación (rpm)	30	30	30	30	30
Intrusión del Tubo de DEAIE (centímetros)	5,08	5,08	Ninguno	5,08	5,08
Radial de Alimentación de DEAIE desde el Centro	~54%	~54%	~54%	~54%	~54%
Temperatura de Línea de Salida de Secado (°C)	63,8	63,6	62,9	62,1	70,1
Tiempo de Línea de Salida de Secado (h)	8,1	5,75	4,25	5,0	597
Condiciones de Reacción:					
Temperatura del Lecho (°C)	98,2	98,2	98,2	98,2	98,2
Presión del Reactor (Bar)	23,49	23,63	23,63	23,63	23,97
Presión Parcial C ₂ H ₄ (Bar)	13,78	13,78	13,78	13,78	13,78
Razón H ₂ /C ₂ H ₄ (molar)	0,039	0,040	0,040	0,040	0,040
Razón C ₆ H ₁₂ /C ₂ H ₄ (molar)	0,0100	0,0100	0,0100	0,0100	0,0100
Razón O ₂ /C ₂ H ₄ (ppbv)	25,3	25,6	25,4	25,6	25,4
Tasa de Producción (kg/h)	27,13	25,45	25,90	25,18	23,77
Peso del Lecho (kg)	60,3	56,7	56,7	56,25	55,8
Densidad Aparente Fluidificada (kg/m ³)	281,91	261,09	262,69	257,88	259,49
Tiempo de Residencia (h)	2,2	2,2	2,2	2,3	2,4
STY (kg/h/m ³)	126,54	116,93	120,13	113,72	108,92
Propiedades Promedio de la Resina:					
MI (I ₂) (dg/min)	-	-	-	-	-
FI (I ₂₁) (dg/min)	5,27	8,75	7,46	9,54	7,26
MFR (I ₂₁ /I ₂)	-	-	-	-	-
Densidad (g/cm ³)	0,9429	0,9459	0,9449	0,9472	0,9461
Densidad Aparente Asentada (kg/m ³)	402,05	386,03	387,63	386,03	408,45
Cr, ppmw	1,30	1,27	1,26	1,24	1,33
Productividad del Catalizador (kg/kg)	3.156,3	2.952,9	2.961,9	3.226,5	2.916,45
Tamaño de Partícula Promedio (cm)	0,0970	0,0977	0,0944	0,0955	0,0927

REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar un catalizador a base de cromo para la polimerización de una olefina a una poliolefina, comprendiendo el método:
alimentar un catalizador a base de cromo a un recipiente de mezcla;
5 introducir una corriente que comprende un agente reductor en el recipiente de mezcla a través de un conducto que se extiende a una boquilla del recipiente de mezcla, en donde la boquilla está en una porción superior del recipiente de mezcla y el conducto termina en un espacio de vapor del recipiente de mezcla; y
agitar una mezcla del catalizador a base de cromo, el agente reductor y un disolvente en el recipiente de mezcla para promover el contacto del agente reductor con el catalizador a base de cromo para proporcionar un catalizador a
10 base de cromo reducido.
2. El método de la reivindicación 1, en donde el conducto se extiende a través de la boquilla hacia el recipiente de mezcla más allá de una superficie interior del recipiente de mezcla.
3. El método de la reivindicación 1, en donde el conducto se extiende a través de la boquilla en una porción superior del recipiente de mezcla y dirige la corriente que comprende el agente reductor a una superficie de la mezcla en el
15 recipiente de mezcla.
4. El método de la reivindicación 1, en donde el conducto se extiende a través de la boquilla en una cabeza superior del recipiente de mezcla.
5. El método de la reivindicación 1, en donde el conducto dirige la corriente que comprende el agente reductor hacia una ubicación en la superficie de la mezcla en un intervalo de 20% a 80% de una distancia perpendicular desde una
20 línea central vertical del recipiente de mezcla hasta una pared interior del recipiente de mezcla.
6. El método de la reivindicación 1, en donde el conducto que se extiende a la boquilla del recipiente de mezcla se extiende al recipiente de mezcla y comprende un distribuidor o una boquilla de pulverización, o ambos.
7. El método de la reivindicación 1, en donde el conducto que se extiende a la boquilla del recipiente de mezcla se extiende al menos en la boquilla del recipiente de mezcla y está configurado para dirigir un chorro del agente reductor
25 para que penetre por debajo de la superficie de un nivel de una mezcla en el recipiente de mezcla para facilitar la mezcla de la mezcla en el recipiente de mezcla.
8. El método de la reivindicación 1, en donde el agente reductor comprende DEAIE y TEAL.
9. El método de la reivindicación 1, en donde el catalizador a base de cromo comprende un soporte de óxido inorgánico que tiene un volumen de poro de aproximadamente 1,1 a aproximadamente 1,8 centímetros cúbicos (cm³)/g y un área de superficie de aproximadamente 245 a aproximadamente 375 metros cuadrados (m²)/g.
30
10. El método de la reivindicación 1, en donde el catalizador a base de cromo comprende un soporte de óxido inorgánico que tiene un volumen de poro de aproximadamente 2,4 a aproximadamente 3,7 cm³/g y un área de superficie de aproximadamente 410 a aproximadamente 620 m²/g.
11. El método de la reivindicación 1, en donde el catalizador a base de cromo comprende un soporte de óxido inorgánico que tiene un volumen de poro de aproximadamente 0,9 a aproximadamente 1,4 cm³/g y un área de superficie de aproximadamente 390 a aproximadamente 590 m²/g.
35
12. El método de la reivindicación 1, que comprende introducir un agente reductor al recipiente de mezcla a través de una segunda boquilla sobre una porción inferior del recipiente de mezcla.
13. El método de la reivindicación 1, que comprende mantener el nivel de la mezcla en el recipiente de mezcla en una
40 región del impulsor de un agitador del recipiente de mezcla.
14. El método de la reivindicación 1, que comprende antes de secar el catalizador a base de cromo reducido en el recipiente de mezcla, mantener el nivel de la mezcla en el recipiente de mezcla por encima de la región del impulsor de un agitador del recipiente de mezcla.



100
FIG. 1



100

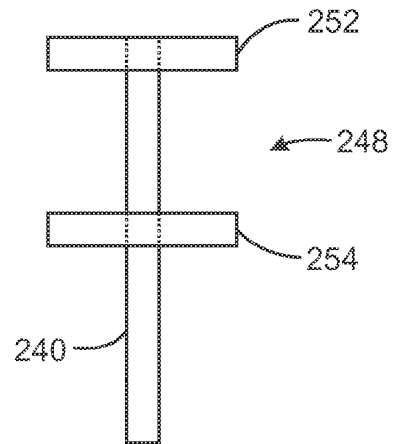


FIG. 3A

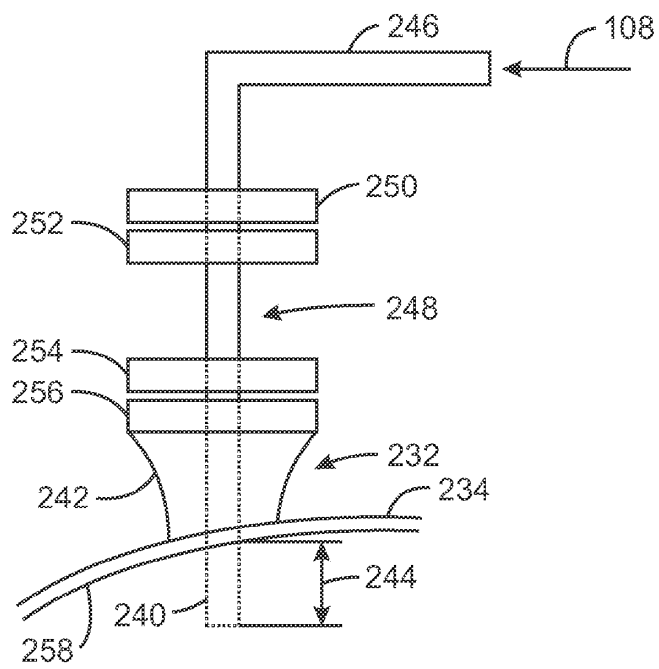
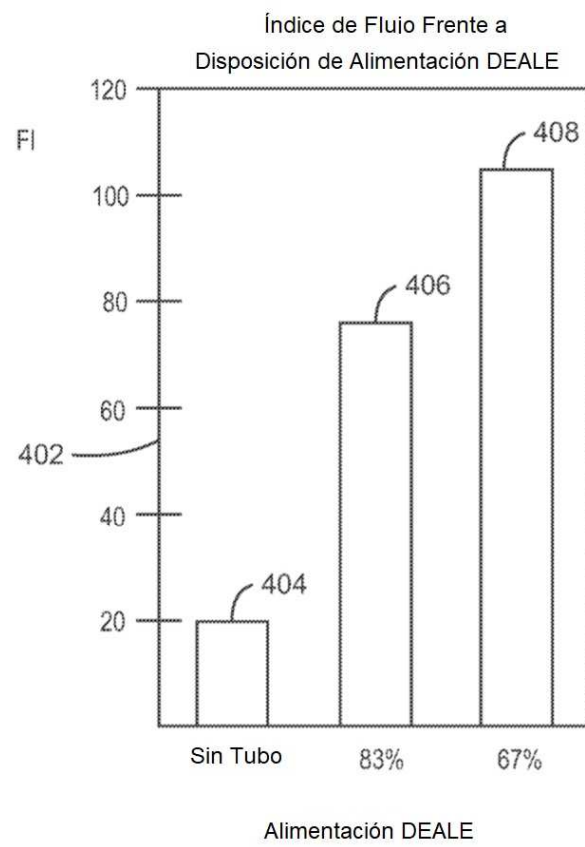
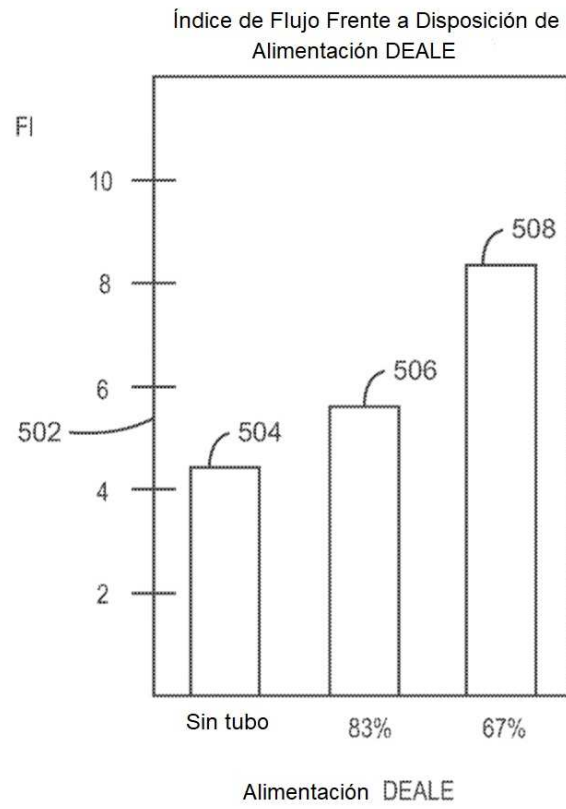


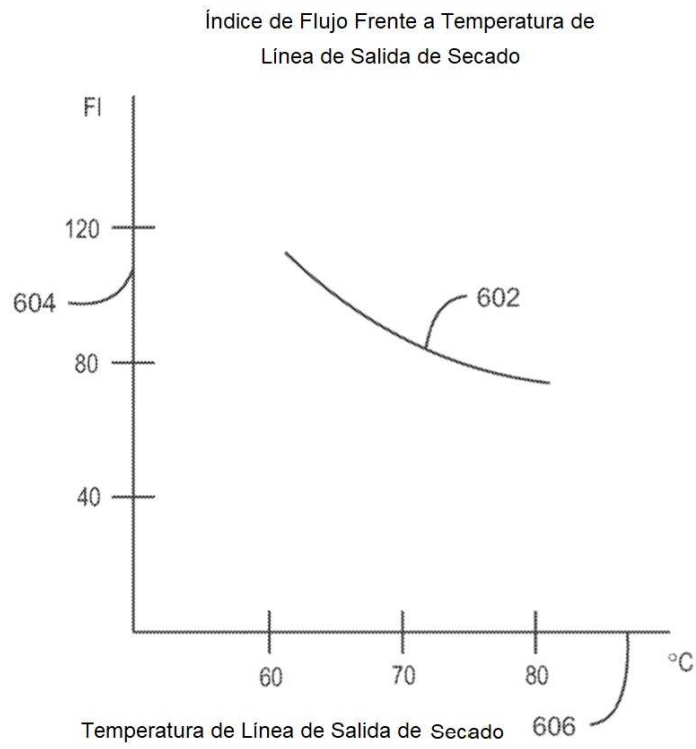
FIG. 3B



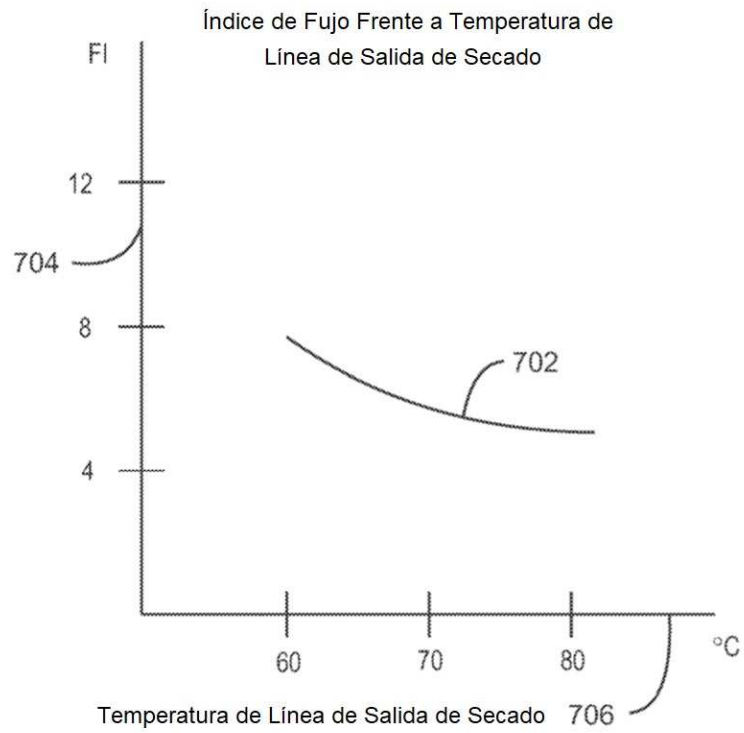
400
FIG. 4



500
FIG. 5

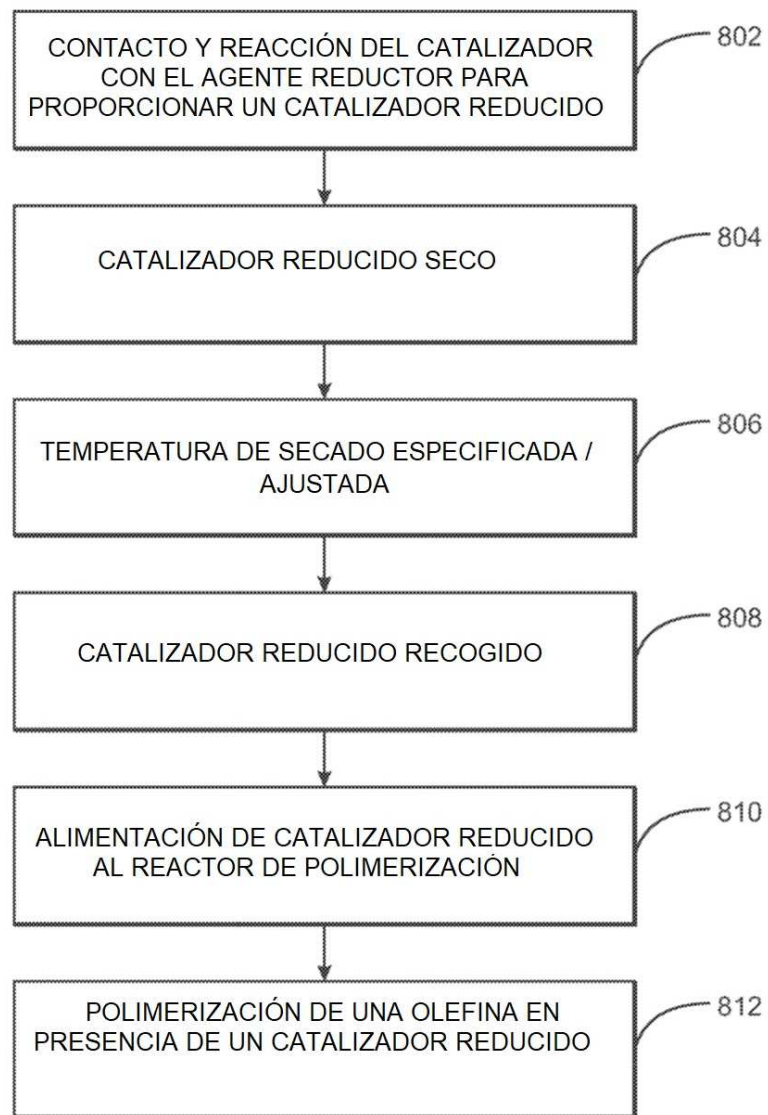


600
FIG. 6

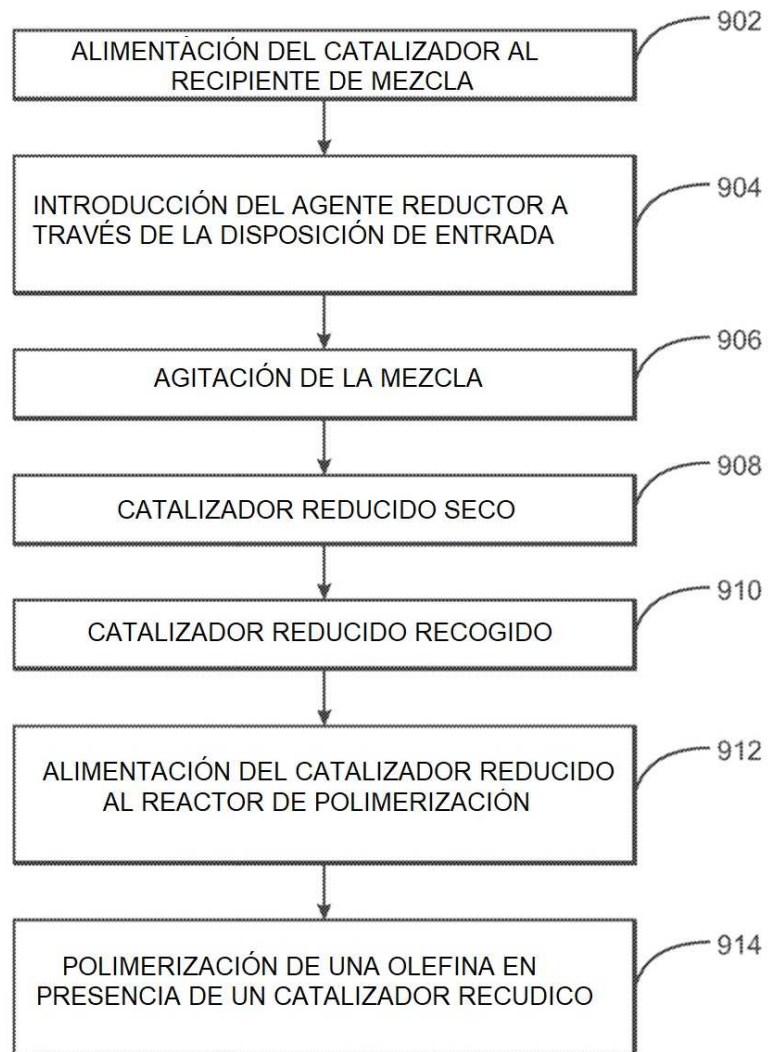


700
FIG. 7

800

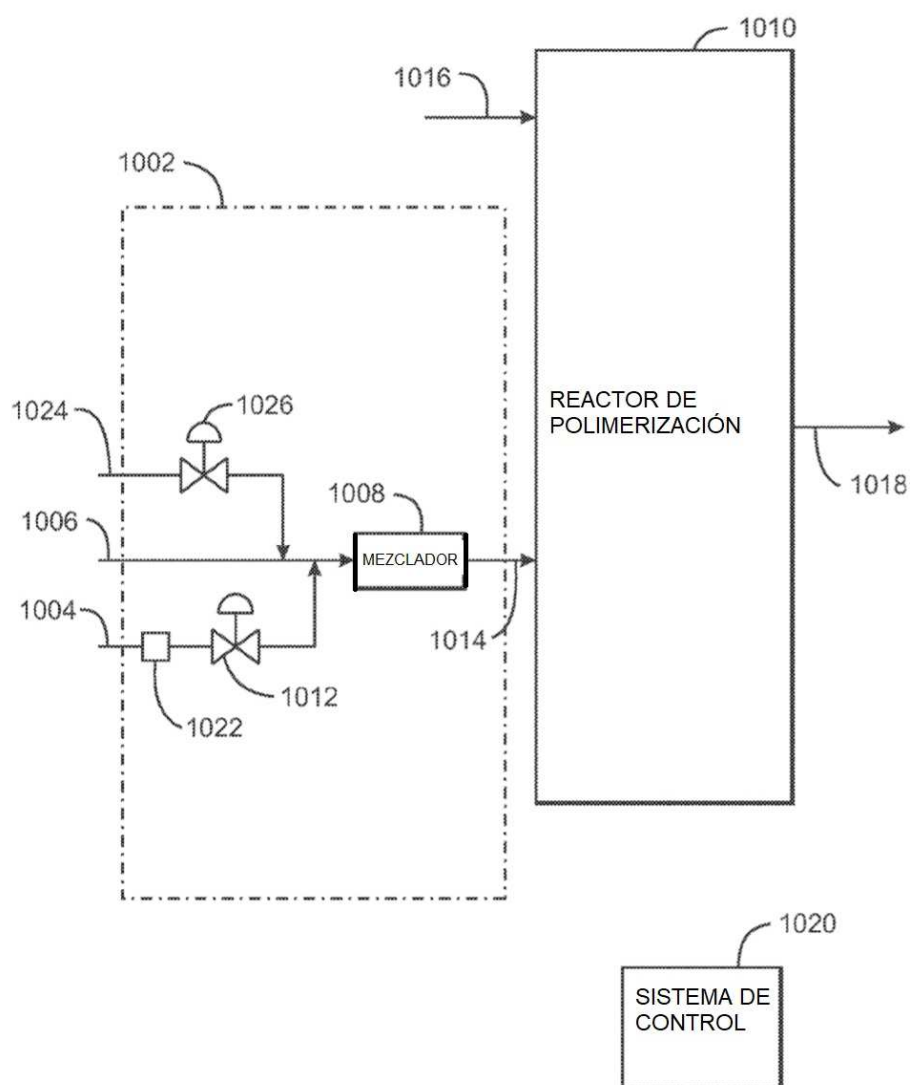


800

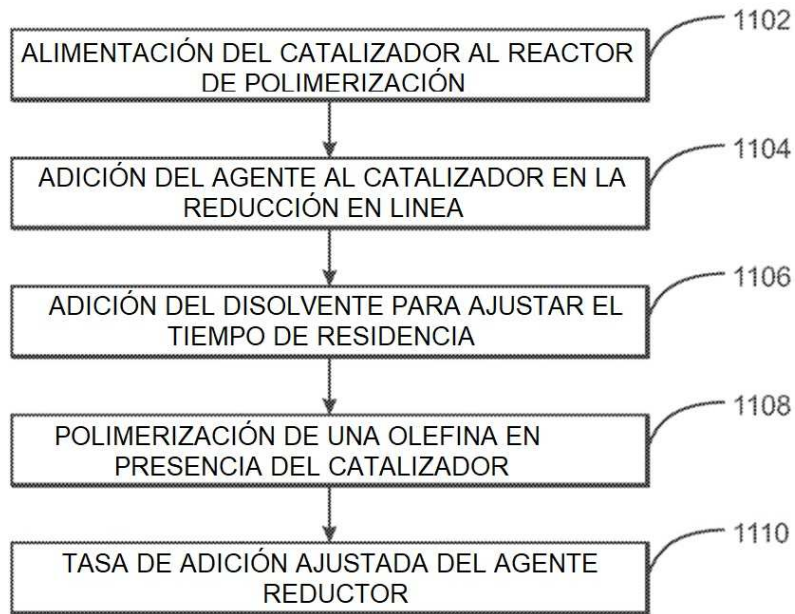


900

FIG. 9



1000
FIG. 10



1100

FIG. 11