



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 353 894**

(51) Int. Cl.:

C08F 2/42 (2006.01)

C08F 10/00 (2006.01)

C08F 2/34 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **05855113 .6**

(96) Fecha de presentación : **21.12.2005**

(97) Número de publicación de la solicitud: **1833854**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **19.09.2007**

(54) Título: **Procedimiento de transición entre catalizadores a base de Ziegler-Natta y a base de cromo.**

(30) Prioridad: **21.12.2004 US 637829 P**
20.12.2005 US 312272

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
08.03.2011

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
08.03.2011

(73) Titular/es: **UNIVATION TECHNOLOGIES, L.L.C.**
5555 San Felipe Suite 1950
Houston, Texas 77056-2736, US

(72) Inventor/es: **Goode, Mark, G.;**
Agapiou, Agapios, K.;
Hussein, David, F.;
Santana, Robert, L.;
Cann, Kevin, J. y
Schutz, David C.

(74) Agente: **Carpintero López, Mario**

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

CAMPO TÉCNICO

Formas de realización de la invención se refieren a procedimientos de transición entre sistemas de catalizador de polimerización, incluyendo procedimientos de transición entre reacciones de polimerización de olefinas usando sistemas de catalizador de Ziegler-Natta y sistemas de catalizador a base de cromo.

ANTECEDENTES

Durante la producción de polímeros de olefinas en un reactor comercial, es frecuentemente necesario realizar una transición de un tipo de sistema de catalizador que produce polímeros que tienen ciertas características y propiedades a otro sistema de catalizador capaz de producir polímeros de atributos químicos y/o físicos diferentes. La transición entre sistemas de catalizador de Ziegler-Natta similares u otros sistemas compatibles es relativamente fácil. Sin embargo, donde los sistemas de catalizador son incompatibles, el procedimiento de transición usualmente es complicado. Por ejemplo, cuando se realiza una transición entre sistemas de catalizador de Ziegler-Natta tradicionales y sistemas a base de cromo se formarán aglomeraciones de resina de alto peso molecular. Estas aglomeraciones pueden formar geles en películas hechas con la resina resultante, lo que hace que el producto final sea inaceptable. En consecuencia, es deseable evitar la presencia de sistemas de catalizador de Ziegler-Natta activos cuando se usan catalizadores a base de cromo. Tales sistemas de catalizador de Ziegler-Natta pueden comprender un compuesto de metal de transición y un co-catalizador, que a menudo es un compuesto de trialkilaluminio.

En el pasado, una transición efectiva entre sistemas de catalizador de Ziegler-Natta que contienen co-catalizadores tales como compuestos de trialkilaluminio y sistemas de catalizador a base de cromo se lograba en primer lugar deteniendo el primer procedimiento de polimerización catalizada usando varias técnicas conocidas en la materia. Después, el reactor se vaciaba, se recargaba y se introducía un segundo sistema de catalizador en el reactor. Tales transiciones de catalizador, sin embargo, consumen tiempo y son costosas debido a la necesidad de apagar el reactor por un periodo de tiempo prolongado.

Por tanto, sería muy beneficioso emplear un procedimiento para la transición entre catalizadores incompatibles sin la necesidad de detener la reacción de polimerización, vaciar el reactor y, después, reiniciar el reactor con un sistema de catalizador diferente. También sería deseable emplear un procedimiento de transición que reduzca la cantidad de material de calidad inferior producido durante la transición, reduzca el tiempo para la transacción, incremente la solidez y la estabilidad del procedimiento de transición y evite la necesidad de abrir el reactor para cargar el lecho semilla.

SUMARIO

Entre las formas de realización contempladas están un procedimiento para la transición desde un primer catalizador a un segundo catalizador en un reactor de polimerización de olefinas, que comprende: añadir a dicho reactor un agente de desactivación (DA); añadir a
5 dicho reactor un agente de absorción de co-catalizador (CAA), que comprende un óxido inorgánico seleccionado entre sílice, alúmina o combinaciones de los mismos; y donde dicho CAA está sustancialmente libre de metales de transición y el agente de desactivación (DA) se selecciona entre oxígeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, monóxido de nitrógeno, aire, dióxido de azufre, sulfuro de carbonilo, dióxido de nitrógeno, alcoholes, fenoles, ácidos
10 carboxílicos, ácidos sulfónicos, aminas primarias, aminas secundarias y amoníaco.

DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

Para un entendimiento mas completo de la presente invención, a continuación se hace referencia a las siguientes descripciones tomadas en conjunto con los dibujos acompañantes. El sistema de catalizador de Ziegler-Natta se puede ejemplificar mediante el sistema de catalizador
15 de magnesio/titanio descrito en las patentes US 4.302.565 y US 4.460.755, y el procedimiento pre-activación usando una mezcla de compuestos organometálicos según se describe en la patente US 6.187.666. Normalmente, los catalizadores así preparados son polvos secos, de flujo libre. Otro sistema de catalizador de Ziegler-Natta es uno donde el precursor se forma mediante secado por pulverización y se usa en forma de suspensión espesa. Tal catalizador contiene,
20 por ejemplo, titanio, magnesio, y donante de electrones, y, opcionalmente, haluro de aluminio. A continuación, el catalizador se introduce en un medio de hidrocarburo tal como aceite mineral para proporcionar la forma de suspensión espesa. Tal catalizador en suspensión espesa liofilizado se describe en las patentes US 4.293.673 y US 5.290.745.

La figura 1 es una representación gráfica de la captación de etileno para polimerizaciones
25 por lotes en laboratorio en suspensión espesa de hexano usando un catalizador de Ziegler-Natta en suspensión espesa a una temperatura de reacción de 85°C, presión parcial de etileno de 0,7 MPa y una relación molar entre el co-catalizador de trietilaluminio (TEAL) y el titanio de 40:1. El caso de referencia es para 30 minutos de polimerización. En el segundo caso, la alimentación de etileno se interrumpió y el etileno se eliminó mediante una ventilación desde el
30 vaso de reacción después de 18 minutos para detener la polimerización, y después de cuatro minutos, se restablecieron la alimentación y la concentración de etileno. La polimerización continuó a aproximadamente la misma velocidad después de restablecer el etileno a niveles anteriores a la ventilación del vaso.

La figura 2 es una representación gráfica de la captación de etileno para una polimerización
35 por lotes en laboratorio en suspensión espesa de hexano usando un catalizador de Ziegler-Natta

en suspensión espesa liofilizado, a una temperatura de reacción de 85°C, 0,7 MPa de presión parcial de etileno y una relación molar entre el co-catalizador de TEAL y el titanio de 40:1 para tres casos, que demuestran el efecto de añadir sílice Grace Davison 955 deshidratada a ya sea a 200 o a 600°C. La sílice deshidratada a 200°C se añadió en exceso, mas de lo estequiométricamente requerido para reaccionar con todo el TEAL, y la sílice deshidratada a 600°C se añadió estequiométricamente al TEAL a una relación de 0.6 mmol de TEAL/g de sílice. En el primer caso, la adición de sílice 955 (deshidratada a 200°C) al reactor de polimerización después de la introducción del catalizador y el co-catalizador de TEAL, pero previo a la introducción de etileno, no resultó en polimerización. En los segundo y tercer casos, la reacción de polimerización en marcha se interrumpió después de 14 minutos deteniendo la alimentación de etileno y eliminando el etileno mediante ventilación del vaso de polimerización. Se introdujo sílice deshidratada a 200°C o sílice deshidratada a 600°C. A esto le siguió la reintroducción del etileno cinco minutos mas tarde. En los dos últimos casos, la reacción de polimerización se recuperó a su nivel original, lo cual demuestra que el catalizador de Ziegler-Natta en suspensión espesa liofilizado, antes de la activación completa no pierde productividad cuando el co-catalizador libre se elimina por reacción con la sílice deshidratada a 200 o 600°C. Por tanto, las sílices deshidratadas a 200 o 600°C se denominan en lo sucesivo en la presente memoria sílice 200°C y sílice 600°C respectivamente, indicando sus temperaturas de deshidratación.

La figura 3 es una representación gráfica de la captación de etileno para una polimerización por lotes en laboratorio en suspensión espesa de hexano usando un catalizador de Ziegler-Natta en partículas alimentado en seco, a una temperatura de reacción de 85°C, una presión parcial de etileno de 0,7 MPa y una relación molar entre el co-catalizador de TEAL y el titanio de 40:1 para un primer caso de referencia de 30 minutos de polimerización, y un segundo caso de referencia en el cual la alimentación de etileno se interrumpió y el etileno se eliminó mediante una ventilación a partir del vaso de reacción después de 16 minutos para detener la polimerización y en el cual, después de cinco minutos adicionales, se restablecieron la alimentación y la concentración de etileno. La polimerización continuó a aproximadamente la misma velocidad después de que el etileno se restableció como antes de que el recipiente se ventilara.

La figura 4 es una representación gráfica de la captación de etileno para una polimerización por lotes en laboratorio en suspensión espesa de hexano usando un catalizador de Ziegler-Natta en partículas, alimentado en seco, a una temperatura de reacción de 85°C, 0,7 MPa de etileno y una relación molar entre TEAL y titanio de 40:1 para dos casos, los que demuestra el efecto de añadir sílice Grace Davison 955 deshidratada a 200 o a 600°C. La sílice 200°C se añadió en exceso, mas de lo que se requiere estequiométricamente para reaccionar con todo el TEAL, y la sílice 600°C se añadió estequiométricamente con el TEAL a una relación de 0,6 mmol de

TEAL/g de sílice. En ambos casos, la reacción de polimerización en curso se interrumpió mediante detención de la alimentación de etileno y la eliminación del etileno del vaso de polimerización mediante ventilación tras 14 a 15 minutos. La sílice deshidratada a 200°C se introdujo en un caso y en el otro caso se introdujo sílice deshidratada a 600°C. A esto le siguió, en
5 ambos casos, la re-introducción de etileno cinco minutos después. En ambos casos, la reacción de polimerización se recuperó a su nivel original, lo cual demuestra que el catalizador de Ziegler-Natta en partículas alimentado en seco tras la activación completa no pierde productividad cuando co-catalizador libre se elimina mediante reacción con sílice deshidratada a 200 o 600°C.

10 La figura 5 es una representación gráfica de la captación de etileno para una polimerización por lotes en laboratorio en suspensión espesa de hexano usando un catalizador de Ziegler-Natta en partículas, alimentado en seco, a una temperatura de reacción de 85°C, etileno a 0,7 MPa y una relación molar entre el co-catalizador de TEAL y el titanio de 40:1 para cuatro casos, lo cuales demuestran el efecto de añadir varias concentraciones de Atmer AS-990, un compuesto de
15 amina estearil etoxilada disponible en Ciba Specialty Chemicals. Se incluye un caso de referencia sin usar AS-990. En todos los casos, la reacción de polimerización en curso se interrumpió mediante detención de la alimentación de etileno y eliminación del etileno del vaso de polimerización mediante ventilación, antes de reintroducir etileno cinco minutos mas tarde. La polimerización se recuperó por completo en el caso de referencia sin la adición de AS-990, así
20 como para el caso en el cual se introdujo AS-990 a una concentración de 0,12 de relación molar de AS-990/TEAL. El uso de AS-990 a concentraciones de 0,5 y 1,0 de relación molar de AS-990/TEAL impidió la polimerización continua cuando se introdujo etileno. El AS-990 puede inactivar el sistema de catalizador de Ziegler-Natta a niveles de 0,5 de relación molar de AS-990/TEAL y superiores mediante reacción con el co-catalizador y, después, también el propio catalizador,
25 desactivándolo de manera permanente.

La figura 6 muestra la adsorción de trietilaluminio, que existe en forma de dímero cuando está puro o en solución alifática, sobre una sílice deshidratada donde se piensa que el dímero se descompone y existe como una especie monomérica después de haber reaccionado con los grupos silanol en la superficie de la sílice. Tetrahidrofurano (THF) es un éter cíclico que es un
30 componente de sistemas de catalizadores de Ziegler-Natta en suspensión espesa secos y liofilizados según se describen en las patentes US 4.460.755, 5.290.745 y US 4,.293.673. El THF inhibe la polimerización de catalizador a base de cromo siguiendo la transición de catalizador de Ziegler-Natta a cromo. La figura 6 muestra que el THF forma complejos con el dímero TEAL y lo descompone, y que el complejo puede después adsorberse en la sílice. La
35 tabla incluida en la figura 6 demuestra que hasta 15 a 16% en peso de TEAL se puede adsorber

sobre sílice deshidratada a 600°C y el 17% en peso se puede adsorber sobre sílice deshidratada a 200°C (independientemente de si el TEAL se añade a una velocidad rápida o lenta). Esto fue sorprendente dada la diferencia significativa en el contenido de silanol como una función de la temperatura de deshidratación de la sílice como se conoce en la materia. Sin limitarse por la teoría, se especuló que algo del TEAL adsorbido en la sílice 600°C no había unido al silanol, sino que, en su lugar, se unió a una capa secundaria o terciaria en el TEAL anclado químicamente, quizá de nuevo como un dímero. Un caso puntual fue la TEAL Davison 955 600°C en sílice (TOS), que fue la sílice 955 deshidratada a 600°C y pre-reaccionada con TEAL a una carga nominal de 5,8% en peso. Esta fue aproximadamente la cantidad de TEAL requerida estequiométricamente para unirse a la concentración de silanol de una sílice deshidratada a 600°C. Sin embargo, el TOS a 5,8% en peso adsorbió 0,81 mmol de TEAL adicionales por gramo de sílice cuando estaba en suspensión espesa de hexano. Cuando el hexano se reemplazó con THF para formar la suspensión espesa, la cantidad de aluminio adsorbida sobre sílice 600°C disminuyó del intervalo de 1,30-1,39 mmol de Al/g a 0,75 mmol de Al/g, correspondientes a una carga de 8,6% en peso de TEAL en sílice, lo que demuestra que TEAL adicional se puede adsorber sobre 5,8% en peso de TOS en presencia de THF en exceso.

La figura 7 muestra la efectividad de Atmer™-163, una amina C13-C15 etoxilada disponible en Ciba Specialty Chemicals, en la terminación de una reacción en curso de polimerización de etileno en suspensión espesa en laboratorio con catalizador de Ziegler-Natta en suspensión espesa, liofilizado, donde se permitió proceder a la polimerización durante 20 minutos y se introdujeron varias cantidades de Atmer-163 sobre una base molar referida a la cantidad de TEAL en el reactor. La reacción de polimerización se detuvo a una relación molar entre Atmer-163 y TEAL de 0,5.

La figura 8 es una representación gráfica de la captación de etileno para una polimerización por lotes en laboratorio en suspensión espesa de hexano usando catalizador de Ziegler-Natta en partículas, alimentado en seco a una temperatura de reacción de 85°C, presión parcial de etileno de 0,7 MPa y una relación molar entre TEAL y titanio de 40:1 para cuatro casos. Se demuestra la efectividad de añadir varias concentraciones de ácido oleico para terminar una reacción de polimerización interrumpida. Se incluye un caso de referencia sin usar ácido oleico. La reacción de polimerización en curso se interrumpió deteniendo la alimentación de etileno y eliminando el etileno del vaso de polimerización mediante ventilación. Después, el etileno se reintrodujo 5 minutos mas tarde. La polimerización se recuperó por completo para el caso de referencia, en el que no se añadió ácido oleico. La polimerización se recuperó, esencialmente, para el caso en el que el ácido oleico se añadió a una relación molar de 0,25:1 respecto a la cantidad de TEAL presente. Una concentración de relación molar de ácido oleico a TEAL de

0,5 tuvo como resultado un 50% de pérdida de actividad de polimerización del catalizador en los primeros pocos minutos, que disminuyó adicionalmente con el tiempo. El uso de una relación molar de ácido oleico a TEAL de 0,75 tuvo como resultado la pérdida completa de reactividad de polimerización del catalizador.

5 La figura 9 muestra que el tratamiento de sílice puede afectar a la tensión estática del reactor y a la respuesta del termopar de piel de pared de reactor durante la transición de catalizador De Ziegler-Natta al catalizador a base de cromo en un sistema de reacción de polimerización de lecho fluidizado en fase gaseosa. Se estudiaron los efectos de la sílice Davison Grace 955 deshidratada a 200°C, 600°C y 600°C con tratamiento con trietilaluminio a
10 concentración de 5,8% en peso. Los resultados se tratan adicionalmente en la sección de ejemplos. El trietilaluminio (TEAL) sobre sílice 600°C mitigó mucha de la actividad de tensión estática medida en el lecho. La magnitud de las desviaciones de termopar de piel a partir de la temperatura en volumen del lecho fluido también disminuyó con el TEAL sobre sílice 600°C. La figura 9 además demuestra que la adición de AS-990 puede disminuir la cantidad neta de tensión
15 estática en el lecho fluido a neutra, y puede también reducir la magnitud de la variación de la tensión estática, tanto positiva como negativa. AS-990 también ocasionó bandas frías de termopar de piel de pared, refiriéndose el término a la depresión relativa a la temperatura promedio del lecho, para regresar a valores normales o casi normales que existieron antes de la transición simulada y, en particular, a los niveles muy disminuidos con relación a aquellos
20 inducidos por la adición de las sílices.

Las figuras 10 a 12 muestran las respuestas de sonda de tensión estática del reactor y de termopar de piel de pared del reactor para transiciones a escala piloto no optimizadas para catalizadores de Ziegler-Natta a catalizadores a base de cromo usando métodos y procedimientos discutidos brevemente en la presente y con mayor detalle en la sección de
25 ejemplos. La adición de monóxido de carbono al catalizador de Ziegler-Natta al comienzo de la transición que se muestra en la figura 10 fue un procedimiento particularmente útil para mejorar las respuestas de estática y de termopar de piel perjudiciales durante la posterior adición de sílice. La figura 11 demuestra la utilidad de AS-990 para mitigar la estática y las bandas frías de termopar de piel. La figura 12 demuestra el uso de TEAL sobre sílice como adsorbente del co-
30 catalizador.

La figura 13 demuestra el efecto del ácido oleico y trietilaluminio sobre el catalizador a base de éster cromato con niveles variables de ácido oleico.

DESCRIPCIÓN

Las formas de realización de la presente invención se refieren a procedimientos para la
35 transición entre catalizadores y/o sistemas de catalizador para convertir un reactor que produce

un tipo de producto a un reactor que produce otro tipo, con mínimo tiempo, incluyendo la transición entre catalizadores de Ziegler-Natta y catalizadores a base de cromo. Los catalizadores y los sistemas de catalizador se usarán de manera intercambiable en la presente. Generalmente, sistemas de catalizador incluirán el propio catalizador, un co-catalizador

5 opcional y/o un soporte adicional.

Los procedimientos de la presente invención son uno de procedimientos de polimerización en fase gaseosa, de solución, de suspensión espesa o en volumen, incluyendo procedimiento de polimerización en fase gaseosa en un reactor de lecho fluidizado.

En un procedimiento de polimerización de lecho fluidizado en fase gaseosa, continuo típico

10 para la producción de un polímero a partir de monómeros, una corriente gaseosa que comprende monómero se pasa a través de un reactor de lecho fluidizado en presencia de un catalizador en condiciones de reacción. Un producto de polímero se retira del reactor de lecho fluidizado. También se retira del reactor una corriente de gas de ciclo, que se hace circular continuamente y usualmente se enfría. La corriente de gas de ciclo se devuelve al reactor junto con monómero

15 adicional suficiente para reemplazar al monómero consumido en el procedimiento de polimerización. Para una descripción detallada de los procedimientos de polimerización de lecho fluidizado en fase gaseosa véanse las patentes US 4.543.399; 4.588.790; 5.028.670; 5.352.769 y 5.405.922.

Para que un catalizador dado produzca un producto dado de una cierta densidad e índice

20 de fusión, lo que generalmente depende de lo bien que un catalizador incorpora un comonómero, en el reactor debe estar presente una cierta composición de gas.

Generalmente, el gas contiene por lo menos una alfa-olefina que tiene de 2 a 20 átomos de carbono, o 2-15 átomos de carbono, por ejemplo, etileno, propileno, buteno-1, penteno-1, 4-metilpenteno-1, hexeno-1, octeno-1, deceno-1 y olefinas cíclicas tales como estireno. Otros

25 monómeros pueden incluir monómeros de vinilo polar, dieno, norborneno, acetileno y aldehído. Otras formas de realización de la presente invención incluyen la composición de gas que contiene etileno y por lo menos una alfa-olefina que tiene 3 a 15 átomos de carbono, incluidos buteno-1, hexeno-1 u octeno-1.

Típicamente, la composición de gas también contiene una cantidad de hidrógeno para

30 controlar el Índice de fusión del polímero que se va a producir. En circunstancias normales, el gas también contiene una cantidad de un componente que incrementa el punto de rocío (conocido como Agente de Condensación Inducida (ICA)) o componentes con el equilibrio de la composición de gas formada por inertes no condensables, por ejemplo, nitrógeno.

Dependiendo del segundo catalizador que se va a introducir en el reactor durante una

35 transición, las concentraciones de gas de los varios componentes de la composición de gas se

pueden alterar durante el curso de la transición, por ejemplo, las concentraciones del comonomero y del gas hidrógeno pueden incrementarse o disminuirse.

La realización de una transición entre catalizadores puede tener como resultado cantidades de polímeros fuera de grado. Por ejemplo, restos residuales de catalizadores de Ziegler-Natta en un sistema a base de cromo pueden dar como resultado geles de polímero de alto peso molecular que afectan de manera adversa la apariencia de películas hechas con el polímero. Además, la transición también puede resultar en la producción de altos niveles de pequeñas partículas de polímero menores a 10 micrómetros que se denominan "finos". Los finos pueden inducir problemas de operabilidad en el reactor, lo que da lugar a un ensuciamiento de porciones del sistema de polimerización o a incidentes de laminación, con lo cual una masa de polímero se aglutina, se sobrecalienta, se derrite y se funde a lo largo de la pared del reactor formando un cuerpo que tiene un aspecto relativamente plano.

Generalmente, los procedimientos de formas de realización de la invención son aplicables a transiciones de un sistema de catalizador de Ziegler-Natta a un sistema de catalizador a base de cromo. De acuerdo con tales formas de realización, en una operación en equilibrio con un catalizador de Ziegler-Natta, la primera reacción de polimerización se detiene mediante, en primer lugar, interrupción de la introducción en el reactor del catalizador de Ziegler-Natta, seguido por la introducción y dispersión de al menos un material de adsorción de co-catalizador. Los materiales de adsorción de co-catalizador pueden comprender óxidos inorgánicos similares a los usados como soportes de catalizador, pero que se pueden diferenciar de tales soportes de catalizador encontrados en reactores en que los metales de transición usados en la preparación de catalizador estarán sustancialmente ausentes de tales agentes de adsorción de co-catalizador. Por sustancialmente ausente se quiere decir menos de 5% o menos de 3%, o menos de 1%, o menos de 0,5%, o menos de 0,01%, o cero, o nada intencionadamente añadido, sobre la base del peso total del agente de adsorción de co-catalizador de óxido inorgánico. Se incluye la sílice deshidratada, que se puede añadir en el rango de 100 a 10.000 ppmw sobre una base de resina al reactor de lecho fluido, o de 500 a 4.000 ppmw sobre una base de resina. Otros ejemplos no limitativos de óxidos inorgánicos incluyen compuestos de alúmina y alúmina y sílice mezclados.

En una forma de realización, la reacción de polimerización se conduce por el paso esencialmente continuo de gases de monómero a través de la zona de polimerización de un reactor de lecho fluidizado en fase gaseosa que contiene un lecho fluidizado de partículas de polímero.

En otra forma de realización, un agente coadyuvante de transición también se introduce dentro del reactor para ayudar a reducir o eliminar la acumulación de electricidad estática,

gradientes de temperatura, fluctuaciones de altura del lecho, y/u otras inestabilidades que puedan encontrarse cuando se realiza la transición de un sistema de catalizador a otro.

Entre los agentes coadyuvantes de transición (TAA) útiles en la práctica de formas de realización de la invención se encuentran aminas alcoxiladas y amidas alcoxiladas entre las cuales se encuentra la estearil amina etoxilada, disponible comercialmente en Ciba Specialty Chemicals como Atmer™ AS-990, ya sea puro o como polvo de flujo libre que contiene sílice. En la práctica de formas de realización de la invención, el agente coadyuvante de transición puede añadirse al reactor, ya sea al lecho fluido directamente o al tablero libre sobre el lecho fluido o a la línea de recirculación de gas de ciclo antes o después del compresor o enfriador de gas de ciclo. La secuencia en la cual el agente coadyuvante de transición se añade es una tal que sea efectiva en la mejora el rendimiento del reactor durante y después de la transición. En una forma de realización, el agente coadyuvante de transición se añade antes de detener la alimentación de catalizador de Ziegler-Natta, ya sea antes o después de disminuir o detener la alimentación del co-catalizador. En otra forma de realización, el agente coadyuvante de transición se añade después de detener la alimentación de catalizador y, si no está ya extinguida, antes de que la alimentación de co-catalizador se detenga. En otra forma de realización, el agente coadyuvante de transición se añade después de detener al catalizador y después de detener la alimentación de co-catalizador pero antes de que se añada material de adsorción de co-catalizador. En otra forma de realización, el agente coadyuvante de transición se añade antes o después de la adición de un agente de desactivación. En otra forma de realización, el agente coadyuvante de transición se añade simultáneamente con el comienzo de o durante la adición del material de adsorción de co-catalizador. En otra forma de realización, el agente coadyuvante de transición se añade después de la adición del material de adsorción de co-catalizador. En otra forma de realización, el agente coadyuvante de transición se añade después del comienzo de la alimentación de catalizador de cromo al reactor. Está dentro del alcance de la invención que múltiples alícuotas de agente coadyuvante de transición se añadan en tiempos diferentes en la secuencia de eventos de transición, tal como, para propósitos de ilustración: después de la adición del agente de desactivación pero antes de la adición del agente de adsorción de co-catalizador para la primera alícuota; y luego para una segunda alícuota después de la adición del agente de adsorción de co-catalizador; y aún para una tercer alícuota durante la operación temprana en el catalizador a base de cromo. Tales alícuotas adicionales pueden añadirse siguiendo un programa predeterminado o en respuesta a desviaciones atípicas de las mediciones de sonda de la tensión estática de reactor o termopares de piel de pared de reactor. Alícuotas sencillas o múltiples pueden añadirse esencialmente todas a la vez o añadirse durante un periodo de tiempo seleccionado a una velocidad de alimentación controlada. Los agentes coadyuvantes

de transición se pueden añadir como un sólido, líquido, solución o suspensión espesa, tal como por ejemplo, en aceite mineral, y pueden o no pueden incluir coadyuvante de flujo de sílice tal como se recibe en el Atmer AS-990 de flujo libre. Para una forma de realización donde la estearil amina etoxilada es el agente coadyuvante de transición, una cantidad típica añadida para

5 ayudar a la transición es de 5 a 2.000 ppmw sobre una base de resina, o de 10 a 500 ppmw. Está dentro del alcance de las formas de realización de esta invención usar mezclas de los agentes coadyuvantes de transición, ejemplos no limitativos de los cuales incluyen mezclas de aminas alcoxiladas y amidas alcoxiladas, y mezclas de aminas alcoxiladas con longitud de ácido graso variable, tal como una mezcla de Atmer AS-990 y Atmer-163, que tienen longitudes de cadena

10 de ácido graso C-18 y C-13/C-15, respectivamente. En otra forma de realización más, algo o todo el agente coadyuvante de transición se puede preadsorber, depositar o impregnar sobre el material de adsorción de co-catalizador antes de añadirlo al reactor, o puede pre-mezclarse con y co-alimentarse con el agente de adsorción del co-catalizador al reactor. Esto simplifica el procedimiento de transición mediante la reducción del número de etapas y tiene el beneficio

15 añadido de que la electrificación estática del material de adsorción de catalizador se reduce considerablemente durante la transferencia y manipulación, así como reduce considerablemente la carga de tensión estática del lecho y la magnitud de la disminución en termopares de piel de pared conforme se añade el material de adsorción de co-catalizador y se hace circular en el sistema de polimerización. La cantidad de, por ejemplo, estearil amina etoxilada mezclada con o adsorbida

20 sobre los materiales de adsorción de co-catalizador puede estar en el intervalo de 0,05 a 20% en peso, o de 0,1 a 5% en peso sobre la base del peso total del material de adsorción de co-catalizador y TAA. La estearil amina etoxilada AS-990 reacciona con el co-catalizador en el sistema de Ziegler-Natta, ejemplos no limitativos de los cuales incluyen trietilaluminio (TEAL), trimetil aluminio (TMA), cloruro de dietil aluminio (DEAC) e triisobutilaluminio (TiBA). Aductos

25 resultantes de la reacción pueden incluir los siguientes: una estequiometría 1:1 con el alquilaluminio ternario perdiendo dos grupos alquilo y uniéndose con cada una de las aminas etoxiladas de la AS-990. Como alternativa,, en presencia de AS-990 en exceso, dos moléculas de AS-990 pueden combinarse con cada alquilaluminio para una estequiometría posible 2:1. En presencia de alquilaluminio en exceso, la reacción puede favorecer a una estequiometría de 1:2

30 con dos alquilaluminios por cada AS-990. Los aductos reales formados pueden depender de las condiciones de mezclado y los gradientes de concentración locales, pero parece que al menos un mínimo de una relación molar de amina o amida a alquilaluminio de 1:2 se necesita para hacer que el alquilaluminio no sea efectivo para la polimerización continua.

En una forma de realización usando el agente coadyuvante de transición, el agente

35 coadyuvante de transición toma el lugar de, y sirve a, la función del material de adsorción de

co-catalizador en una capacidad de propósito dual. En tal caso, la cantidad de agente coadyuvante de transición se incrementa hasta una cantidad efectiva suficiente para reaccionar con el co-catalizador, añadiéndose al reactor a una concentración que logra una relación molar de 0,1:1 a 10:1 con el metal activo en el co-catalizador, o una relación molar de 0,5:1 a 3:1.

5 Esta forma de realización tiene el beneficio de evitar la electrificación de tensión estática del lecho y depresiones de termopar de piel de pared de reactor asociadas con el uso de material de adsorción de co-catalizador de sílice. Mas aún, la cantidad de material de adsorción de co-catalizador-agente coadyuvante de transición en capacidad de propósito dual restante después de reaccionar con el co-catalizador de Ziegler-Natta o el aducto de producto de reacción del
10 mismo, es a tan baja concentración que no impida la posterior polimerización con catalizador a base de cromo, con el inconveniente de que la pérdida de reactividad inicial de la polimerización con catalizador de cromo es inferior al 90%, o inferior al 50%, o al 20%, o inferior al 10%, o cero.

En otra forma de realización, el agente coadyuvante de transición se usa sin un agente de desactivación, ya que puede desactivar, al menos parcialmente, el catalizador de Ziegler-Natta. En
15 otra forma de realización, el agente coadyuvante de transición se usa sin agente de desactivación y sin material de adsorción de co-catalizador.

Otro agente coadyuvante de transición es ácido oleico, también conocido como ácido cis-9-octadecanoico, que se puede usar junto con la sílice deshidratada o los agentes de tipo amina o amida, o solo, para secuestrar el co-catalizador de la polimerización de Ziegler-Natta. En la
20 presente se resumen posibles productos a partir de la reacción con alquilaluminios y se reconoce que se pueden formar compuestos tales como, y no limitados a ellos, oleato de aluminio y también dioleato de aluminio, lo que puede tener un efecto de mejora adicional en el procedimiento de polimerización para impedir aglomeración o laminación de la resina de cualquier actividad de catalizador De Ziegler-Natta restante y la posterior polimerización con
25 catalizador de cromo. En una forma de realización, el ácido oleico se usa sin un agente de desactivación, ya que puede desactivar al menos parcialmente el catalizador de Ziegler-Natta. En otra forma de realización, se usa ácido oleico sin un material de adsorción de co-catalizador, ya que puede adsorber el co-catalizador. En otra forma de realización, el ácido oleico se usa sin agente de desactivación y sin material de adsorción de co-catalizador.

30 En la reacción se introduce un agente de desactivación junto con el agente de adsorción de co-catalizador. Los agentes de desactivación útiles en la práctica de la invención son compuestos que contienen oxígeno que son gaseosos en condiciones estándar y compuestos que contienen hidrógeno, que son líquidos o sólidos en condiciones estándar. Los compuestos que contienen oxígeno incluyen oxígeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, monóxido de
35 nitrógeno, aire, dióxido de azufre, sulfuro de carbonilo y dióxido de nitrógeno. Los compuestos

que contienen hidrógeno activo incluyen agua, alcoholes, fenoles, ácidos carboxílicos, ácidos sulfónicos, aminas primarias tales como etilamina, isopropilamina, ciclohexilamina y anilina, y aminas secundarias tales como dimetilamina, di-n-butilamina, di-bencilamina y piperidina. También se incluye amoníaco. En una forma de realización, el monóxido de carbono es el agente de desactivación y se introduce en el reactor a de 0,02 a 10 ppmv, o de 0,1 a 8 ppmv o de 0,4 a 5 ppmv, lo cual es suficiente para efectuar desactivación del catalizador sin introducir gran exceso del agente de desactivación que puede tener que eliminarse después del sistema de reacción por ventilación y purga.

En la práctica de la invención, el agente de desactivación se puede introducir antes de o esencialmente de forma simultánea a la detención de la alimentación del catalizador, o justo después de detener la adición de catalizador o co-catalizador, con el beneficio de que la polimerización en curso se termina sin tiempo gastado esperando a que la tasa de producción de resina disminuya debido al procedimiento del sistema normal. El agente de desactivación puede añadirse continuamente al reactor durante la polimerización de Ziegler-Natta antes de comenzar la transición, ya que algunos o todos estos agentes tienen la capacidad de mejorar el rendimiento y funcionamiento del reactor de polimerización cuando se añaden a concentraciones menores que las requeridas para efectuar una desactivación completa del catalizador. La concentración del agente de desactivación en el gas de ciclo puede incrementarse de forma escalonada en el tiempo para efectuar la neutralización o desactivación completa del catalizador, variando de cero a 6 horas, con el beneficio de mejorar la operación del reactor durante y después de la transición. En una forma de realización, el agente de desactivación se añade todo de una vez en cantidad suficiente para terminar la polimerización y cualquier cambio posterior en la tensión estática del reactor o termopares de piel de pared de reactor es esencialmente no consecuente pues la polimerización ya ha cesado. En la presente invención se contemplan las combinaciones de agentes de desactivación o el uso simultáneo o secuencial de un agente y después otro.

La adición del agente de desactivación, según se observa para monóxido de carbono en la transición de sistemas de catalizador de Ziegler-Natta a sistemas de catalizador a base de cromo, tiene el beneficio sorprendente inesperado e imprevisto de mejorar y suavizar la operación del reactor durante y después de la alimentación del material de adsorción de co-catalizador y después de comenzar polimerización con el nuevo catalizador. En ausencia del agente de desactivación, la adición del material de adsorción de co-catalizador, por ejemplo sílice deshidratada, evoca un incremento de la medición de la tensión estática del reactor y una disminución de los termopares de piel de pared de reactor respecto a la formación de bandas frías conforme el polímero en partículas se retira a las capas de aislamiento que forman las

paredes del reactor. Estas capas aislantes pueden llevar a la formación eventual de aglomeraciones de resina condensada frecuentemente conocidas como láminas o laminado, formadas antes o después de la introducción del nuevo catalizador. Sin limitarse por la teoría, láminas formadas antes de la introducción del nuevo catalizador tienen la causa raíz de su formación en la reactividad de la polimerización residual del catalizador de Ziegler-Natta, aunque el material de adsorción de co-catalizador consuma el co-catalizador residual en el sistema de polimerización y pueda considerarse desde entonces suficiente para terminar la reactividad del catalizador. Probablemente, las láminas formadas después de la introducción del nuevo catalizador, el catalizador a base de cromo, tendrían su base en perturbaciones registradas por una medición de la tensión estática del reactor y desviaciones en las mediciones de termopar de piel de pared de reactor, incluidas aquellas en la sección expandida del reactor sobre el lecho fluidizado. Sorprendente e inesperadamente, estos problemas de tensión estática, desviación de termopar de piel y problemas de laminación se alivian mediante el uso del agente de desactivación, que mejora el funcionamiento del sistema de reactor y también proporciona buen control de la altura del reactor de lecho fluido en o cerca de la unión de la pared de reactor cilíndrico de lado recto con la transición al cono truncado invertido de la sección expandida. Este beneficio del agente de desactivación fue menos que obvio, ya que, antes de la presente invención, se habría esperado que el secuestro del co-catalizador con el agente de adsorción de co-catalizador detuviera la mayoría, si no toda, la reacción de polimerización de Ziegler-Natta residual restante después de detener la alimentación de catalizador y después de permitir que la tasa de producción de polímero disminuya en el tiempo. Además, parecería en contra de la intuición de un técnico en la materia introducir un agente de desactivación al parecer innecesario ya que el agente tendría que ser purgado posteriormente del sistema de reactor para iniciar y sostener polimerización ante transición a catalizador a base de cromo. Sin embargo, en el procedimiento de cambiar composiciones de gas de ciclo de reactor en los pasos posteriores del procedimiento de transición según se requería por diferentes sistemas de catalizador, es relativamente fácil sin castigar mayormente o significativamente el tiempo para purgar el gas de ciclo del agente de desactivación a un nivel aceptable.

En una forma de realización, el agente de desactivación se añade al sistema de reactor antes de la introducción del material de adsorción de co-catalizador. Sin limitarse por la teoría, esto asegura que la productividad de Ziegler-Natta residual se termina y puede así evitar la formación de pequeñas aglomeraciones en la pared del reactor que intensifican y exacerban las mediciones de tensión estática, lo cual lleva a más aglomeraciones y más generación de tensión estática. Puede haber otras explicaciones que todavía no se han aclarado. Existe también el beneficio de que este agente de desactivación reduce la oportunidad de una reacción de Ziegler-

Natta continua o de la incidencia de contaminación con gel de alto peso molecular por reacción de polimerización de calidad inferior en ausencia o con niveles bajos del co-catalizador. El agente de desactivación puede añadirse a una concentración determinada o en incrementos crecientes.

5 En otra forma de realización, el agente de desactivación se añade al sistema de reactor de forma simultánea o después de la introducción del material de adsorción del co-catalizador, ya sea a una concentración determinada o en incrementos crecientes en respuesta a mejoras o cambios en la tensión estática del reactor o en la medición de los termopares de piel de pared del reactor.

10 En la práctica de la invención, el agente de desactivación puede necesitar purgarse del sistema del reactor para iniciar y sostener la posterior polimerización del catalizador a base de cromo. Sin embargo, para ello ni es necesario eliminar todo el agente, sólo hasta una concentración aceptable que puede determinar fácilmente un técnico en la materia y basándose hasta cierto punto en la experiencia. Puede existir el beneficio adicional de algún agente de
15 desactivación restante, ya que puede templar la cinética de polimerización, reducir la productividad inicial y ayudar en la operabilidad del catalizador a base de cromo conforme la transición se completa. Efectos persistentes del agente de desactivación también pueden suprimir y disminuir la reactivación del catalizador de Ziegler-Natta, lo cual de otra forma produciría geles. Por este motivo, los inventores contemplan continuar alimentando un nivel
20 bajo del agente o agentes de desactivación continuamente o durante un periodo de tiempo después de comenzar con el catalizador a base de cromo, y esta alimentación podría continuar para varios cambios de lecho. Como caso puntual, es práctica común emplear el uso de la adición de oxígeno continuamente a bajos niveles durante la polimerización en fase gaseosa de los sistemas de catalizador a base de cromo para efectuar cambios en el peso molecular del
25 polímero e incorporar el co-monómero. Esto puede tener un efecto de mejora de la operabilidad del reactor, y en el caso del oxígeno, la adición típicamente se comienza durante un tiempo breve, por ejemplo en un plazo de 10 minutos a 5 horas, después de iniciar el catalizador a base de cromo, ya que la velocidad de la producción de resina aumenta. Como alternativa,, la alimentación de oxígeno puede comenzarse antes de iniciar o de forma simultánea al catalizador a
30 base de cromo. Los otros agentes de desactivación, entre los que se incluyen dióxido de carbono, agua, aire, amoníaco y ácido oleico, también pueden emplearse para uso continuo con el catalizador a base de cromo postransición de forma similar a la del oxígeno. Pueden usarse solos o en conjunto con combinaciones, tales como adición de agua y oxígeno juntos durante la polimerización con el catalizador de óxido de cromo o el catalizador del éster cromado, con
35 agua en el intervalo de 10 a 10.000 ppbv y oxígeno en el intervalo de 10 a 400 ppbv. Los

niveles de adición de oxígeno para la operación continua del catalizador de cromo están en el intervalo de 10 a 1.000 ppbv en el gas del ciclo (sobre la base del volumen total de gas en el reactor) o sobre una base de alimentación de etileno, mas típicamente en el intervalo de 10 a 400 ppbv.

5 En una forma de realización para evitar o minimizar la purga para eliminar el agente de desactivación del sistema de polimerización antes de comenzar con el segundo catalizador, la cantidad de agente de desactivación se añade al reactor a una concentración que justo desactiva el catalizador de Ziegler-Natta restante, tal que la cantidad de exceso de agente de desactivación sea menor que 10% de la requerida para efectuar la terminación de la polimerización del
10 catalizador de Ziegler-Natta, o menor que 5% o menor que 1%, lo cual permite que el catalizador a base de cromo inicie la polimerización con relativa facilidad entendiendo que el propio catalizador puede, en algunos casos, secuestrar el agente de desactivación restante a través de reacción. En la práctica de la invención, la tasa de polimerización de Ziegler-Natta residual puede controlarse mediante la temperatura, la alimentación de etileno, el equilibrio térmico u
15 otros procedimientos y el agente de desactivación se añade en alícuotas pequeñas repetidas o continuamente hasta que la reacción de polimerización se termine. En otra forma de realización más, el agente de desactivación es más efectivo para el catalizador de Ziegler-Natta tal que la concentración requerida para terminar la reactividad del primer catalizador tenga poco o mucho efecto reducido en el catalizador a base de cromo de modo que se necesita poca o ninguna purga
20 para eliminar el agente de desactivación. Muchos de los catalizadores a base de cromo son relativamente insensibles a la desactivación y la pérdida de productividad por dióxido de carbono, que es un ejemplo de tal agente.

La cantidad de agente de desactivación añadido al gas de ciclo es suficiente para disminuir la productividad del catalizador de Ziegler-Natta en al menos un 10% y no necesita
25 resultar en una pérdida de productividad total para lograr el beneficio de formas de realización de esta invención. Cuando se usa monóxido de carbono, la concentración en el gas de ciclo puede variar de 0,02 a 10 ppmv, o de 0,1 a 8 ppmv o de 0,4 a 5 ppmv. Las concentraciones aproximadas para los agentes de desactivación dióxido de carbono, agua, oxígeno, aire y amoniaco pueden variar de 0,02 a 40 ppmv, de 0,02 a 10 ppmv, de 0,01 a 5 ppmv, de 0,1 a 100
30 ppmv y de 0,02 a 40 ppmv respectivamente. Estas concentraciones se basan en la cantidad de agente añadido al reactor con relación a la cantidad de gas en el sistema de reacción y no se miden en el gas de ciclo, ya que estos agentes exhiben reactividad con el co-catalizador. Incluso después de que el co-catalizador se adsorba por el material de adsorción del co-catalizador, el co-catalizador puede reaccionar con el agente de desactivación tal que solamente una porción del
35 agente de desactivación permanezca en el gas de ciclo. Los agentes de desactivación pueden

añadirse todos a la vez, de forma escalonada o de manera uniforme durante un periodo de tiempo. En otra forma de realización, el agente de desactivación se añade conforme se interrumpen las alimentaciones de catalizador de Ziegler-Natta y co-catalizador. En otra forma de realización, el agente de desactivación se añade conforme se interrumpe la alimentación de catalizador y la adición de co-catalizador continua durante un tiempo variable de 1 minuto a 5 horas, a una velocidad igual o menor. En otra forma de realización, la alimentación de catalizador de Ziegler-Natta se detiene, y la adición de co-catalizador continua a una velocidad igual o reducida o gradualmente reducida durante un tiempo variable de 1 minuto a 5 horas, durante o después del cual el agente de desactivación se añade en alícuotas pequeñas o a una velocidad baja que gradualmente ocasiona la terminación de la reacción de polimerización, conforme se añade durante un periodo de tiempo variable de 1 minuto a 5 horas o en una cantidad suficiente para desactivar el catalizador todo de golpe.

El agente coadyuvante de transición puede exhibir propiedades anti-estáticas. En la materia se conocen compuestos que exhiben tales propiedades y pueden aplicarse a procedimientos de polimerización y usarse en conjunto con los elementos de la invención. Tales agentes coadyuvantes de transición pueden adsorberse en la sílice usada para secuestrar el co-catalizador o alimentarse como aditivo al reactor en una etapa conveniente de la transición para reducir la tensión estática del reactor o para reducir el ensuciamiento y la adhesión de resina a las paredes del reactor o a otros puntos en el sistema. Ejemplos no limitativos de ubicaciones de ensuciamiento posibles en un reactor de lecho fluidizado incluyen la placa de distribuidor, el enfriador del gas de ciclo, las vías de gas del ciclo, la cabeza inferior por debajo de la placa, incluido el sistema de distribuciones de gas, y la sección expandida por encima del lecho fluido, ya sea un lado inclinado, el lado recto o la bóveda superior. Tales agentes coadyuvantes de transición pueden añadirse continuamente o en una sola o múltiples alícuotas, y su uso puede ser en forma de combinaciones con otros agentes coadyuvantes de transición y pueden continuar funcionando en el catalizador a base de cromo. Una lista no limitante de tales compuestos se tabula en la presente memoria, en la cual R es un radical hidrocarburo saturado o insaturado que tiene de 12 a 22 átomos de carbono, M es un metal alcalino o alcalino-térreo, m y n son un número de 1 a 10, y X representa un átomo de halógeno.

(1) Jabón de ácido graso superior (RCOOM).

(2) Sales de esteres de ácido sulfúrico de alcoholes mayores representados por la fórmula general ROSO_3M .

(3) Sales de ésteres de ácido sulfúrico de alcoholes secundarios mayores representados por la fórmula general



en la que R y R' pueden ser iguales o diferentes.

(4) Sales de metal alcalino o alcalino-térreo de los productos de reacción de aceite de ricino, aceite de oliva, aceite de cacahuete o aceite de semilla de algodón y ácido sulfúrico,

5 (5) Sales de metal alcalino o alcalino-térreo de ésteres de alcoholes polihídricos con ácidos grasos mayores y ácido sulfúrico.

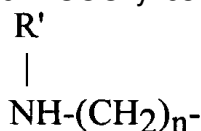
(6) Sales de esteres de ácido sulfúrico de alquilamidas de ácido graso mayor representados por la fórmula general $\text{RCONH}-(\text{CH}_2)_n\text{-OSO}_3\text{M}$.

(7) $\text{R}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{-OSO}_3\text{M}$.

10 (8) Sales de ácidos sulfónicos de (alquilo mayor), RSO_3M .

(9) Sales de ácidos alquilarilsulfónicos.

(10) Productos de condensación de R-COCl y los compuestos



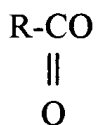
SO_3M ,

15 (11) Productos de condensación de R-COCl y los compuestos $\text{HO}-(\text{CH}_2)_n\text{-SO}_3\text{M}$,

(12) Sales de metal alcalino o alcalino-térreo de ácidos dialquilsulfosuccinicos,

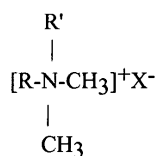
(13) Sales de metal alcalino o alcalino-térreo de ésteres parciales de alcoholes mayores con ácido fosfórico,

(14) Sales de aminas primarias, $[\text{R-NH}_3]^+\text{A}^-$, donde A es cloro, bromo u otros átomos
20 de halógeno, o



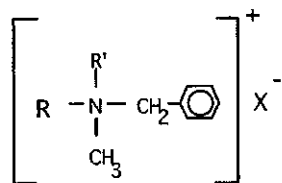
(15) Sales de amonio cuaternario,

25

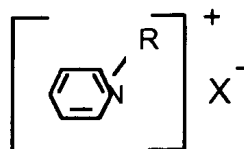


(16)

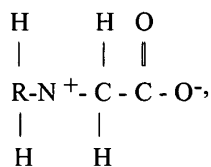
18



(17)

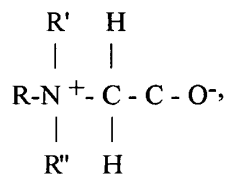


(18) Compuestos de tipo alquilglicina,



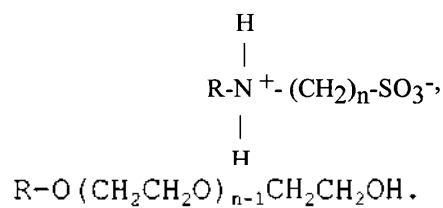
5

(19) Compuestos,



(20) Compuestos del tipo imidazolina,

(21) Compuestos del tipo ácido alquilaminasulfónico,



10

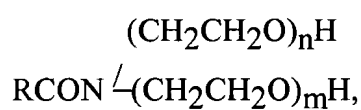
(22) Polioxietileno alquil éteres,

(23) Productos de adición de alquilfenoles y óxido de etileno polimerizado,

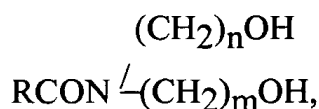
15

(24) Ésteres de polietilenglicoles con ácidos grasos mayores,

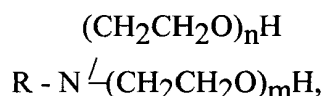
(25) Compuestos,



(26) Compuestos,



(27) Polioxietilenoalquilaminas,



5

(28) Alquilmercaptano éteres, $\text{R-S-(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_n\text{H}$,

(29) Esteres de ácido graso mayor de glicerol,

(30) Esteres de ácido graso mayor de sorbitano,

10

(31) Agentes anti-estática comerciales para aceite de combustible petroquímico, tal como Stadis 450® suministrado por DuPont,

(32) Producto de reacción de poli(laurato de etilenoimina), ácido fítico, y sal sódica de sulfosuccinato de dioctilo,

15

(33) Una polisulfona y (A) un compuesto de amonio cuaternario o (B) una poliamina polimérica. El compuesto de amonio cuaternario es un haluro o nitrito de tetraalquilamonio donde al menos uno de los grupos alquilo es un radical de hidrocarburo derivado de aceite de trementina, de sebo, aceite de soja, aceite de coco o aceite de semilla de algodón. La poliamina polimérica es el producto derivado de calentar una monoamina primaria alifática o una diamina de hidrocarbilo alquilo N-alifático con epiclorohidrina.

20

(34) Alcohol, que es un alcohol mono- o polihídrico que tiene 2-5 átomos de carbono

(35) Polioxietileno alquil éter sulfonato, polioxietileno alquilfenil éter sulfonato y sus sales, (b) polioxietilenoalquil éter fosfato y sus sales y esterres y (c) polialquil (met) acrilatos,

25

(36) KEROSTAT CE 5009® (BASF) que consta de una mezcla de oleoil antranilato de cromo, mediantes de calcio [sic] y di-terc-butilfenol,

(37) Agentes anti-estática revisados por G. Balbach en "Kunststoffe" 67. (1977) y discutidos en la patente europea nº Al 0.107.127.

30

(38) Una sal de cromo de ácido alquil-salicílico C14-C18, una sal de cromo de ácido estearilantranílico, una sal de calcio de dioctil o dodecil sulfosuccinato, una sal de calcio de ácido mediano (RTM) o una mezcla. Como un ejemplo, ASA 3® (RTM: mezcla de alquilsalicilato de cromo y dialquil sulfosuccinato de calcio).

Tales agentes coadyuvantes de transición que exhiben propiedades anti-estática pueden añadirse directamente al reactor en algún punto durante la transición en forma de alícuotas sencillas o de modo continuo. Tales agentes coadyuvantes de transición pueden adicionalmente colocarse en el agente de adsorción de co-catalizador y de este modo serán transportados al sistema de polimerización.

El agente de adsorción de co-catalizador también se puede tratar con un compuesto de tipo co-catalizador en una cantidad efectiva que aun proporcione sitios activos en el material adsorbente para despojar de manera efectiva cualquier compuesto residual en el sistema de polimerización capaz de ocasionar polimerización adicional con el catalizador de Ziegler-Natta o inhibir la polimerización del catalizador a base de cromo. El compuesto de tipo co-catalizador puede también ayudar a reducir la acumulación de electricidad estática que puede ocurrir cuando el agente de adsorción se introduce dentro del reactor. En una forma de realización, el compuesto de tipo co-catalizador comprende un compuesto organometálico representado por la fórmula: BR_3 o $AlR_{(3-a)}X_a$, donde R es un hidrito, alquilo de cadena ramificada o recta, cicloalquilo, heterocicloalquilo, radical arilo que tiene de 1 a 30 átomos de carbono, X es un halógeno y a es 0, 1 ó 2. Otros ejemplos no limitativos de compuestos organometálicos son compuestos de alquilo donde B es uno de entre cinc, magnesio o litio. El compuesto de tipo co-catalizador puede ser igual o diferente al del co-catalizador Ziegler-Natta. En otra forma de realización, el compuesto de tipo co-catalizador comprende trietilaluminio. La concentración del agente de compuesto tipo co-catalizador pre-adsorbido en el material de adsorción de co-catalizador está en el intervalo de 0,1 a 20% en peso, o en el intervalo de 1 a 15% en peso o en el intervalo de 3 a 8% en peso, sobre la base del peso total de CAA y del compuesto tipo co-catalizador. El agente de adsorción de co-catalizador con co-catalizador pre-adsorbido puede además incluir la pre-adsorción del agente coadyuvante de transición.

En la práctica de la invención, la concentración de co-catalizador en el reactor o la tasa de alimentación del co-catalizador en el reactor puede disminuirse, mantenerse constante o incrementarse antes de apagar el catalizador y comenzar la transición. En otra forma de realización, la concentración del co-catalizador se disminuye hasta un nivel para mantener productividad del catalizador aceptable hasta 24 horas antes de comenzar la transición, para reducir la cantidad de co-catalizador que tiene que secuestrarse para efectuar la transición. La concentración del co-catalizador inferior está típicamente en el intervalo de 50 a 300 ppmw sobre una base de resina, o de 100 a 250 ppmw sobre una base de resina. Esto corresponde a una relación molar de aproximadamente 20 a 40 entre el metal activo en el co-catalizador, frecuentemente aluminio, y el metal activo en el catalizador, frecuentemente titanio, y la relación exacta además depende de la productividad del catalizador y la concentración del titanio en la

resina.

La alimentación de co-catalizador al reactor puede cesar antes de detener la alimentación de catalizador para reducir adicionalmente la concentración de co-catalizador en la resina, típicamente de 10 minutos a 6 horas antes de detener el catalizador, o de 1 a 2 horas, lo que puede ayudar a las transiciones mediante la disminución de la cantidad de co-catalizador que debe secuestrarse del sistema de polimerización. Como alternativa, es posible mantener la alimentación de co-catalizador hasta que se detenga la alimentación del catalizador. También se ha observado que mantener la alimentación de co-catalizador después de que se ha interrumpido el catalizador puede tener el efecto beneficioso de impedir cambios perjudiciales en la medición de la tensión estática del reactor y los termopares de piel de pared de reactor. La alimentación de co-catalizador puede mantenerse durante 10 minutos hasta 10 horas, y, más típicamente, durante de 1 a 3 horas. Mas aún, la tasa de alimentación de co-catalizador puede reducirse de forma escalonada en el tiempo y, en último término, se cesa, antes, de forma simultánea o después de terminar la alimentación de catalizador con el beneficio de evitar efectos perjudiciales en el reactor.

En la práctica de formas de realización de la invención, puede dejarse que la reacción de polimerización a partir del primer catalizador disminuir después de que su alimentación se interrumpa, debido a la cinética de deterioro del catalizador y la eliminación de la resina y el catalizador del reactor a través del sistema de descarga de resina conforme se produce polímero. Típicamente, esto se deja proceder de cero horas a 10 horas, o de cero horas a 5 horas después de detener la alimentación de catalizador antes de proceder con las siguientes etapas del procedimiento de transición. En una forma de realización que minimiza el tiempo de transición, la transición procede sin tiempo permitido para que la reacción de polimerización disminuya. Típicamente, la tasa de producción de resina se deja disminuir a de 99% a 1% de la tasa inicial, o de 10 a 70% de la tasa inicial. Mas aún, la alimentación de catalizador no necesita cerrarse toda de una vez, sino que puede reducirse de forma escalonada con el posible beneficio de no alterar la tensión estática del reactor y la operabilidad del sistema de reacción. Esto se puede lograr durante un periodo de 10 minutos a 10 horas, o de 10 minutos a 3 horas, y puede lograrse siguiendo un programa predeterminado de disminuciones o en respuesta a cambios o a la falta de cambios en la sonda de la tensión estática del reactor o de los termopares de piel de pared de reactor o indicadores de fluidización tales como tomas de presión.

En el procedimiento de practicar la invención con un reactor de polimerización de lecho fluido en fase de gas inicialmente operando en modo de condensación, en el que una porción del gas de ciclo se condensa y entra en el lecho fluido como un líquido, el sistema de reacción puede pasar de condensar en modo de operación seco en el que esencialmente todo del gas de

ciclo entra en el lecho fluido como un gas sin liquido presente debido a la disminución en la tasa de producción de resina y la disminución de los requisitos de enfriamiento mediante la reacción de polimerización. En una forma de realización, el reactor, si está operando en modo seco, realiza la transición hacia un modo de condensación durante al menos 1 hora antes de comenzar la transición. El cambio de modo de condensación a modo seco conforme la tasa de producción de la resina disminuye durante la transición puede lograrse mediante cambios en la velocidad de gas de ciclo, que controla la cantidad de gas que circula a través del reactor, para ajustar de manera instantánea la temperatura del gas de ciclo que entra en el lecho fluido para pasar rápidamente de modo de condensación a modo seco. Como alternativa, el reactor puede mantenerse en modo de condensación a través de la transición mediante condensación de una porción del gas de ciclo, separación de una corriente líquida de la corriente de gas en circulación, calentamiento de la corriente de gas e introducción del líquido y el gas por separado dentro del lecho fluido. La transición puede, por supuesto, efectuarse en modo seco. La operación de condensación puede continuar después de la transición tras la introducción del nuevo catalizador, que puede ayudarse con la introducción de un Agente de Condensación Inducida tal como, por ejemplo, hexano o isopentano, en el reactor, con los beneficios posibles de disipación incrementada de la electricidad estática así como incremento de las tasas de producción de polímero.

Formas de realización de la presente invención contemplan varias formas de realización del procedimiento reivindicado, que son no limitativas. El procedimiento de polimerización puede ser un procedimiento de polimerización en fase gaseosa continuo conducido en un reactor de lecho fluidizado.

Todos los catalizadores de polimerización, incluidos los catalizadores de metal de transición de tipo convencional y los catalizadores a base de cromo, son adecuados para usar en los procedimientos de la presente invención. La siguiente es una discusión no limitativa de los varios catalizadores de polimerización útiles en la invención.

Catalizadores de metal de transición de tipo convencional

Los catalizadores de metales de transición de tipo convencional son los catalizadores de Ziegler-Natta tradicionales que son bien conocidos en la materia. Ejemplos de catalizadores de metales de transición de tipo convencional se tratan en las patentes de EE.UU. 4.115.639, 4.077.904. 4.482.687. 4.564.605. 4.721.763. 4.879.359 y 4.960.741, las divulgaciones de las cuales se incorporan en la presente por completo por referencia. Los compuestos de catalizadores de metales de transición de tipo convencional que se pueden usar en la presente invención incluyen compuestos de metal de transición de los Grupos 3 a 17, o 4 a 12, o 4 a 6 de la

Tabla Periódica de los Elementos.

Estos catalizadores de metales de transición de tipo convencional pueden representarse por la fórmula: MR_x , donde M es un metal de los Grupos 3 a 17, o de los Grupos 4 a 6, o del Grupo 4, o titanio; R es un halógeno o un grupo hidrocarbilo; y x es la valencia del metal M. Ejemplos no limitativos de R incluyen alcoxi, fenoxi, bromuro, cloruro y fluoruro. Ejemplos no limitativos de catalizadores de metal de transición de tipo convencional donde M es titanio incluyendo $TiCl_4$, $TiBr_4$, $Ti(OC_2H_5)_4$, $Ti(OC_2H_5)_3Cl$, $Ti(OC_4H_9)_3Cl$, $Ti(OC_3H_7)_2Cl_2$, $Ti(OC_2H_5)_2Br_2$, $TiCl_3-I/3AlCl_3$ y $Ti(OC_{12}H_{25})Cl_3$.

Compuestos catalizador de metales de transición de tipo convencional a base de complejos donantes de electrones de magnesio/titanio que son útiles en la invención se describen en, por ejemplo, las patentes de EE.UU. 4.302.565 y 4.302.566, las divulgaciones de las cuales se incorporan por completo en la presente por referencia. Catalizadores derivados de magnesio, cloruro de titanio y tetrahidrofurano también se contemplan, y son bien conocidos para los técnicos en la materia. Un ejemplo no limitativo del procedimiento general de preparación de tal un catalizador incluye el siguiente: disolver $TiCl_4$ en THF, reducir el compuesto a $TiCl_3$ usando Mg, añadir $MgCl_2$, y eliminar el disolvente. Los catalizadores pueden someterse a preactivación parcial antes de la polimerización usando uno o una mezcla de compuestos organometálicos, según se describe en la patente de EE.UU. 6.187.866, ejemplos de los cuales incluyen la adición secuencial de cloruro de dietilaluminio (DEAC) y tri-n-hexil aluminio (TnHAL).

La solicitud de patente británica 2.105.355 y la patente de EE.UU. 5.317.036, las divulgaciones de las cuales se incorporan en la presente por referencia, describen varios compuestos catalizadores de vanadio de tipo convencional. Ejemplos no limitativos de compuestos catalizadores de vanadio de tipo convencional incluyen trihaluro de vanadilo, alcoxi haluros y alcóxidos tales como $VOCl_3$, $VOCl_2(OBu)$ donde "Bu" significa "butilo" y $VO(OC_2H_5)_3$; tetrahaluro de vanadio y alcoxi haluros de vanadio tales como VCl_4 y $VCl_3(OBu)$; acetil acetatos y cloroacetil acetatos de vanadio y vanadilo tales como $V(AcAc)_3$ y $VOCl_2(AcAc)$ donde (AcAc) es un acetil acetato. Compuestos catalizadores de vanadio de tipo convencional incluyen $VOCl_3$, VCl_4 y $VOCl_2-OR$, donde R es un radical hidrocarburo, o donde R es un radical hidrocarburo alifático o aromático C_1 a C_{10} tal como acetil acetatos de etilo, fenilo, isopropilo, butilo, propilo, n-butilo, iso-butilo, terc-butilo, hexilo, ciclohexilo, naftilo y vanadio.

Aún otros compuestos de catalizador de metales de transición de tipo convencional y sistemas de catalizador adecuados para uso en la presente invención se divulgan en las patentes de EE.UU. 4.124.532. 4.302.565. 4.302.566. 4.376.062. 4.379.758. 5.066.737. 5.763.723. 5.849.655. 5.852.144. 5.854.164 y 5.689.585 y las publicaciones EP-A2 0 416 815 y EP-A1 0 420 436, las divulgaciones de las cuales se incorporan por completo en la presente por

referencia.

Otros catalizadores pueden incluir catalizadores catiónicos tales como AlCl_3 , y otros catalizadores de cobalto, hierro, níquel y paladio bien conocidos en la materia. Ver, por ejemplo, la patente de EE.UU.3.487.112. 4.472.559. 4.182.814 y 4.689.437, las divulgaciones de las cuales se incorporan por completo en la presente por referencia.

Para mas detalles en catalizadores de Ziegler-Natta, ver por ejemplo las patentes de EE.UU. 3.687.920. 4.086.408. 4.376.191. 5.019.633.4.482.687. 4.101.445. 4.560.671. 4.719.193. 4.755.495. 5.070.055, las divulgaciones de las cuales se incorporan en la presente por referencia.

Típicamente, estos compuestos de catalizador de metales de transición de tipo convencional se activan con uno o más de los co-catalizadores de tipo convencional descritos mas adelante.

Co-catalizadores de tipo convencional

Compuestos co-catalizadores de tipo convencional para los compuestos de catalizador de metales de transición de tipo convencional se pueden representar por la fórmula $\text{M}^3\text{M}^4_v\text{X}^2_c\text{R}^3_{b-c}$, donde M^3 es un metal del Grupo 1 a 3 y 12 a 13 de la Tabla Periódica de Elementos; M^4 es un metal del Grupo 1 de la Tabla Periódica de Elementos; v es un número de 0 a 1; cada X^2 es cualquier halógeno; c es un número de 0 a 3; cada R^3 es un radical de hidrocarburo monovalente o hidrógeno; b es un número de 1 a 4; y donde b menos c es al menos 1. Otros compuestos de co-catalizador organometálico de tipo convencional para los catalizadores de metal de transición de tipo convencional tienen la fórmula M^3R^3_k , donde M^3 es un metal de los Grupos IA, IIA, IIB o IIIA, tal como litio, sodio, berilio, bario, boro, aluminio, cinc, cadmio, y galio; k equivale a 1, 2 o 3 dependiendo de la valencia de M^3 la cual valencia a su vez normalmente depende del Grupo particular al cual pertenece M^3 ; y cada R^3 puede ser cualquier radical monovalente que incluye radicales de hidrocarburo y radicales de hidrocarburo que contienen un elemento de los Grupos 13 a 16 como flúor, aluminio u oxígeno o una combinación de los mismos.

Ejemplos no limitativos de compuestos de co-catalizador organometálico de tipo convencional útiles con los compuestos de catalizador de tipo convencional descritos anteriormente incluyen metil litio, butil litio, dihexil mercurio, butil magnesio, dietil cadmio, bencil potasio, dietil cinc, tri-n-butil aluminio, diisobutil etil boro, dietil cadmio, di-n-butil zinc y tri-n-amil boro, y, en particular, los alquil aluminios, tales como tri-hexil aluminio, trietil aluminio, trimetil aluminio, y tri-isobutil aluminio. Otros compuestos co-catalizadores de tipo convencional incluyen mono-organohaluros e hidruros de metales del Grupo 2, y mono- y di-organohaluros e hidruros de metales de los Grupos 3 y 13. Ejemplos no limitativos de tales compuestos de co-catalizador de

tipo convencional incluyen bromuro de diisobutil aluminio, dicloruro de isobutil boro, cloruro de metil magnesio, cloruro de etil berilio, bromuro de etil calcio, hidruro de di-isobutil aluminio, hidruro de metil cadmio, hidruro de dietil boro, hidruro de hexil berilio, hidruro de dipropil boro, hidruro de octil magnesio, hidruro de butil zinc, hidruro de di-cloro-boro, hidruro de di-bromo-

5 aluminio e hidruro de bromo-cadmio. Compuestos de co-catalizador organometálico de tipo convencional son conocidos por los técnicos en la materia y una discusión mas completa de estos compuestos puede encontrarse en las patentes de EE.UU. 3.221.002 y 5.093.415, las divulgaciones de las cuales se incorporan por completo en la presente por referencia.

Catalizadores a base de Cromo

10 Catalizadores a base de cromo adecuados para uso en la presente invención incluyen CrO_3 , cromoceno, cromato de sililo, y cloruro de cromilo (CrO_2Cl_2). Ejemplos no limitativos se divulgan en las patentes de EE.UU. 3.709.853. 3.709.854. 3.321.550. 3.242.090. y 4.077.904, las divulgaciones de las cuales se incorporan por completo en la presente por referencia. Otros ejemplos no limitativos se discuten en las patentes de EE.UU. 4.152.502. 4.115.639. 4.412.687.

15 4.564.605. 4.879.359 y 4.960.741, las divulgaciones de las cuales se incorporan por completo en la presente por referencia. Sistemas de catalizador a base de cromo pueden comprender un metal adicional de modo que el material portador (p. ej., sílice) para el catalizador a base de cromo esté co-impregnado con, por ejemplo, un compuesto de titanio, tal como tetra-isopropóxido de titanio.

EJEMPLOS

Ejemplo 1: Transición desde el catalizador de Ziegler-Natta al catalizador de óxido de cromo con monóxido de carbono

El reactor de polimerización de lecho fluido en fase gaseosa estaba produciendo un copolimero de etileno-buteno de 1 MI, 0,918 g/cc de densidad, a una temperatura de reacción

25 de 88°C, 0,76 MPa de presión parcial de etileno, relaciones molares de gas H_2/C_2 de 0,10 y C_4/C_2 de 0,32, y una tasa de producción mayor que 13.608 kg/h usando una suspensión espesa del catalizador a base de titanio de Ziegler-Natta liofilizado con un co-catalizador de trietil aluminio (TEAL) co-alimentado al reactor a una relación molar de Al/Ti de 55 a 1. Doce horas antes de detener el catalizador de Ziegler-Natta, la alimentación del co-catalizador TEAL se redujo a una

30 relación molar objetivo de Al/Ti de 40:1. Las condiciones de reacción se mantuvieron, excepto que el procedimiento de incrementar la relación molar de gas H_2/C_2 comenzó con el intento de alcanzar 0,30 al final del procedimiento de transición. Una hora después de detener la alimentación de catalizador, el co-catalizador de TEAL co-alimentado también se detuvo, mientras que se mantuvieron las condiciones de polimerización Ziegler-Natta de temperatura, presión y

35 composiciones de gas, excepto por la relación molar de gas H_2/C_2 , la cual estaba en el

procedimiento de incrementar a 0,30. Monóxido de carbono se añadió gas de ciclo de reactor a una concentración de 0,5 ppmv tres horas después de detener la alimentación de TEAL, y la reacción de polimerización cesó. La adición de sílice Grace Davison 955 deshidratada en nitrógeno a 200°C se inició después de introducir monóxido de carbono y se añadió de forma semicontinua durante dos horas hasta alcanzar una concentración de 1.000 ppmw en el reactor en una base de resina. La velocidad superficial del gas se redujo a 0,6 m/s (1,96 ft/s) antes de la adición de sílice. La circulación de sílice continuó durante 2 horas adicionales, tiempo durante el cual la relación molar de gas C₄/C₂ se redujo a 0,07, el incremento de la relación molar de gas H₂/C₂ continuó y alcanzó 0,30 y la temperatura del lecho del reactor se incrementó a 90°C. Se realizó una ventilación del reactor durante el periodo de circulación de sílice de dos horas para eliminar el monóxido de carbono del sistema de reactor. La adición de un catalizador de óxido de cromo tratado con titanato de tetraisopropilo y activado a 825°C comenzó después del periodo de circulación de dos horas a 75% de la tasa de adición de catalizador final esperada. La reacción de polimerización se observó en los 15 minutos posteriores al comienzo de la alimentación del catalizador de óxido de cromo y la tasa de alimentación de catalizador aumentó en el tiempo hasta lograr la tasa de producción de resina objetivo. Se introdujo oxígeno en el gas de ciclo de reactor a una tasa de 100 ppbv en una base de alimentación de etileno después de producir 1.814,4 kg del producto, y después de hacer alrededor de dos producciones de lecho de resina. A continuación, la relación molar de gas H₂/C₂ disminuyó uniformemente de 0,3 a 0,030 y la presión parcial de etileno se incrementó de 0,76 MPa a 1,4 MPa. El reactor funcionó bien en el catalizador de óxido de cromo sin desviaciones de los termopares de piel de pared de reactor y sin formación de láminas o aglomeraciones de polímero.

Contraejemplo 2: Transición del catalizador de Ziegler-Natta al catalizador de óxido de cromo sin monóxido de carbono

El reactor de polimerización de lecho fluido en fase gaseosa estaba produciendo un copolímero de etileno-buteno de 1 MI, 0,918 g/cc de densidad, a una temperatura de reacción de 88°C, 0,76 MPa de presión parcial de etileno, relaciones molares de gas H₂/C₂ de 0,10 y C₄/C₂ de 0,32, y una tasa de producción mayor de 30,000 lb/hr usando una suspensión espesa del catalizador a base de titanio de Ziegler-Natta liofilizado con un cocatalizador de trietil aluminio (TEAL) co-alimentado en el reactor a una relación molar de Al/Ti de 55 a 1. Doce horas antes de detener al catalizador de Ziegler-Natta, la alimentación de co-catalizador TEAL se redujo a una relación molar de Al/Ti objetivo de 40:1. Las condiciones de reacción se mantuvieron excepto que el procedimiento de incrementar la relación molar de gas H₂/C₂ comenzó con el intento de alcanzar 0,30 al final del procedimiento de transición. Una hora después de detener la

alimentación de catalizador, el co-catalizador de TEAL co-alimentado también se detuvo, mientras que se mantuvieron las condiciones de polimerización Ziegler-Natta de temperatura, presión y composiciones de gas, excepto por la relación molar de gas H_2/C_2 , la cual estaba en el procedimiento de incrementar a 0,30. La adición de sílice Grace Davison 955 deshidratada en nitrógeno a 200°C se inició después de que la tasa de producción de resina disminuyera al 10% de su valor original, y se añadió de forma semicontinua durante dos horas para alcanzar una concentración de 1.000 ppmw en el reactor en una base de resina. Desviaciones negativas en la medición de la tensión estática del reactor de neutro y una ampliación de la banda estática acompañaron a la adición de la sílice al reactor, así como bandas frías de baja temperatura transitorias se registraron por los termopares de piel de pared de reactor dentro del lecho fluido. La velocidad superficial del gas se redujo a 0,6 m/s (1.96 ft/s) antes de la adición de sílice. La circulación de la sílice continuó durante 2 horas adicionales, tiempo durante el cual la relación molar de gas C_4/C_2 se redujo a 0,07, el incremento de la relación molar de gas H_2/C_2 continuó y alcanzó 0,30 y la temperatura de lecho del reactor se incrementó a 90°C. La adición de un catalizador de óxido de cromo tratado con titanato de tetraisopropilo y activado en aire a 825°C comenzó después del periodo de circulación de dos horas a 75% de la tasa final esperada. La reacción de polimerización se observó en los 15 minutos posteriores al inicio de la alimentación de catalizador de óxido de cromo y la tasa de alimentación de catalizador se incrementó en el tiempo para lograr la tasa de producción de resina objetivo. Se introdujo oxígeno en el gas de ciclo de reactor a una tasa de 100 ppbv en una base de alimentación de etileno después de producir 1.814,4 kg de producto, y después de hacer alrededor de dos producciones de lecho de resina. A continuación, la relación molar de gas H_2/C_2 disminuyó de 0,3 a 0,030 y la presión parcial de etileno se incrementó de 0,79 a 1,4 MPa. La medición de la tensión estática continuó con una banda mas amplia de lo normal alrededor de cero voltios con desviaciones negativas transitorias y los termopares de piel de pared de reactor continuaron registrando niveles más bajos de lo normal. Dentro de la primera producción de resina de lecho del reactor, las desviaciones positivas de los termopares de piel de pared de reactor sobre la temperatura de lecho promedio indicaron la formación de aglomeraciones de polímero a lo largo de la pared del reactor, y poco tiempo después, las aglomeraciones, normalmente denominadas láminas, se detectaron en el polímero descargado del reactor. La alimentación de catalizador se detuvo, la transición se abortó, el reactor se paró y el lecho de resina se removió del reactor para limpiar las láminas del sistema.

Ejemplos de referencia 3 a 9

Polimerizaciones en suspensión espesa a escala laboratorio se realizaron usando un catalizador a base de éster cromado en un soporte de sílice dimensionado deshidratado, para

investigar los efectos de la polimerización de AS-990. Las polimerizaciones se realizaron de forma discontinua en 600 ml de isobutano a 95°C con 10 ml de hexeno y 500 cc estándar de hidrógeno con una presión total de 460 psig comprendiendo principalmente etileno. Los resultados se resumen en la Tabla 1 que se expone más adelante y demuestran que el efecto de desactivación de AS-990 se mejora por la reacción previa del AS-990 con cantidad casi estequiométrica de alquilaluminio. El AS-990 y el alquilaluminio se introdujeron sobre una base de equivalencia molar con base en el cromo presente con el catalizador. El AS-990 se añadió directamente al recipiente de polimerización y no se mezcló previamente con el catalizador. El alquilaluminio y AS-990 se pre-mezclaron en el recipiente de polimerización en los ejemplos 7 y 8 antes de la introducción del catalizador. En el ejemplo 9, el alquilaluminio y el AS-990 se mezclaron primero en una relación molar 1:1 en el recipiente de polimerización, antes de añadir 0,5 equivalentes adicionales de AS-990 antes de introducir el catalizador.

Tabla 1

Prueba	Catalizador	Rendimiento (g)	índice de Flujo	gPE/gcat-1 hr act.	Densidad aparente g/cm ³	Densidad g/cm ³
Equivalentes con base en Cr en el catalizador.						
3	Catalizador de Cromo, Lote Estándar	188	86,0	551	0,48	0,9581
4	Catalizador de Cromo + 0.5 AS 990	181	90,3	369	0,42	0,9598
5	Catalizador de Cromo + 1.0 AS 990	0	n/d	n/d	n/d	n/d
6	Catalizador de Cromo Estándar	167	80,2	478	0,47	0,9578
7	Catalizador de Cromo + (1 TEAL + 1 AS 990)	176	59,0	458	0,46	0,9599

8	Catalizador de Cromo + (1 TEAL + 1.5 AS 990)	9	n/d	24	n/a	n/a
9	Catalizador de Cromo + (1 TEAL/1 AS 990 +0.5 AS	183	52,7	266	0,41	0,9596

Ejemplos de referencia 10 a 13

Las polimerizaciones de suspensión espesa a escala laboratorio se realizaron usando un catalizador a base de éster cromado, para investigar los efectos de polimerización del ácido oleico. Las polimerizaciones se realizaron de forma discontinua en 600 ml de isobutano a 95 °C con 10 ml de hexeno y 500 cc estándar de hidrógeno con una presión total de 460 psi que comprenden principalmete etileno. Los resultados se resumen en la figura A para los experimentos enumerados en la presente: el ejemplo 10 fue la operación estándar con el catalizador a base de éster cromado; el ejemplo 10 fue el catalizador a base de éster cromado con la adición de 0,5:1 de ácido oleico a cromo en una base molar al reactor; el ejemplo 12 fue el catalizador con la adición de ácido oleico a cromo 1:1 sobre una base molar y también la adición de TEAL sobre una base molar 1:1 con relación al ácido oleico, con los compuestos añadidos al reactor; y el ejemplo 13 fue el catalizador con 1:1 de ácido oleico a cromo añadido en una base molar al reactor. Los resultados muestran poco efecto de ácido oleico en la productividad de catalizador hasta una relación de ácido oleico a cromo de 0.5:1, pero una pérdida sustancial en la productividad a una relación 1:1. Se demostró que la adición de TEAL restablecía la productividad de catalizador en presencia de suficiente ácido oleico para, de otra manera, dar lugar a la desactivación del catalizador. El uso de TEAL con ácido oleico mejoró la productividad a en mayor medida que el catalizador a base de éster cromado solo.

Ejemplos 14 a 16

Un reactor de polimerización de lecho fluidizado de 45 kg en fase gaseosa a escala piloto de 35,5 cm de diámetro nominal se usó para evaluar los efectos de varias sílices Davison Grace 955 tratadas en la medición de voltaje de estática del reactor y los termopares de piel de pared de reactor durante las primeras etapas de una transición de catalizador de Ziegler-Natta a catalizador a base de cromo. Los tratamientos con sílice fueron como sigue: sílice deshidratada a 200 °C en el ejemplo 14; sílice deshidratada a 600 °C en el ejemplo 15; y sílice deshidratada a 600 °C con tratamiento con trietilaluminio a una concentración de 5,8% en peso en el ejemplo 16 (TEAL sobre sílice, o TOS). Los resultados se presentan en la figura 9, en la que se muestra la primera etapa de tres transiciones simuladas de un catalizador de tipo Ziegler-Natta alimentado

seco usando las sílices tratadas. La respuesta de cada una se supervisó. Las transiciones enteras no se completaron. En su lugar, el sistema de polimerización retornó a la operación de Ziegler-Natta mediante continuación de la alimentación de TEAL y reinicio de la alimentación en seco del catalizador. El polímero producido por el catalizador de Ziegler-Natta tuvo un índice de fusión (12) de 1 dg/min y una densidad ASTM de $0,918 \text{ g/cm}^3$, y se produjo a una temperatura de lecho fluidizado de 85°C , una presión de reactor total de 350 psig, una presión parcial de etileno de 0,76 MPa, con hidrógeno usado para controlar el peso molecular del polímero a una relación molar de gas H_2/C_2 de 0,16 y hexeno para controlar la cristalinidad del polímero a una relación molar de gas C_6/C_2 de 0.13. El co-catalizador TEAL de trietilaluminio estuvo presente a una concentración de 170 ppmw en una base de resina en el reactor, la cual correspondió a una relación molar Al/Ti de 35 a 40 con relación al metal activo en el catalizador. Polímero se produjo a una tasa de 13,60 a 15,88 kg/h y se descargó de forma semicontinua del sistema de polimerización para mantener el peso objetivo del lecho fluidizado. La velocidad superficial del gas moviéndose a través del lecho fluido fue de 0,64008 m/s en todos los ejemplos excepto por el ejemplo 14, el cual comenzó a 0,5991 m/s y se incrementó a 0,64008 m/s mas adelante a través de la prueba como se nota en la figura 9. En estos ejemplos, el TEAL se apago previo a discontinuar la alimentación de catalizador al comienzo de cada prueba, pero TEAL podría haberse apagado simultáneamente con la detención de la alimentación de catalizador, o apagarse varios minutos a una hora o dos o mas después de detener el catalizador para evitar o mitigar la actividad de estática y de termopar de piel asociada con el apagado del co-catalizador previo a detener el catalizador. La alimentación de hexeno se detuvo en todos los casos cuando la tasa de reacción hubo disminuido por 70%, lo cual fue previo a la adición de sílice. Se permitió la disminución de la relación molar de gas C_6/C_2 con un objetivo inferior de 0,03 de C_6/C_2 , antes de regresarse al punto de arranque para reiniciar la polimerización de Ziegler-Natta. La relación molar de gas H_2/C_2 se mantuvo a 0,16, la presión parcial de etileno en 0,76 MPa, y la temperatura de lecho fluido en 85°C a través de las pruebas. Monóxido de carbono a 4 ppmv en el gas de ciclo se inyectó en el ejemplo 16 a 20 minutos después de la inyección de TOS para determinar su efecto si hubiera en las actividades de voltaje de estática y de termopar de piel de pared existentes. Pareció no haber cambio en ninguna, pero esto no necesariamente significa que no impidió o redujo actividad de termopar de piel o estática adicional.

En función de la ampliación relativa de la banda de tensión estática y la disminución de los termopares de piel de pared en la figura 9, la sílice 600°C evocó la mayor respuesta. La sílice 200°C evocó menos de una respuesta y TEAL sobre sílice 600°C en combinación con monóxido de carbono evocó la menor respuesta. En todos los casos la tensión estática y las

temperaturas bajas de los termopares de piel se controlaron mediante la adición de AS-990 en forma de una suspensión espesa al 10% en peso en aceite mineral Kaydol purificado, frecuentemente dentro de los primeros pocos minutos del inicio de su adición. La re-introducción de TEAL en el reactor ocasionó un incremento en la respuesta de la tensión estática y una supresión temporal de los termopares de piel seleccionados para los casos de sílice 200°C y 600°C, pero el caso de TEAL sobre sílice con monóxido de carbono estuvo relativamente libre de actividad de estática y de termopar de piel cuando el TEAL se reintrodujo.

Ejemplo 17

Un reactor en fase gaseosa de planta piloto similar al de los ejemplos 14 a 16 se usó para este estudio para examinar una transición de catalizador de Ziegler-Natta a base de titanio a un catalizador de cromo a base de éster cromado que usó monóxido de carbono, sílice deshidratada a 600°C y AS-990. El reactor inicialmente operó en condiciones de Ziegler-Natta usando un catalizador alimentado en seco que produce un copolímero de etileno-hexeno de 1 MI (12), 0,925 g/cm³ de densidad ASTM, a una temperatura de reacción de 85°C con un peso de lecho de 80 lb y una velocidad superficial de gas de 1,9 ft/s. El co-catalizador fue TEAL con una concentración en la resina de 170 ppmw. Alimentación de catalizador y cocatalizador se discontinuaron simultáneamente, y monóxido de carbono se introdujo dentro de tres minutos posteriores al sistema de reacción como una solución de 100 ppmv en gas nitrógeno bajo presión a una tasa de alimentación controlada de 0,6 kg por hora durante un periodo de 1 hora y 47 minutos hasta que la reacción alcanzó la desactivación completa según se pone de manifiesto por la diferencia en temperatura entre el gas de ciclo de entrada por debajo de la placa de distribuidor y la temperatura de la resina en el lecho. Diez minutos después introducciones introdujeron 57 gramos de sílice Davison Grace 955 activada a 600°C, lo cual se acompañó por un ligero ensanchamiento en la anchura de banda del voltaje de estática del reactor medido en el lecho y por ningún cambio o esencialmente ningún cambio en los valores registrados por los termopares de piel de pared de reactor que permanecieron los mismos o se desviaron negativamente solamente 1°C. Estas respuestas se registran en la figura 10, la cual incluye una línea de tiempo de pasos en el procedimiento de transición. Dieciséis minutos después se iniciaron los procedimientos de levantar la temperatura de reacción a 92°C, incrementar la presión parcial de etileno a 200 psi e incrementar la presión de reactor total de 300 a 350 psig, lo cual ocasionó que la banda de voltaje se estrechara y una disminución transitoria en algunos de los termopares de piel en el lecho de 1 a 2°C. Una TC de piel sobre el lecho en la sección de cono truncado invertido experimentó una disminución transitoria que alcanzó 10°C menos que la temperatura de lecho promedio. La adición de 10 cm³/hr de una solución al 10% en peso de AS-990 en aceite mineral Kaydol se inició una hora después, la cual duró por 30 minutos y no

ocasionó cambios aparentes en el voltaje medido o en los termopares de piel de pared. La concentración de hexeno en el reactor disminuyó de 3% molar a 0.25% molar sobre el curso de la transición debida a una ventilación continua de y compensación de gas al reactor, lo cual evitó la necesidad de purgado de presión adicional para remover el hexeno. La relación molar de hidrógeno a etileno se mantuvo en 0,16 a través de la transición. La reacción de polimerización comenzó casi inmediatamente con la adición del catalizador a base de cromo, lo cual fue 30 minutos después de detener la adición de AS-990. Una exoterma del termopar de piel de pared localizado 0.5 ft sobre la placa de distribuidor comenzó 45 minutos mas adelante, y se elevó a una temperatura de 6 a 7°C sobre la temperatura del lecho. La alimentación de catalizador se discontinuó después de una hora y 20 minutos de adición al reactor, y la lectura de termopar de piel lentamente disminuyó a un valor normal por debajo de la temperatura del lecho. Durante este tiempo se añadió AS-990 adicional. El termopar de piel de pared del cono de transición excedió la temperatura del lecho durante el tiempo que la alimentación de catalizador se interrumpió. La alimentación de catalizador se continuó 45 minutos después de haberla detenido, a una tasa de adición que fue la mitad de aquella usada antes, y el voltaje de estática del reactor y los termopares de piel de pared del reactor se estabilizaron dentro de las tolerancias normales dentro de una hora. El reactor se operó bien tras el reinicio de la alimentación del catalizador y el peso del lecho se incrementó a 81,6 kg durante las siguientes horas. Esto llevó la altura del lecho hasta 274 cm a 305 cm, que era cercana a la altura de la sección recta. Para comparación, el lecho de Ziegler-Natta se operó en las instalaciones piloto a una altura de 152 cm.

Este ejemplo demostró que la adición de monóxido de carbono antes de la adición de la sílice mejoró considerablemente los efectos de la sílice en las respuestas de tensión estática y del termopar de piel de pared, las cuales en el ejemplo 15 y la figura 9 en ausencia de monóxido de carbono ocasionaron un espectacular incremento de la tensión estática y una disminución en los termopares de piel de hasta 20 °C por debajo de la temperatura del lecho. El ejemplo también demostró que se pueden añadir cantidades esencialmente estequiométricas de monóxido de carbono para terminar la polimerización de Ziegler sin poner demasiado exceso dentro del gas de ciclo, lo cual con las ventilaciones normales del sistema de reacción no requirió purga de presión adicional o etapas específicas para eliminar el monóxido de carbono antes de introducir e iniciar la polimerización con el catalizador a base de cromo de cromato de sililo. El monóxido de carbono se añadió continuamente a una tasa baja durante el procedimiento de transición, pero podría haberse añadido en volúmenes o alícuotas presurizados previamente medidos para mini-matar o micro-matar al reactor. Mini- y/o micro-muertes sucesivas pueden tomarse hasta que la polimerización sea justo terminada. Otros compuestos de desactivación

tales como dióxido de carbono y otros agentes mencionados en esta solicitud se pueden emplear en una manera similar. El ejemplo esencialmente no mostró cambio en la tensión estática o respuesta de termopar de piel para los niveles de AS-990 añadidos, pero las lecturas de la tensión y de los termopares de piel ya estaban dentro de las tolerancias normales. El ejemplo demostró un tiempo de catalizador Ziegler fuera a catalizador de cromo en las cuatro horas y media posteriores, que un técnico en la materia puede disminuirs más mediante la optimización del procedimiento de transición por medios tales como, por ejemplo, inyectar al agente de desactivación mas rápido, cambiar el tiempo de circulación de sílice, eliminar tiempos en los que nada se hace, combinar pasos tales como la adición de AS-990 con la sílice, o mediante eliminación de la etapa de la adición de AS-990. Se pueden alcanzar tiempos de catalizador fuera o dentro inferiores 2 horas y 1 hora. El ejemplo demuestra que la adición de exceso de catalizador pronto durante la transición puede, en ocasiones, tener efectos perjudiciales, ya que la tasa de alimentación fue suficiente para lograr una tasa de producción de resina correspondiente a mas de 10 lb/h/ft³ STY para el peso nominal del lecho de 36 kg que llenó solamente la mitad del posible volumen del lecho del reactor. Reiniciar la alimentación de catalizador a una tasa más baja e incrementar después el peso del lecho a 82 kg resultó dio lugar a un buen funcionamiento y a tasas de producción de resina eventuales que alcanzan 8 lb/hr/ft³ STY conforme la tasa de alimentación de catalizador se incrementaba.

Ejemplo 18

Un reactor en fase gaseosa piloto similar a aquel de los ejemplos 14 a 17 se usó para este estudio para examinar una transición de Ziegler-Natta a catalizador de cromo a base de éster cromado usando una sílice 200°C, monóxido de carbono y AS-990. Inicialmente se operó en condiciones de Ziegler-Natta usando un catalizador de Ziegler-Natta a base de titanio alimentado seco produciendo un copolimero de etileno-hexeno de 1 de MI (12), 0,920 g/cc de densidad ASTM a una temperatura de reacción de 85°C con un peso de lecho de 45 kg y una velocidad superficial de gas de 2,1 ft/s. La concentración de co-catalizador TEAL en la resina fue de 170 ppmw. Los detalles de la transición se exponen en las líneas de tiempo anotadas de la figura 11 que trazan las mediciones de la tensión estática y de termopar de piel de pared de reactor registradas durante la transición. La transición se alargó a propósito con el propósito de registrar los efectos de cada paso en la secuencia.

La alimentación de co-catalizador TEAL se interrumpe primero y la adición de catalizador de Ziegler-Natta se detuvo una hora después. La reacción de polimerización se dejó disipar a de 10 a 20% de su tasa original antes de la inyección de 1..900 ppmw de sílice 200°C (en una base en peso de lecho de resina), que ocasiona un incremento en la anchura de banda de

voltaje de estática y formación de bandas frías de los varios termopares de piel. La adición de 4 ppmv de monóxido de carbono al gas de ciclo 35 minutos mas tarde terminó toda la reacción de polimerización residual restante pero no pareció alterar la tensión estática o los termopares de piel. Dos dosis de AS-990 llevaron a los termopares de piel de regreso al rango normal y
5 retornaron la tensión estática a cero voltios con un ancho de banda mas estrecho. El voltaje de estática se movió a positivo y las bandas frías de termopar de piel regresaron conforme la temperatura y composición de gas se ajustaron a condiciones de catalizador de cromo, las cuales se mejoraron un tanto por la ventilación de reactor y purga de presión que ayudaron a disminuir la concentración de hexeno en el gas de ciclo. La adición de catalizador a base de éster
10 cromado afectó tanto la estática como a los termopares de piel, los cuales eventualmente se estabilizaron a valores normales. La reacción de polimerización comenzó normalmente.

Ejemplo 19

Un reactor de lecho fluidizado en fase gaseosa piloto similar a aquel de los ejemplos 14 a 18 se usó para este estudio para examinar una transición de catalizador de Ziegler-Natta a
15 catalizador a base de éster cromado usando TEAL al 5,8% en peso en sílice 600°C (TOS 600°C), monóxido de carbono y AS-990. Inicialmente operó bajo condiciones de Ziegler-Natta usando un catalizador alimentado seco que produce un copolímero de etileno-hexeno de 1 de MI (12), 0.920 g/cc de densidad ASTM a 85°C con un peso de lecho de 100 lb y una velocidad superficial de gas de 2.2 ft/s. La concentración de co-catalizador TEAL en la resina fue de 170
20 ppmw. Los detalles de la transición se exponen en las líneas de tiempo anotadas de la figura 12 que trazan las mediciones de voltaje de estática y termopar de piel de pared de reactor registradas durante la transición. La transición se alargó a propósito para registrar los efectos de cada etapa en la secuencia.

La alimentación de co-catalizador TEAL se discontinuó y la adición de catalizador de
25 Ziegler-Natta se detuvo una hora después. La alimentación de hexeno se detuvo y la presión parcial de etileno se incrementó a 200 psi para ayudar en la productividad del catalizador de Ziegler-Natta restante en el lecho, lo cual disminuyó su concentración y aquella del co-catalizador TEAL restante en el sistema. La reacción de polimerización se disipó a de 10 a 20% de su tasa original previo a la inyección de 2,500 ppmw (en una base de peso de lecho de resina) de sílice
30 600° que contuvo 5.8% en peso de TEAL (TOS). La adición de monóxido de carbono comenzó 10 minutos después y terminó toda la reacción de polimerización residual. La medición de voltaje de estática se incrementó con la adición de TOS, y algunos de los termopares de piel se movieron más cercanos a la temperatura de lecho hasta que el monóxido de carbono se introdujo primero. La estática y los termopares de piel regresaron con el tiempo a rangos casi normales conforme
35 la temperatura de reacción y composición del gas de ciclo se cambiaron y después de

variaciones en la velocidad de gas de ciclo y purgas de presión pequeñas repetidas. Se añadió AS-990 durante dos horas, tiempo durante el cual los termopares de piel continuaron acercándose a la temperatura del lecho y la banda de la tensión estática se estrechó inicialmente y luego se movió a un valor positivo de 150 voltios. El catalizador a base de cromato de sililo sei inició con el voltaje de estática en este nivel y la polimerización comenzó en unos minutos. El reactor operó bien excepto por un breve episodio de termopares de piel deprimidos 11 horas mas tarde, lo que en la línea de tiempo correspondió a retro-insuflado de una llave de presión diferencial de lecho con nitrógeno hacia el reactor para limpiar la compuerta. Este procedimiento común normalmente no tiene efecto sobre la tensión estática ni sobre los termopares de piel.

El ejemplo demostró el éxito de la transición del catalizador de Ziegler-Natta al catalizador a base de cromo usando 5,8% en peso de TEAL en sílice Davison Grace 600°C. Se empleó AS-990, pero la estática de reactor y los termopares de piel se mantuvieron en intervalos normales antes de su introducción, y el estrechamiento inicial de la banda de estática antes de su incremento sugiere una concentración óptima de AS-990. La sonda de tensión estática y los termopares de piel de pared de reactor pueden usarse como indicadores para un técnico en la materia para determinar las cantidades óptimas y necesarias de AS-990 que se deben añadir durante la transición. El efecto inicial de la adición de TOS fue llevar los termopares de piel deprimidos mas cercanos a la temperatura de lecho previo a la adición de monóxido de carbono, lo cual sugiere alguna optimización en el procedimiento que puede no emplear monóxido de carbono o añadirlo mas pronto en la transición.

Aunque la presente invención y sus ventajas se han descrito en detalle, deberá entenderse que en la presente se pueden realizar varios cambios, sustituciones y alteraciones sin desviarse de la invención según se definen en las reivindicaciones anexas. Mas aún, el alcance de la presente solicitud no pretende estar limitado a las formas de realización particulares del procedimiento, máquina, fabricación, composición de materia, medios, procedimientos y etapas descritos en la memoria. Como se apreciará fácilmente a partir de la divulgación, se pueden usar procedimientos, máquinas, fabricación, composiciones de materia, medios, procedimientos, o etapas, actualmente existentes o que se van a desarrollar más tarde que llevan a cabo sustancialmente la misma función o que logran sustancialmente el mismo resultado que las formas de realización correspondientes descritas en la presente memoria. De acuerdo con esto, las reivindicaciones anexas pretenden incluir dentro de su alcance tales procedimientos, máquinas, fabricación, composiciones de materia, medios, procedimientos o etapas.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de transición desde un primer catalizador a un segundo catalizador en un reactor de polimerización de olefinas, que comprende:

añadir un agente de desactivación (DA) a dicho reactor;

añadir a dicho reactor un agente de adsorción de co-catalizador (CAA), que comprende un óxido inorgánico seleccionado de uno de entre sílice, alúmina o combinaciones de los mismos;

y en el que dicho CAA está sustancialmente libre de metales de transición y el agente de desactivación (DA) se selecciona de oxígeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, monóxido de nitrógeno, aire, dióxido de azufre, sulfuro de carbonilo, dióxido de nitrógeno, alcoholes, fenoles, ácidos carboxílicos, ácidos sulfónicos, aminas primarias, aminas secundarias y amoníaco.

2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicho DA es un compuesto que contiene oxígeno seleccionado de oxígeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, monóxido de nitrógeno, aire, dióxido de azufre, sulfuro de carbonilo y dióxido de nitrógeno.

3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicho DA es monóxido de carbono.

4. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicho primer catalizador comprende por lo menos un catalizador de Ziegler-Natta convencional, un co-catalizador, y un soporte, en el que dicho segundo catalizador comprende por lo menos un catalizador a base de cromo, en el que dicho reactor es un reactor de lecho fluidizado en fase gaseosa.

5. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el DA se añade a dicho reactor en una cantidad eficaz para desactivar dicho primer catalizador o a un nivel de uno de entre 0,002-10 ppmv, 0,1-8 ppmv o 0,4 a 5 ppmv, en base al volumen total de gas en dicho reactor.

6. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la adición de dicho DA comienza en uno de entre: antes de la adición de dicho CAA, o simultáneamente con dicho CAA, y/o en el que dicha adición de dicho DA comienza en uno de entre: antes, durante o después de detener la alimentación de dicho primer catalizador y/o co-catalizador.

7. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicho DA se añade a dicho reactor de forma continua durante la polimerización empleando

dicho primer catalizador, por debajo de una concentración eficaz para desactivar dicho primer catalizador, después la concentración de dicho DA se incrementa hasta dicha cantidad eficaz para desactivar dicho primer catalizador.

5 8. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicho DA se añade a dicho reactor en una cantidad eficaz para finalizar la polimerización en base a dicho primer catalizador.

10 9. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicho DA se añade en uno de entre una sola cantidad efectiva para finalizar la polimerización en base a dicho primer catalizador o incrementar cantidades crecientes de modo que el total de dichas cantidades crecientes sea una cantidad efectiva para finalizar la polimerización en base a dicho primer catalizador.

Fig. 1 Polimerización estándar e interrumpida de catalizador de Ziegler-Natta en suspensión espesa liofilizado

Perfil estándar de la captación de etileno

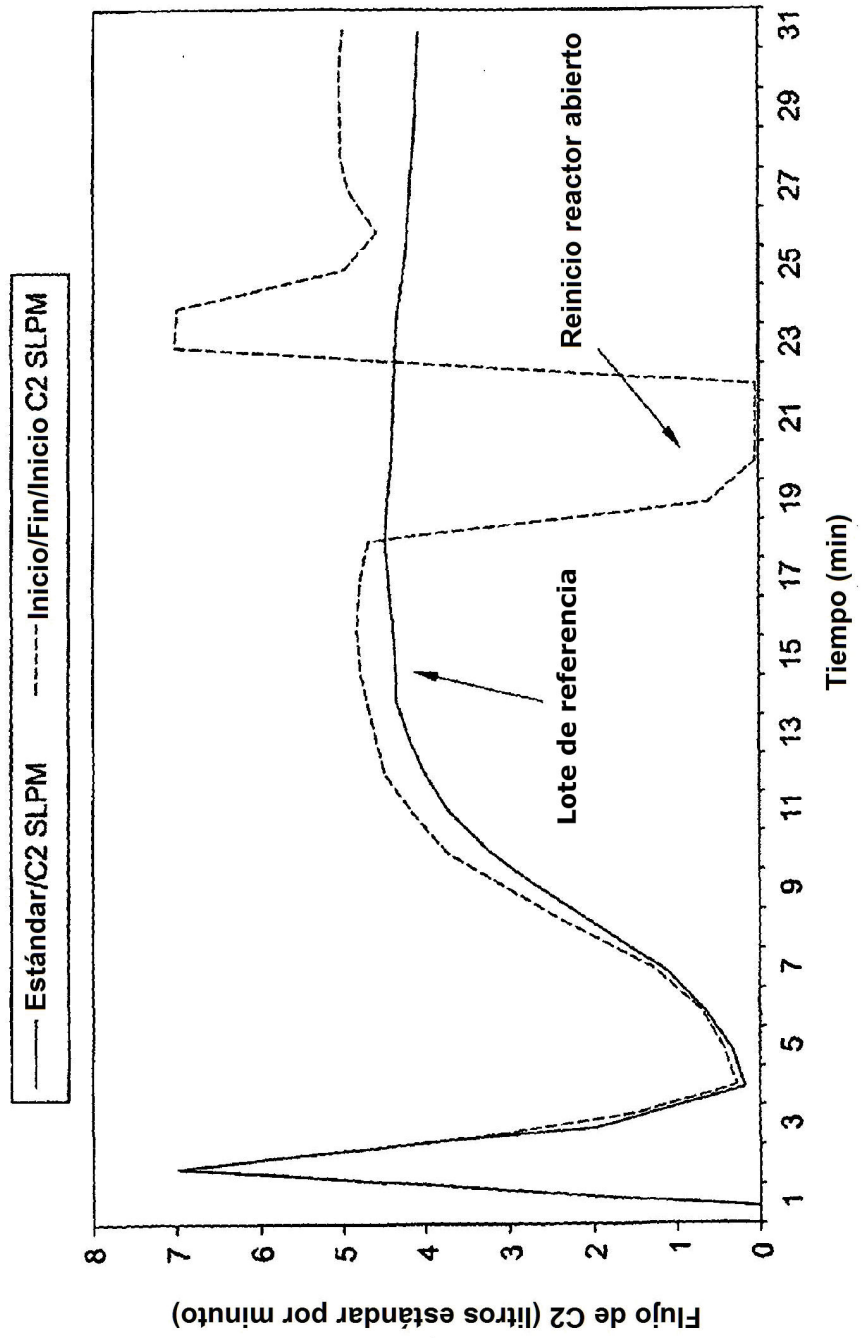


Fig. 2 Adición de sílice a la polimerización interrumpida de la suspensión espesa liofilizada del catalizador de Ziegler-Natta

Catalizador + Sílice; captación de etileno

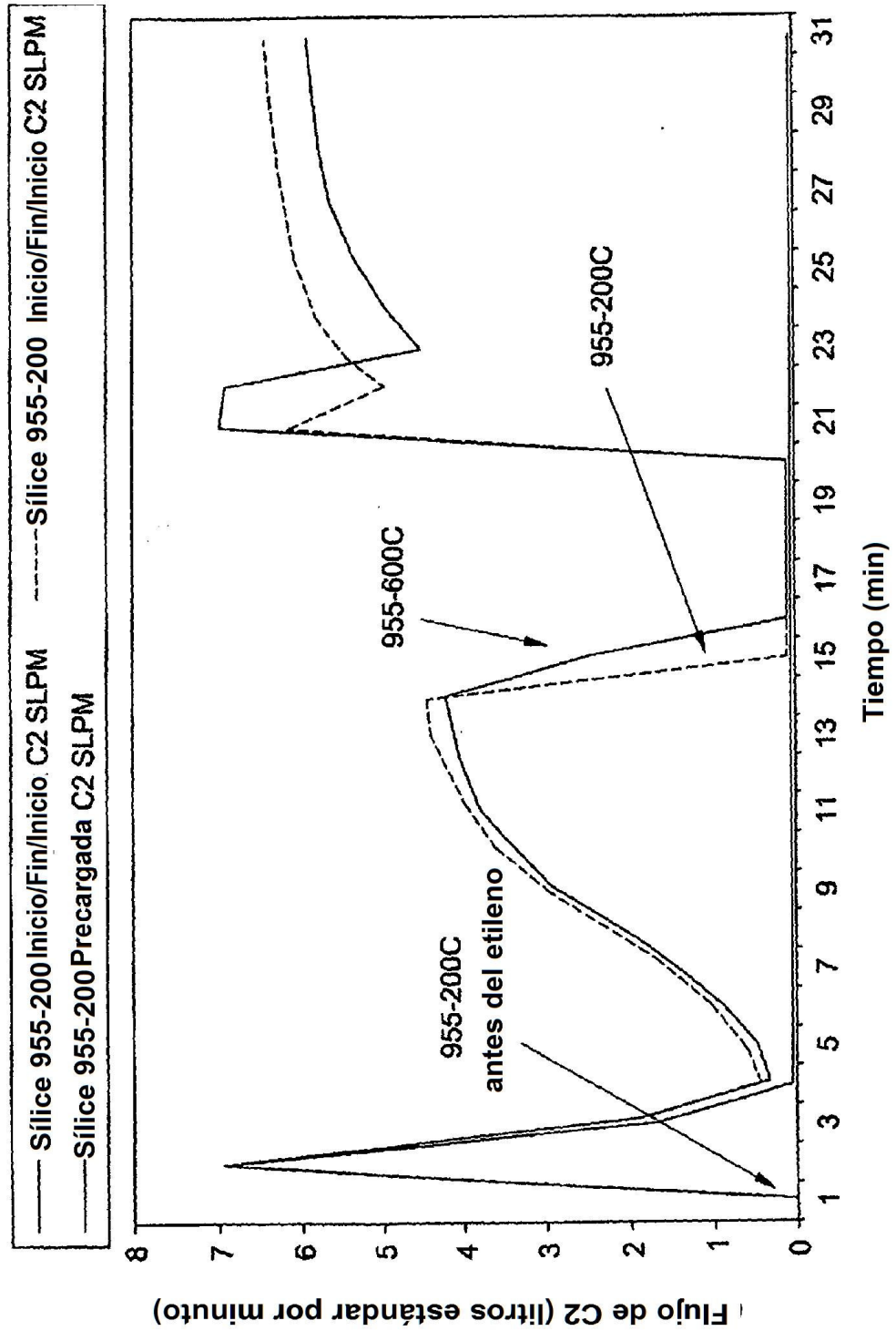


Fig. 3 Polimerización estándar e interrumpida de catalizador de Ziegler-Natta en partículas secas

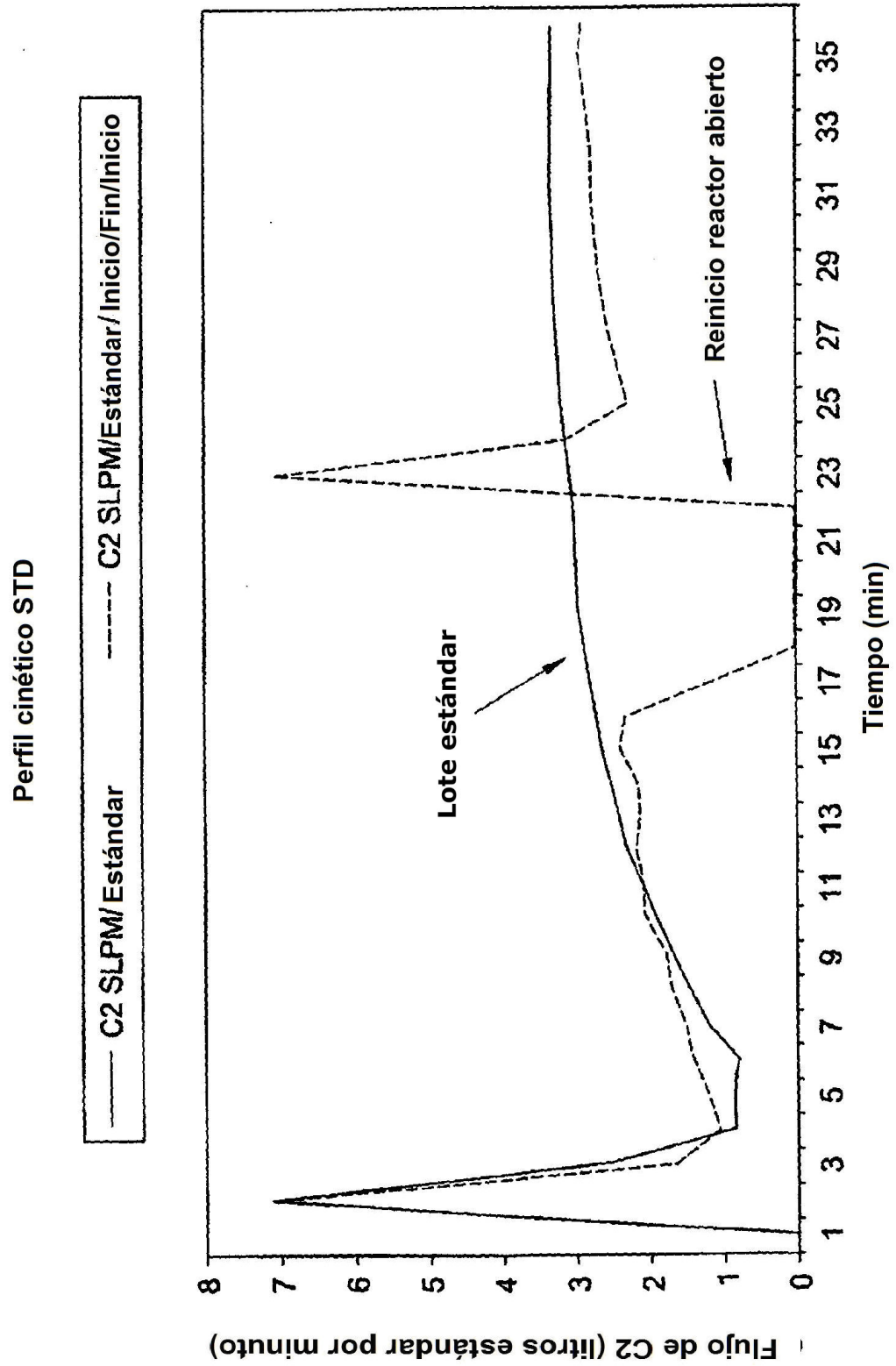


Fig. 4
Adición de sílice a la polimerización interrumpida de
del catalizador de Ziegler-Natta en partículas secas

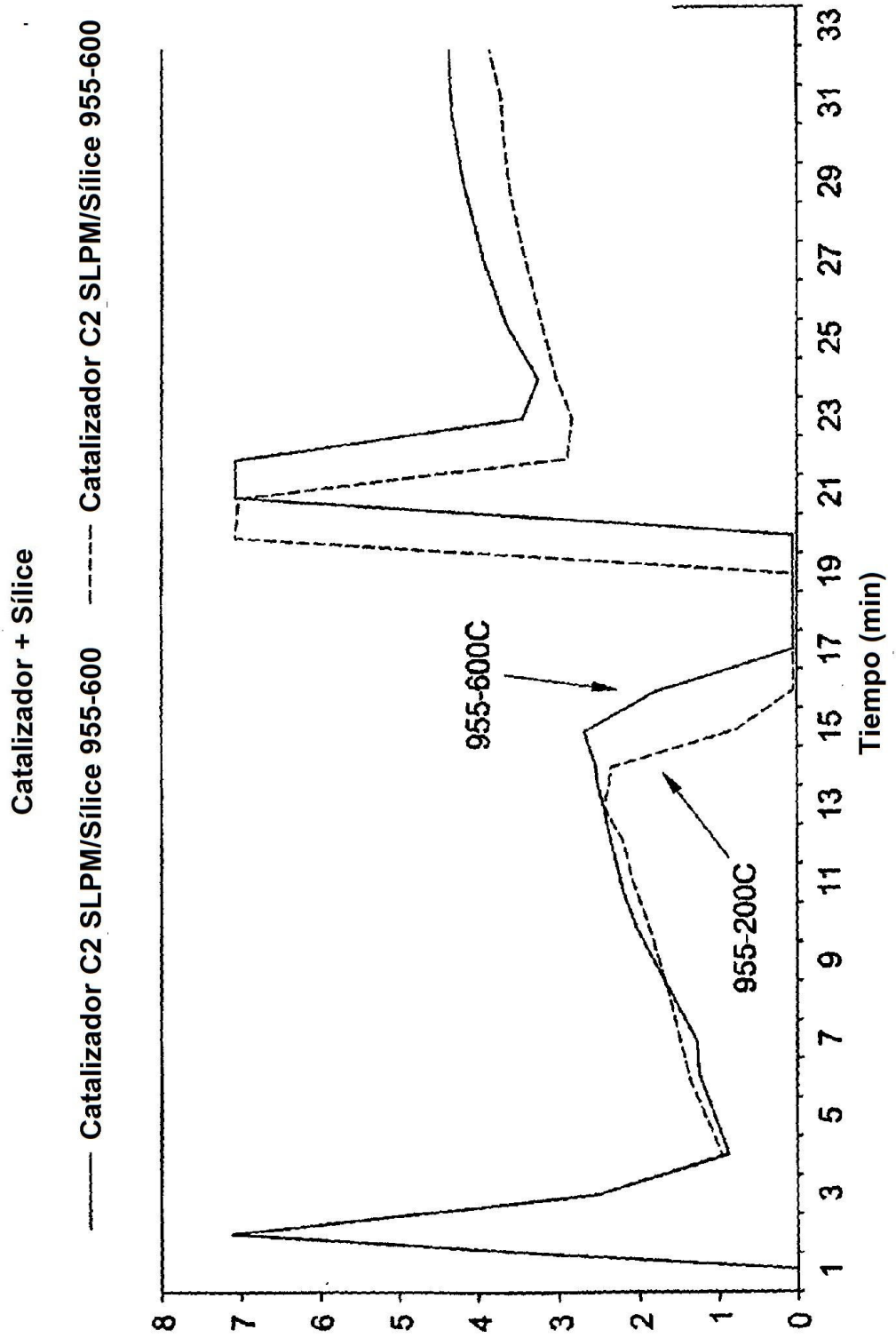


Fig. 5 Adición de AS-990 a la polimerización interrumpida del catalizador de Ziegler-Natta en partículas secas

Catalyst + AS-990

— Estándar C2 SLPM - - - - 0,4409g AS 990 C2 SLPM
 - · - · 0,2258g AS 990 C2 SLPM 0,052g AS 990 C2 SLPM

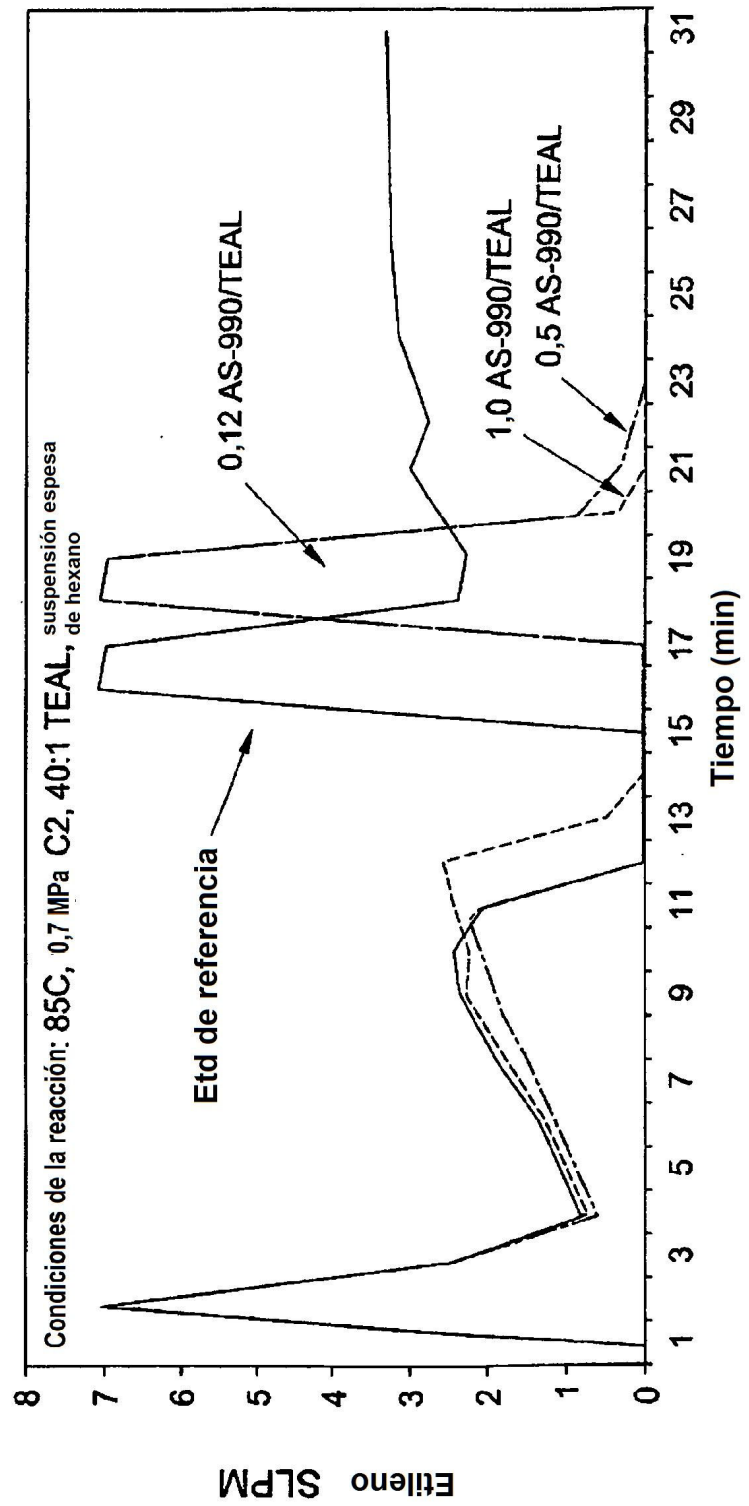
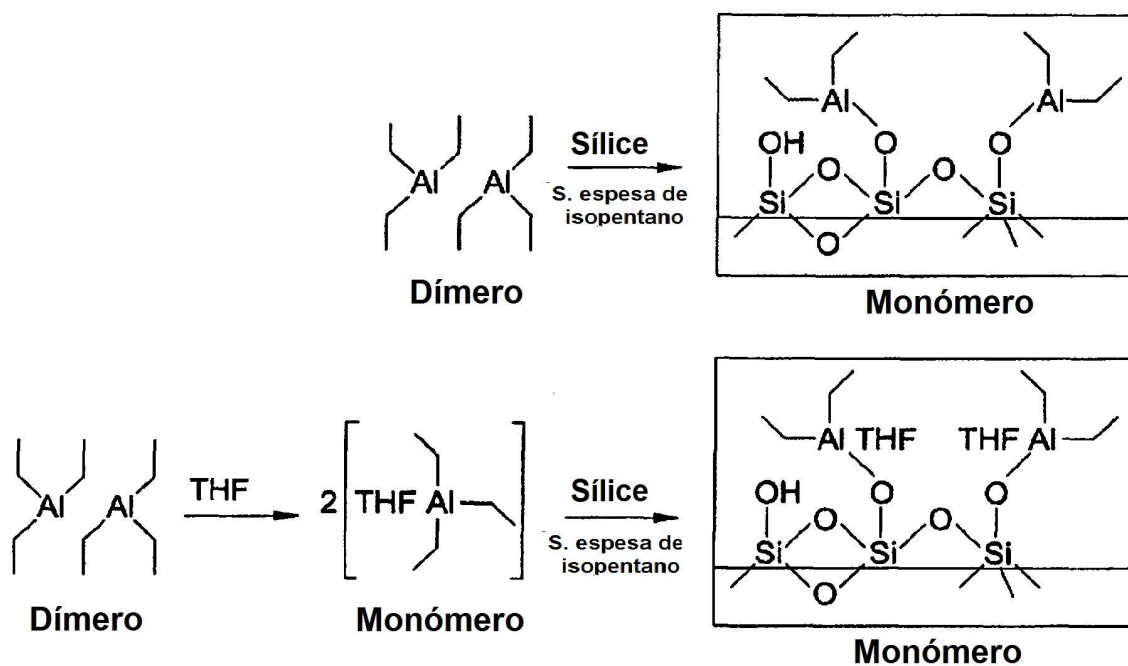


Fig. 6

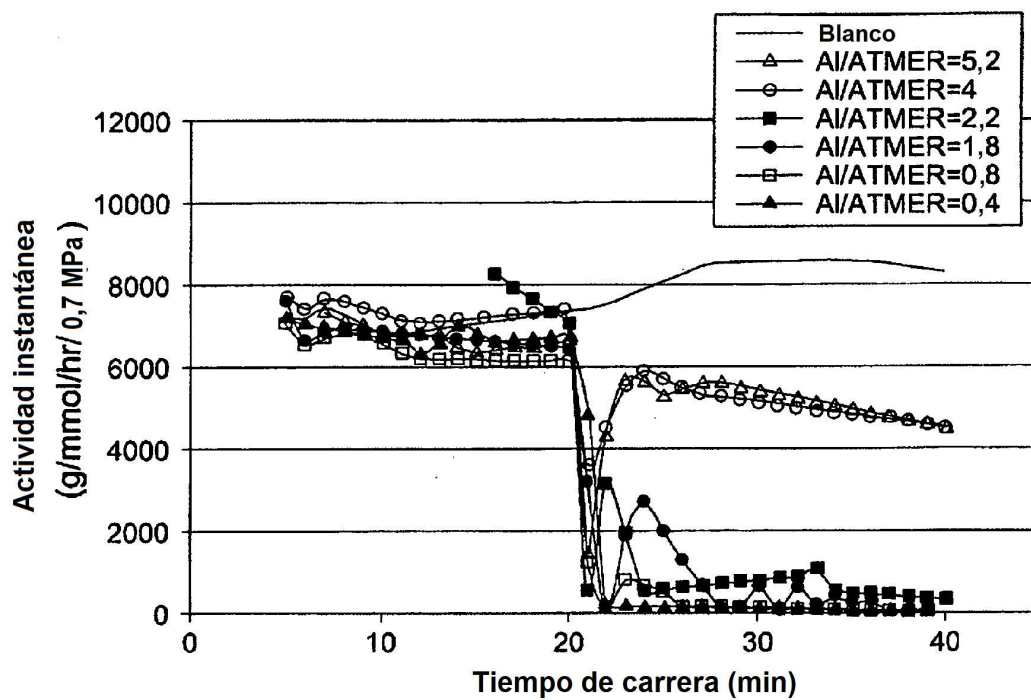
Adsorción de trietilaluminio en sílice



Absorción de aluminio trietilaluminio en sílice en hexano y medio con THF				
Tipo de sílice	Reactivo	Disolvente	mmol totales Al/g	mmol Reactivo/g Absorbido
955-600	TEAL	Hexano	1,38	1,38
955-600/TOS	TEAL	Hexano	1,30	0,81
955-200	TEAL (rápido)	Hexano	1,49	1,49
955-200	TEAL (lento)	Hexano	1,48	1,48
952-600	TEAL	THF	0,75	0,75

Fig. 7

Perfiles de muerte de ATMER-163 para el catalizador de Ziegler-Natta en suspensión espesa liofilizado



ATMER como agente de muerte para el catalizador de Ziegler-Natta en suspensión espesa liofilizado

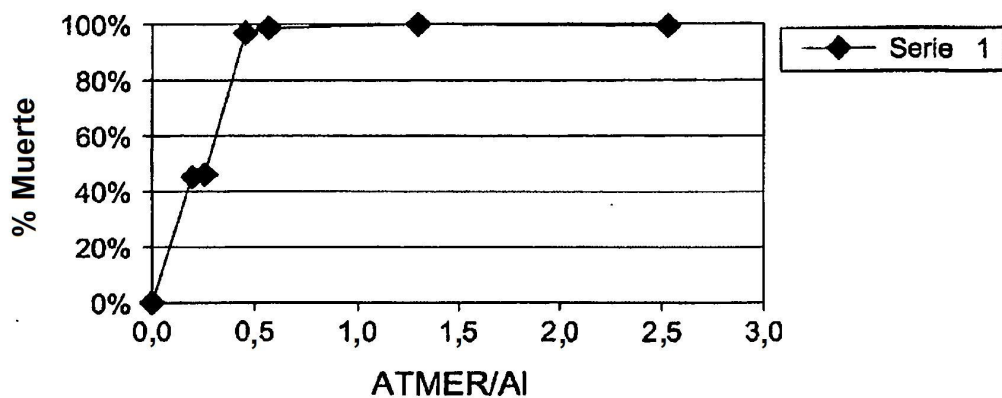
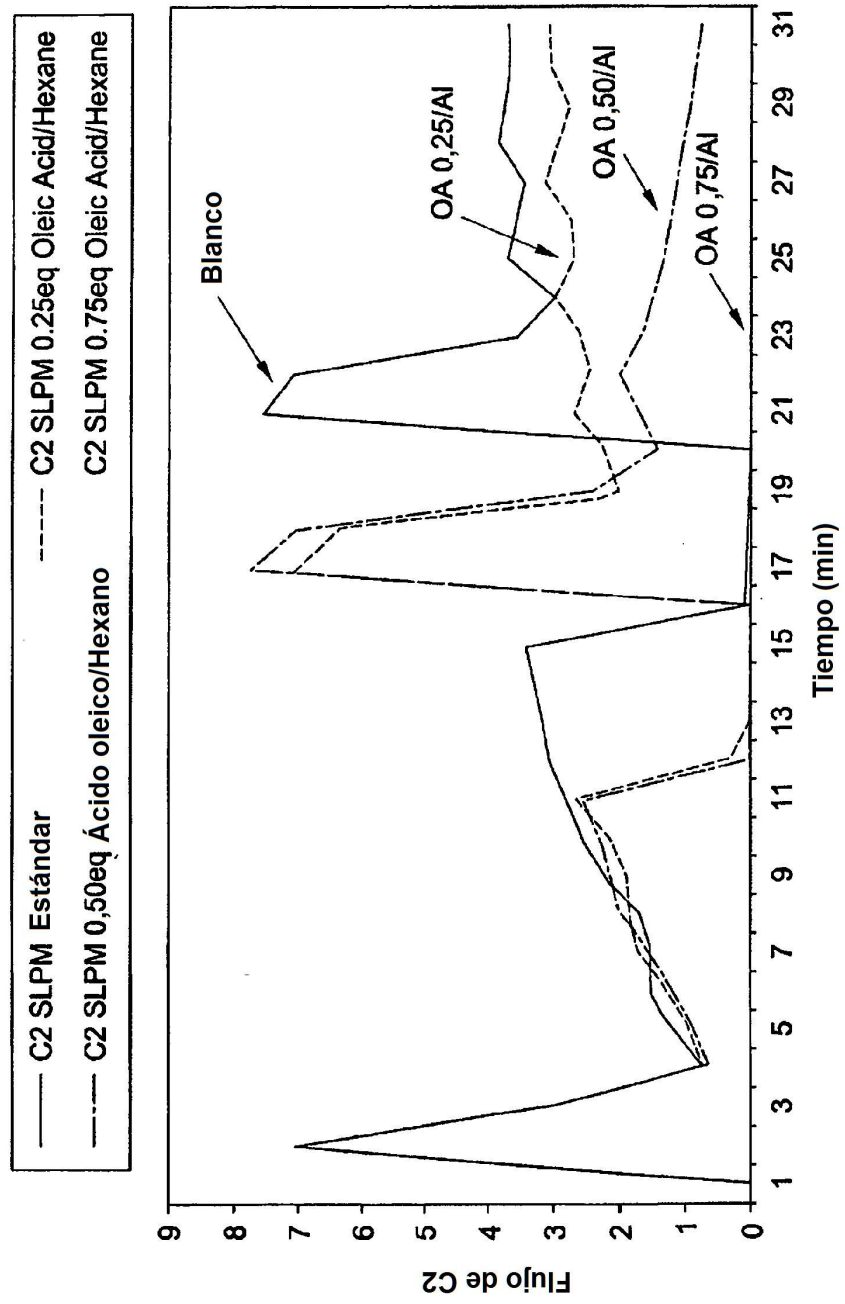
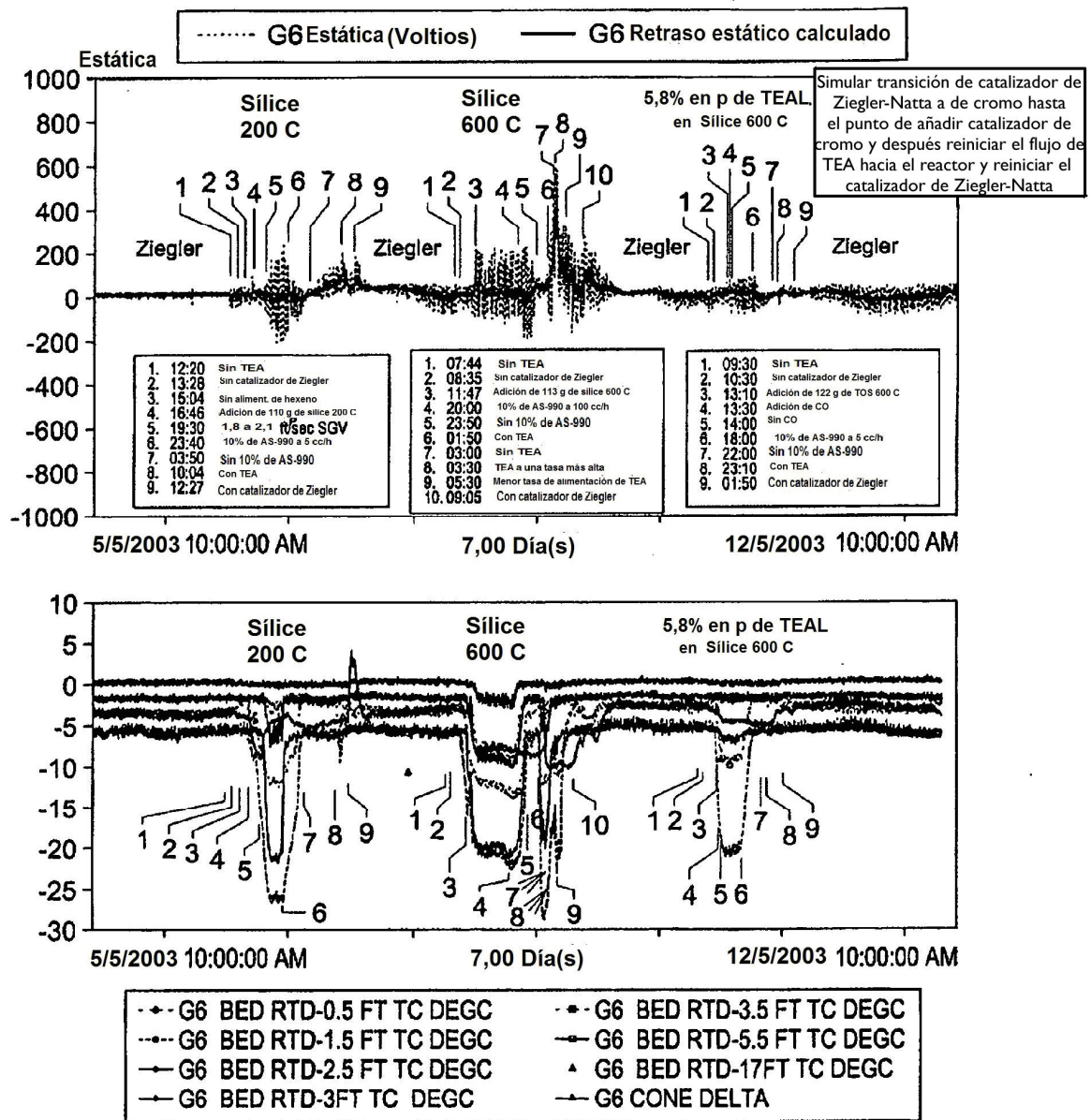


Fig. 8 Adición de ácido oleico a la polimerización interrumpida
del catalizador de Ziegler-Natta en partículas secas





El tipo de sílice afectó a la respuesta de la tensión estática del reactor y qué termopares de piel registraron temperaturas bajas y hasta qué grado

Fig. 9

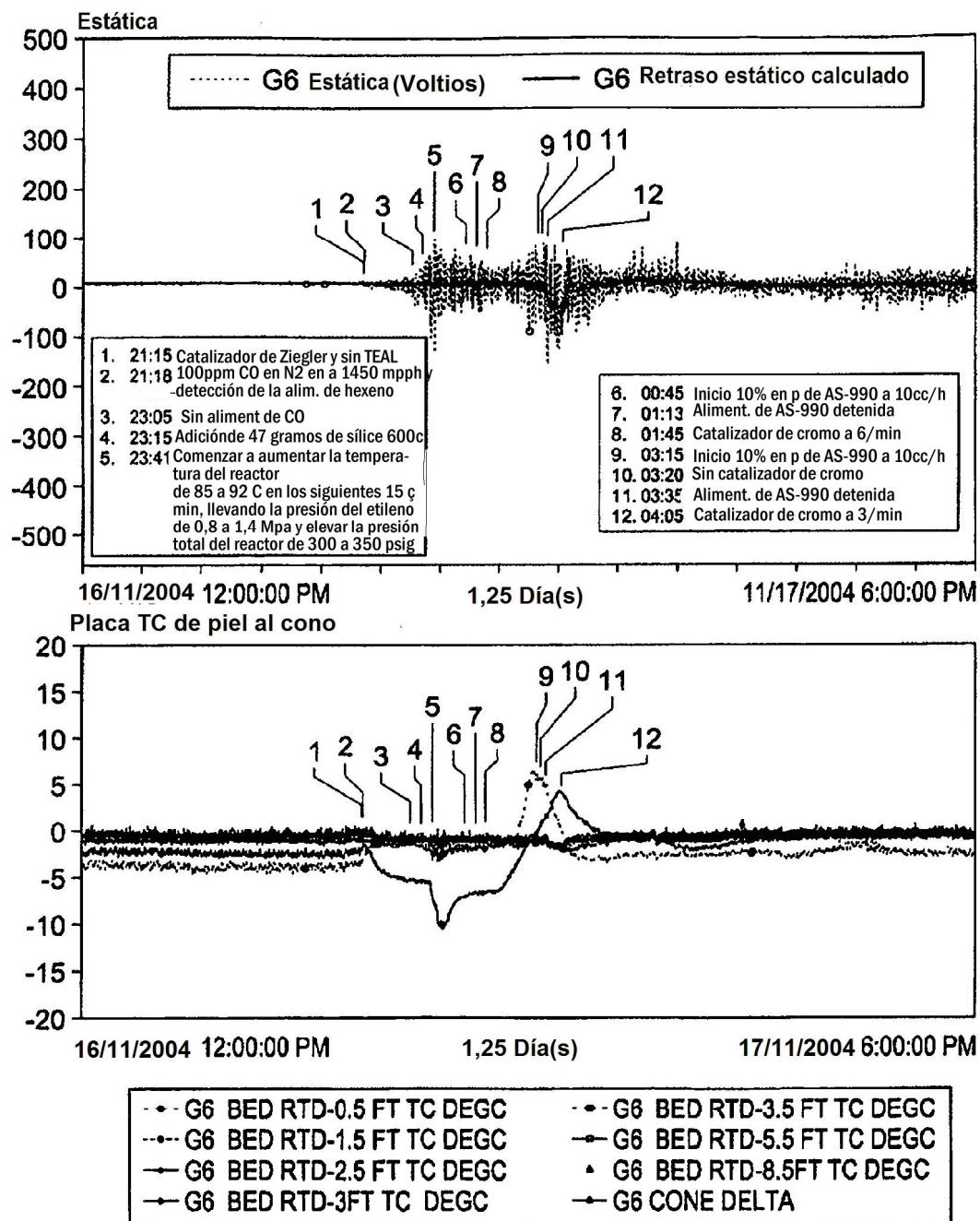
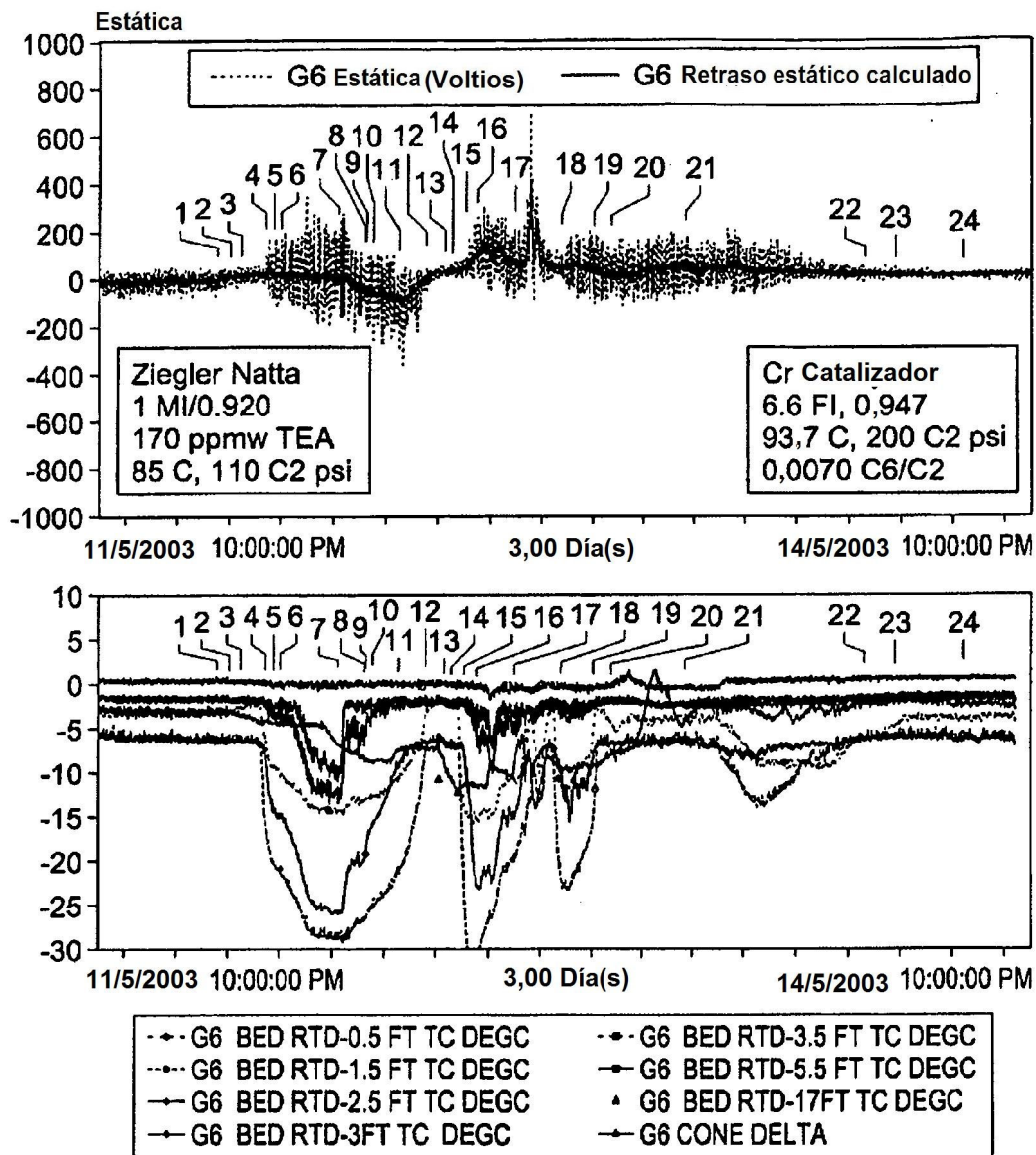
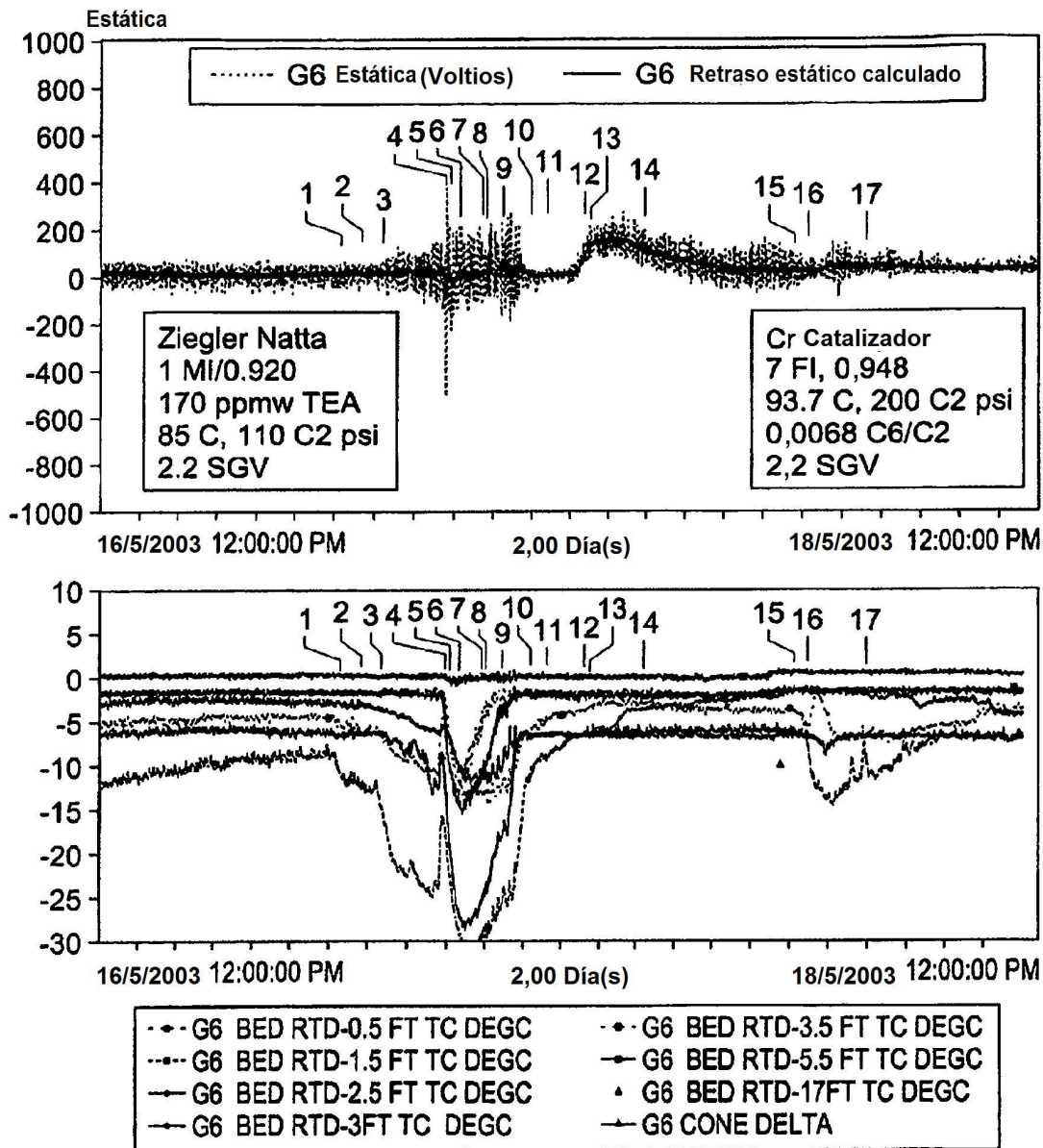


Fig. 10



- | | |
|--|--|
| 1. 07:00 Sin TEA | 1,4 MPa-H ₂ /C ₂ constante |
| 2. 08:00 Sin catalizador de Ziegler | 15. 02:00 Temperatura alcanza 92C |
| 3. 08:45 Sin hexeno | 16. 03:00 Etileno alcanza aprox. 1,3 MPa |
| 4. 10:50 86 g de sílice 200C al lecho | 17. 06:00 Salida de Rx y purga de N ₂ |
| 5. 11:25 Inicio de la adición de CO | 18. 09: En condiciones de catalizador, C ₂ a 1,2 MPa- con catalizador de Cr |
| 6. 11:55 CO terminado - 4ppmv | 19. 12:00 Catalizador de Cr de 2 a 3 /min |
| 7. 16:20 10%o AS-990 a 5 cc/h hasta lecho | 20. 13:25 Catalizador de Cr a 5/min |
| 8. 18:20 Sin AS-990 | 21. 19:30 P del lecho hasta 82 kg y cat. de Cr hasta 3,5/min |
| 9. 18:25 Disminución de SGV 2.1 a 1,8 ft/s | 22. 09:20 Incremento de C ₂ -1,2-1,3 MPa |
| 10. 18:55 10% ST AS-990 de nuevo a 5 cc/h | 23. 11:30 Disminución de H ₂ /C ₂ - 0,16 a 0,05 |
| 11. 21:00 Incremento de SGV a 1,8 ft/s | 24. 16:50 Incremento de T de 92 a 93,7 C |
| 12. 23:05 Sin AS-990 | |
| 13. 00:30 Disminución de SGV a 1,8 ft/s | |
| 14. 01:00 Incremento de T a 92C y C ₂ a | |

Fig. 11



- | | |
|---|---|
| 1. 00:25 Sin TEA | 9. 08:30 Inició 1º de 5-minipurgas de 2,4 a 1,7 MPa |
| 2. 01:25 Sin catalizador de Ziegler | 10. 10:00 Terminaron las minipurga |
| 3. 02:40 Sin hexeno ;aumentando C2 de 0,7 a 1,3 MPa | 11. 10:45 10% p de AS-990 a 5 cc/h hasta lecho. |
| 4. 05:40 Añadir 114 g de TOS al lecho | 12. 12:45 Sin AS-990 |
| 5. 05:50 Inicio de la adición de CO | 13. 13:05 Catalizador de Cr a 1,5/min |
| 6. 06:20 Finalizado CO- 4ppmv comenzó aumentando RxT | 14. 16:00 Catalizador de Cr a 2,0/min |
| 7. 07:35 T de Rx llega a 92C | 15. 23:40 El p del lecho alcanzó 81,7 kg La T de Rx aumentó de 92 a 93C |
| 8. 07:45 SGV varió de 2,2 a 1,8 cinco veces. Terminó a 08:25 y lo dejó a 2,2 ft/s | 16. 00:21 Vent. del lecho y tapas de placas |
| | 17. 03:15 La T de Rx aumentó a 93,7C |

Fig. 12

Fig. 13

Efecto de ácido oleico y TEAL sobre el catalizador a base de éster cromado

