

20



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

Organización y
Digitalización CSA Ltda

Delegatura de Propiedad Industrial
División de Nuevas Creaciones

PGT



SOLICITUD
PATENTE DE INVENCION

07-103855

21. EXPEDIENTE No.

54. TÍTULO

SISTEMAS Y METODOS PARA LA FABRICACION DE POLIOLEFINAS

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL

71. SOLICITANTE

UNIVATION TECHNOLOGIES, LLC

DOMICILIO

HOUSTON, TEXAS, ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

74. APODERADO

LUZ CLEMENCIA DE PAEZ
C.C. 35.456,344 de Usaquén

22. BOGOTÁ, D.C.,

991



PETITORIO

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 09-103855- -00000-0000

Fecha: 2009-09-23 16:52:54 Dep. 2020 NUECREACION
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALII
Act. 411 PRESENTACION Folios: 129

FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL

1 SOLICITUD DE:			
☒ Patente de Invención. ☐ Patente de Modelo de Utilidad. ☐ Capítulo I. ☒ Capítulo II.			
2 SOLICITANTE (71)	Nombre: UNIVATION TECHNOLOGIES, LLC Sociedad constituida y existente bajo las leyes del Estado de Texas, estados Unidos de América. Dirección: 5555 San Felipe ST. Suite 1950, Houston, Texas 77056-2746, Estados Unidos de América Domicilio: Houston, Texas, Estados Unidos de América		
	IDENTIFICACIÓN C.C. ☐ NIT ☐ C.E. ☐ Otro ☐ Cual _____ Número _____		
3 REPRESENTANTE O APODERADO	Nombre: LUZ CLEMENCIA DE PAEZ Dirección: Carrera 4ª. No. 72-35 Teléfono: 347 36 11 Fax: 211 86 50 E-mail: clientes@cavelier.com Domicilio: Bogotá, Colombia.		
	IDENTIFICACIÓN C.C. ☒ NIT ☐ C.E. ☐ Otro ☐ Cual _____ Número 35.456.344 T.P 23.555		
4 INVENTOR (ES) (72)	1. Ronald S. EISINGER 1503 Rockford Court, Charleston, West Virginia 25314, Estados Unidos de América 2. Mark G. GOODE 17 Meadowbrook Circle, Hurricane, West Virginia 25526 Estados Unidos de América		
5 PCT (86) Solicitud Internacional No. <u>PCT/US2008/002311</u> Fecha: <u>21 de febrero de 2008</u> Publicación Internacional No. <u>WO 2008/121187 A1</u> Fecha: <u>09 de octubre de 2008</u>			
6 Título (54) <u>SISTEMAS Y MÉTODOS PARA LA FABRICACIÓN DE POLIOLEFINAS</u>			
7 Clasificación Internacional (51) <u>C08F 010/002</u>			
8 Prioridad	(33) País de Origen	(32) Fecha	(31) Número de Solicitud
SI ☒ NO ☐	<u>US</u>	<u>30 de marzo de 2007</u>	<u>60/920,998</u>
9 Comprobante de pago No.: <u>09-66,507</u> Comprobante de pago No.: <u>09-66,597</u>		Fecha: <u>07 de septiembre de 2009</u> Fecha: <u>07 de septiembre de 2009</u>	

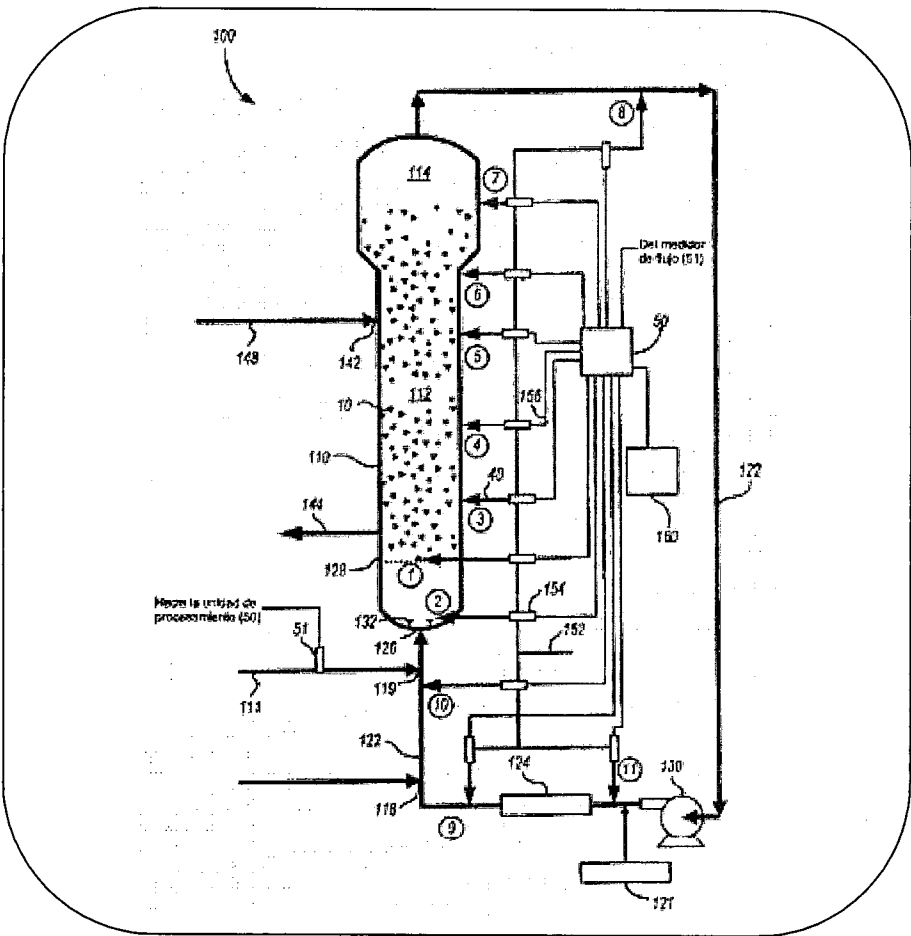
10

Anexos:

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud por \$ 540.000.oo.
- ☒ Comprobante de pago por 3 reivindicaciones adicionales después de la decimoquinta reivindicación por \$75.000.oo.
- ☐ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☐ Poderes, si fuere el caso.
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- ☐ Declaraciones.
- ☒ Copia de la solicitud internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Copia del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☒ Traducción del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico.
- ☒ Arte final 12x12
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☒ Otros: VER HOJA DE DOCUMENTOS ANEXOS

11

FIGURA CARACTERÍSTICA



12

Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE: LUZ CLEMENCIA DE PAEZ
FIRMA : Luz Clemencia De la Paz
C.C. 35.456.344 de Usaquén T.P. 23.555

SCT

DOCUMENTOS ANEXOS

1. ☒ Publicación Internacional WO 2004/087706 A1

Descripción:

Páginas 25 en el idioma original

Páginas 33 en español

Reivindicaciones: Número (s) 8

Figuras: Número (s) 2

2. ☒ Forma PCT/ISA/210. Informe de Búsqueda Internacional.
3. ☒ Traducción Al Español De Los Anexos Presentados Junto Con El Informe Del Examen Preliminar Internacional.

SE PRESENTARON MODIFICACIONES EN LA FASE INTERNACIONAL

(21) N° de solicitud: 22) Fecha de solicitud: (30) Prioridad (31) Prioridad (32) Fecha (33) País 60/920,998 30/03/2007 US	(51) Int Cl: C08F 010/002 (71) Solicitante(s) UNIVATION TECHNOLOGIES, LLC (72) Inventor(es) RONALD S. EISINGER MARK G. GOODE (74) Apoderado: LUZ CLEMENCIA DE PAEZ
(85) Fecha limite inicio fase nacional: 30/10/2009 (86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT Fecha de presentación de la solicitud: 21/02/2008 No. de solicitud PCT/US2008/002311	(87) Publicación internacional Fecha: 09/10/2008 N° publicación: WO 2008/121187 A1
(54) Título: SISTEMAS Y MÉTODOS PARA LA FABRICACIÓN DE POLIOLEFINAS	

Reivindicación(es):

1. Un método para producir una poliolefina, método que comprende:
determinar una temperatura de operación óptima para producir una poliolefina en un sistema de reactor de lecho fluidizado;

seleccionar un catalizador con base de óxido de cromo que ha sido reducido con etóxido de dietil aluminio (DEAE) basado en las propiedades deseadas de la poliolefina que se logran a la temperatura de operación;

contactar un monómero con el catalizador con base de óxido de cromo el sistema de reactor de lecho fluidizado;

enfriar una corriente de reciclado del sistema de reactor de lecho fluidizado para mantener la temperatura de operación óptima; y

alimentar oxígeno al sistema de reactor de lecho fluidizado para mantener en el sistema de reactor de lecho fluidizado una cantidad efectiva de oxígeno necesaria para minimizar la obstrucción del sistema de reactor de lecho fluidizado.

2. El método como se menciona en la reivindicación 1, donde el catalizador es un óxido de cromo sobre silice deshidratado.

3. El método de la reivindicación 1, donde el promedio de alimentación del oxígeno se establece a alrededor de una relación predeterminada de un promedio de alimentación de un monómero, donde el promedio de alimentación del oxígeno varía con el promedio de alimentación del monómero para mantener la relación predeterminada del promedio de alimentación del oxígeno al promedio de alimentación del monómero.

4. El método de la reivindicación 1, donde el oxígeno se alimenta al sistema de reactor de lecho fluidizado a un promedio equivalente a menos que 0,1 partes por millón de oxígeno relativo a un promedio volumétrico del monómero agregado al sistema de reactor de lecho fluidizado.

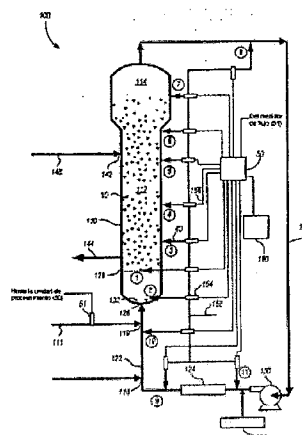
5. El método de la reivindicación 4, donde el oxígeno se alimenta al sistema de reactor de lecho fluidizado a un promedio equivalente desde mas que 0 hasta menos que 0,1 partes por millón de oxígeno relativo a un promedio volumétrico del monómero agregado al sistema de reactor de lecho fluidizado.

6 El método de la reivindicación 1, donde el oxígeno se alimenta al sistema de reactor de lecho fluidizado a un promedio equivalente a menos que alrededor de 0,05 partes por millón de oxígeno relativo a un promedio volumétrico del monómero agregado al sistema de reactor de lecho fluidizado.

7. El método de la reivindicación 1, donde la temperatura de operación óptima es tal que la temperatura más alta del sistema de reactor de lecho fluidizado es menor que alrededor de 20°C por debajo del punto de fusión de la poliolefina.

8. El método de la reivindicación 1, donde la temperatura de operación óptima es tal que la temperatura más alta del sistema de reactor de lecho fluidizado es menor que alrededor de 15°C por debajo del punto de fusión de la poliolefina.

9. El método como se menciona en la reivindicación 8, donde el oxígeno se alimenta al sistema de reactor de lecho fluidizado a un promedio equivalente a menos de 0,1 partes por millón de oxígeno relativo a una relación promedio volumétrica del monómero agregado al sistema de reactor de lecho fluidizado.



(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
9 October 2008 (09.10.2008)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2008/121187 A1

(51) International Patent Classification:

C08F 10/02 (2006.01) C08F 2/00 (2006.01)
C08F 2/34 (2006.01) C08F 4/69 (2006.01)

(21) International Application Number:

PCT/US2008/002311

(22) International Filing Date:

21 February 2008 (21.02.2008)

(25) Filing Language:

English

(26) Publication Language:

English

(30) Priority Data:

60/920,998 30 March 2007 (30.03.2007) US

(71) Applicant (for all designated States except US): UNIVATION TECHNOLOGIES, LLC [US/US]; 5555 San Felipe St. Suite 1950, Houston, TX 77056-2746 (US).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): EISINGER, Ronald, S. [US/US]; 1503 Rockford Court, Charleston, WV 25314 (US). GOODE, Mark, G. [US/US]; 17 Meadowbrook Circle, Hurricane, WV 25526 (US).

(74) Agents: ARECHEDERRA, III, Leandro et al.; Univation Technologies, LLC, 5555 San Felipe St., Suite 1950, Houston, TX 77056-2746 (US).

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of national protection available): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL,

[Continued on next page]

(54) Title: SYSTEMS AND METHODS FOR FABRICATING POLYOLEFINS

WO 2008/121187 A1

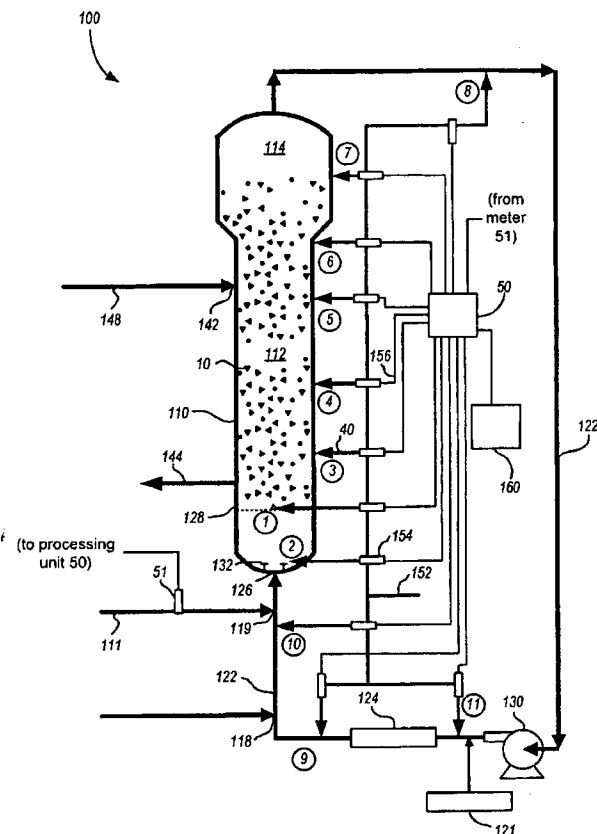


Figure 1

(57) Abstract: Various methods and systems for using oxygen in a polyolefin polymerization reactor system are provided. In certain embodiments, the methods are performed in conjunction with a polymerization reactor system such as a gas-phase reactor system.

7

WO 2008/121187 A1



NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— as to the applicant's entitlement to claim the priority of the earlier application (Rule 4.17(iii))

Declarations under Rule 4.17:

— as to applicant's entitlement to apply for and be granted a patent (Rule 4.17(ii))

Published:

— with international search report

SYSTEMS AND METHODS FOR FABRICATING POLYOLEFINS

CROSS REFERENCE TO RELATED APPLICATIONS

[0001] The application claims the benefit of Serial No. 60/920,998, filed March 30, 2007, the disclosure of which is incorporated by reference in its entirety.

FIELD OF THE INVENTION

[0002] The present invention relates to various methods and systems for using oxygen in a polyolefin polymerization reactor system. In certain embodiments, the methods are performed in conjunction with a polymerization reactor system such as a gas-phase reactor system.

BACKGROUND

[0003] In the gas phase process for production of polyolefins such as polyethylene, a gaseous alkene (e.g., ethylene), hydrogen, optionally a comonomer and other raw materials are converted to polyolefin product. Generally, gas phase reactors include a fluidized bed reactor, a compressor, and a cooler (heat exchanger). The reaction is maintained in a two-phase fluidized bed of granular polyethylene and gaseous reactants by the fluidizing gas which is passed through a distributor plate near the bottom of the reactor vessel. The reactor vessel is normally constructed of carbon steel and rated for operation at pressures up to about 31 bars (or about 3.1 MPa). Catalyst is injected into the fluidized bed. Heat of reaction is transferred to the circulating gas stream. This gas stream is compressed and cooled in the external recycle line and then is reintroduced into the bottom of the reactor where it passes through a distributor plate. Make-up feedstreams are added to maintain the desired reactant concentrations to provide for a continuous polymerization process.

[0004] Operation of most reactor systems is critically dependent upon good mixing for uniform reactor conditions, heat removal, and effective catalyst performance. The process must be controllable, and capable of a high production rate. In general, the higher the operating temperature, the greater the capability to

achieve high production rate. However, as the operating temperature approaches and exceeds the melting point of the polyolefin product, the particles of polyolefin become tacky and melt. The next event is an interplay of forces which results in particles agglomerating with adjacent particles. The net result is the formation of fused sheets of polymer along the vessel wall and along other parts of the reactor system. Progressive cycles in this process may eventually result in the growth of the sheet and its falling into the fluid bed. These sheets interrupt fluidization, circulation of gas and withdrawal of the product from the reactor, requiring a reactor shutdown for removal.

[0005] Similarly, accumulation of resin at the cooler results in a progressively decreasing cooling efficiency, which can eventually lead to elevated operating temperatures and the aforementioned problems. For reasons not completely understood, the use of certain catalysts has been found to create resin accumulations in the system, particularly at the cooler.

[0006] The selection of the catalyst also greatly affects the overall process. Among available catalysts for the polymerization of polyolefins are chromium containing catalysts such as chromium oxide based catalyst systems. Such catalysts have been used and are of importance, especially for the production of high density polyethylene. In particular, these catalyst are of special importance in, for example, blow molding, film, and pipe applications. (*See, e.g.*, U.S. Patent Nos. 4,739,015, 5,244,987, 5,385,991, 6,022,933, 6,429,269, 6,891,001, 6,936,666, and 6,989,344, and EP 0 927 724 B1. *See also*, U.S. Patent Nos. 5,410,002, 5,844,054, 6,180,729, 6,664,352, U.S. Patent Application Publication Nos. 2005/0054790 and 2005/0267269, and Chinese Patent Application Nos. CN96111424.X and CN97106144.0.) Other background references include WO 2006/107373 and WO 2001/49751.

[0007] Accordingly, it would be desirable to provide for an improved polymerization process utilizing chromium containing catalysts and other materials such as, for example, oxygen and organo aluminum compounds.

DO.

SUMMARY

[0008] The present invention is broadly directed to various methods and systems for production of polyolefins such as polyethylene. In certain embodiments, the methods are performed in conjunction with a polymerization reactor system such as a gas-phase reactor system. The invention is also broadly directed to various systems in which fouling may occur.

[0009] A reactor system for producing a polyolefin according to one embodiment of the present invention includes a reactor vessel having therein a chromium oxide-based catalyst that has been reduced with diethyl aluminum ethoxide (DEALE), a monomer feed line for adding a monomer to the reactor system, a flow meter on the monomer feed line, an oxygen supply line for adding oxygen to the reactor system, and a processing unit in communication with the flow meter for controlling a feed rate of the oxygen based on an output of the flow meter. The oxygen is fed to the fluidized bed reactor system at a rate equivalent to about or less than 0.1 parts per million of oxygen relative to a volumetric rate of the monomer added to the fluidized bed reactor system in a class of embodiments.

[0010] In a method for producing a polyolefin according to one embodiment, an optimum operating temperature for producing a polyolefin in a fluidized bed reactor system is determined. A chromium oxide-based catalyst that has been reduced with diethyl aluminum ethoxide (DEALE) is selected based on desired properties of the polyolefin achieved at the operating temperature. Monomers are contacted with the catalyst in the fluidized bed reactor system. A recycle stream of the fluidized bed reactor system is cooled in order to maintain the optimum operating temperature. Oxygen is fed to the fluidized bed reactor system to maintain in the fluidized bed reactor system about a minimum effective amount of oxygen necessary to minimize fouling of the fluidized bed reactor system.

[0011] A method for producing polyethylene, according to one embodiment, includes determining an optimum operating temperature for producing polyethylene in a fluidized bed reactor system, the optimum operating temperature being such that a highest temperature in the fluidized bed reactor system is about

or less than about 20°C below a melting point of the polyethylene. A catalyst is fed to the fluidized bed reactor system, the catalyst being a chromium oxide-based catalyst that has been reduced with diethyl aluminum ethoxide (DEAlE). Ethylene optimally with a comonomer such as hexene or butene is contacted with the catalyst in the fluidized bed reactor system. A recycle stream of the fluidized bed reactor system is cooled for maintaining about the optimum operating temperature. Oxygen is fed to the fluidized bed reactor system at a rate equivalent to about or less than 0.1 parts per million of oxygen relative to a volumetric rate of the ethylene added to the fluidized bed reactor system.

[0012] A method for reducing fouling in a fluidized bed polymerization reactor system according to yet another embodiment includes feeding a chromium oxide-based catalyst that has been reduced with diethyl aluminum ethoxide (DEAlE) to a fluidized bed reactor system, contacting monomers with the catalyst in the fluidized bed reactor system to create a polymer, and feeding oxygen to the fluidized bed reactor system at a rate equivalent to greater than 0 and less than 0.1 parts per million of oxygen relative to a volumetric rate of the monomer added to the fluidized bed reactor system for the purpose of minimizing fouling of the fluidized bed reactor system.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

[0013] Figure 1 is a schematic representation of the general methods, systems and/or apparatus of certain embodiments of the invention illustrating implementation in a fluidized bed polymerization reactor system.

[0014] Figure 2 is a schematic representation of the general methods, systems and/or apparatus of certain embodiments of the invention illustrating implementation in a fluidized bed polymerization reactor system.

DETAILED DESCRIPTION

[0015] Before the present compounds, components, compositions, and/or methods are disclosed and described, it is to be understood that unless otherwise indicated this invention is not limited to specific compounds, components, compositions,

reactants, reaction conditions, ligands, metallocene structures, or the like, as such may vary, unless otherwise specified. It is also to be understood that the terminology used herein is for the purpose of describing particular embodiments only and is not intended to be limiting.

[0016] It must also be noted that, as used in the specification and the appended claims, the singular forms "a," "an" and "the" include plural referents unless otherwise specified. Thus, for example, reference to "a leaving group" as in a moiety "substituted with a leaving group" includes more than one leaving group, such that the moiety may be substituted with two or more such groups. Similarly, reference to "a halogen atom" as in a moiety "substituted with a halogen atom" includes more than one halogen atom, such that the moiety may be substituted with two or more halogen atoms, reference to "a substituent" includes one or more substituents, reference to "a ligand" includes one or more ligands, and the like.

[0017] It has surprisingly been found that the continuous introduction of a small quantity of oxygen reduces fouling in gas phase fluidized bed reactors used for ethylene polymerization with chromium-oxide-based catalysts reduced with diethyl aluminum ethoxide (DEAlE). The amount of oxygen needed is small enough to have negligible effect on product properties and catalyst productivity. This finding allows polymerization to be carried out for longer periods without having to stop production and open the reactor for cleaning. It is believed that this finding extends beyond the production of polyethylene and/or production of polyolefins in a gas-phase fluidized bed reactor with chromium-oxide-based catalysts reduced with DEAlE.

[0018] While the present invention is applicable to gas phase polyolefin production, the broad concepts and teachings herein may also have applicability to many types of processes, including but not limited to, gas phase, gas/solid phase, liquid/solid phase, gas/liquid phase, and gas/liquid/solid phase reactor systems including polymerization reactor systems.

[0019] For ease of understanding of the reader, as well as to place the various embodiments of the invention in a context, much of the following description shall be presented in terms of a commercial, gas phase polyethylene reactor

system. It should be kept in mind that this is done by way of non-limiting example only.

[0020] A general method of the invention can be described, for example, with reference to Figure 1, in which a bulk material 10 is present in a fluidized bed polymerization reactor system 100. Such bulk material can be gaseous, liquid, and/or solid material. In a reactor system, illustrative bulk materials may include one or more of reaction raw materials such as feedstocks, reaction products such as polymer particles, reaction adjuncts such as catalysts, reaction byproducts, *etc.*, and other materials. Thus, the bulk material may include substantially pure individual materials as well as combinations of materials, the material(s) being present in one or more phases. An optimum operating temperature for producing a polyolefin in the fluidized bed reactor system is selected. A chromium oxide-based catalyst that has been reduced with DEAlE is selected based on one or more desired properties of the polyolefin achieved at the selected operating temperature. Monomers are contacted with the catalyst in the fluidized bed reactor system 100. A recycle stream in a recycle line 122 of the fluidized bed reactor system 100 is cooled in order to maintain the optimum operating temperature. Oxygen is fed to the fluidized bed reactor system via one or more oxygen feed lines 40 to maintain in the fluidized bed reactor system about a minimum effective amount of oxygen that minimizes fouling of the fluidized bed reactor system 100. In a class of embodiments, fouling can be considered to be minimized if the reactor system can operate at least about 3 months without requiring opening of the reactor system for cleaning. In preferred embodiments, fouling is considered minimized if the reactor system can operate 6 months, 9 months, 1 year, or 2 years without requiring opening of the reactor system for cleaning.

[0021] In another preferred general approach of the general method described, for example, with reference to Figure 1, a method for producing polyethylene includes determining an optimum operating temperature for producing polyethylene in a fluidized bed reactor system 100, the optimum operating temperature being such that the highest temperature in the fluidized bed reactor system 100 is less than about 20°C below the melting point of polyethylene. A

catalyst is fed to the fluidized bed reactor system 100, the catalyst being a chromium oxide-based catalyst that has been reduced with DEAIE. Monomers are contacted with the catalyst in the fluidized bed reactor system 100. A recycle stream of the fluidized bed reactor system is cooled in order to maintain the optimum operating temperature. Oxygen is fed to the fluidized bed reactor system 100 at a rate equivalent to about or less than 0.1 parts per million of oxygen relative to a volumetric rate of the monomer added to the fluidized bed reactor system 100.

[0022] Further details of fluidized bed polymerization reactor systems including specific materials used in the fabrication are described below, and each of the below-described details are specifically considered in various combination with these and other generally preferred approaches described herein.

[0023] In another preferred general approach of the general method, a catalyst is fed to a fluidized bed reactor system. Monomers are contacted with the catalyst in the fluidized bed reactor system to produce polymer products. Oxygen is fed to the fluidized bed reactor system at a rate equivalent to about or less than 0.1 parts per million of oxygen relative to a volumetric rate of the monomer added to the fluidized bed reactor system for the purpose of minimizing fouling of the fluidized bed reactor system.

[0024] The present invention also includes devices and systems effective for producing polyolefins according to the aforementioned methods. In general, such devices are systems or apparatus that comprise one or more oxygen feeds lines into a fluidized bed polymerization reactor system.

[0025] A preferred general system of the invention includes a reactor vessel 110 (also referred to interchangeably herewith as a reaction vessel), and may include a recycle line 122. The reactor vessel 110 has therein a chromium oxide-based catalyst that has been reduced with diethylaluminum ethoxide (DEAIE). A monomer feed line 111 is coupled to the reactor system for adding a monomer to the reactor system. A flow meter 51 is present on the monomer feed line 111. An oxygen supply line 40 is coupled 156 to the system for adding oxygen to the reactor system. A processing unit 50 is in communication with the flow meter 51

for controlling a feed rate of the oxygen based on an output of the flow meter. In one aspect, the oxygen is fed to the fluidized bed reactor system at a rate equivalent to about or less than 0.1 parts per million of oxygen relative to a volumetric rate of the monomer added to the fluidized bed reactor system.

ADDITION OF OXYGEN TO POLYMERIZATION REACTOR SYSTEMS

[0026] The amount of oxygen needed to obtain the benefits of the invention is a small amount. This finding allows polymerization to be carried out for longer periods without having to stop production and open the reactor for cleaning. It is believed that this finding extends beyond the production of ethylene and/or production of polyolefins in a gas-phase fluidized bed reactor with chromium oxide-based catalysts reduced with DEALE.

[0027] In each of the aforementioned generally preferred approaches and/or embodiments, oxygen may be added to reduce fouling in a variety of processes, including but not limited to, gas phase, gas/solid phase, liquid/solid phase, gas/liquid phase, and gas/liquid/solid phase reactor systems including polymerization reactor systems.

[0028] One or more oxygen feed lines (designated generally collectively using the reference numeral "40," with multiple oxygen feed lines designated more specifically in the various figures as feed lines with circled numbers 1, 2, 3, *etc.* and in the associated text herein as 40-1, 40-2, 40-3, *etc.*) are coupled to the reactor system 100. The amount of oxygen added is preferably about a minimum effective amount of oxygen necessary to minimize fouling of the fluidized bed reactor system.

Fouling

[0029] Fouling in a reactor system such as that shown in Figures 1 and 2 is problematic for several reasons. Fouling of the heat exchanger causes reduced cooling efficiency. Fouling of sensors employed to measure temperature, pressure, flow rate, *etc.* interferes with sensor operations. Fouling at the distributor plate affects the formation and maintenance of the fluidized bed.

[0030] Fouling is particularly problematic at the heat exchanger, which is primarily responsible for maintaining the operating temperature. If the heat exchanger becomes fouled, it becomes less efficient, sometimes requiring a slowing of the production rate to lower heat generation in the reactor vessel. If the fouling is severe, the heat exchanger may fail to adequately cool the materials flowing through it and may allow the temperatures in the system to surpass the melting point of the polymer product. If the temperature surpasses the melting point of the polymer product, referred to as "resin," the resin becomes tacky and forms agglomerates, sheeting, and additional fouling. Agglomerates adversely affect the fluidized bed by disrupting flow. Sheeting along the reactor vessel wall may collapse and cause the bed to collapse, requiring a costly shutdown of the reactor system.

[0031] Fouling in shell and tube heat exchangers on the plate or "tube sheet" at the inlet to the tube array, as well as accumulations in the tubes have been observed in a fluidized bed reactor system producing polyethylene with a chromium oxide-based catalyst that has been reduced with DEAlE.

[0032] In a class of embodiments, it has surprisingly been found that the introduction of a small amount of oxygen in a fluidized bed reactor system creating polyethylene reduces or eliminates fouling, particularly in the heat exchanger of a fluidized bed polyethylene reactor system such as that shown in Figure 1, and is able to do so without significantly affecting product properties or catalyst productivity. Oxygen in a fluidized bed polymerization system tends to function as a catalyst "poison" that reduces production rates and terminates polymerization, generally resulting in a lower molecular weight of the polymer product. Therefore, the introduction of oxygen is typically avoided in polyolefin production processes where high production rates or higher molecular weight product is desired.

[0033] One approach takes this surprising finding and expands it to allow production of polyolefins with high molecular weights and broad molecular weight distributions by careful selection of catalyst properties and operating conditions, as set forth more fully below.

27

Polymerization Reactor Systems

[0034] In each of the aforementioned generally preferred approaches and/or embodiments, a fluidized bed system may include a fluidized bed polymerization reactor system. As briefly noted above, gas phase polymerization reactions may be carried out in fluidized bed polymerization reactors, and may also be formed in stirred or paddle-type reaction systems (*e.g.*, stirred bed systems) which include solids in a gaseous environment. While the following discussion will feature fluidized bed systems, it is to be understood that the general concepts relating to the addition of oxygen to reduce or eliminate fouling, which are discussed relevant to the fluidized bed systems, are also adaptable to the stirred or paddle-type reaction systems as well. The present invention is not limited to any specific type of gas phase reaction system.

[0035] In very general terms, a conventional fluidized bed polymerization process for producing resins and other types of polymers is conducted by passing a gaseous stream containing one or more monomers continuously through a fluidized bed reactor under reactive conditions and in the presence of catalyst at a velocity sufficient to maintain the bed of solid particles in a suspended condition. A continuous cycle is employed where the cycling gas stream, otherwise known as a recycle stream or fluidizing medium, is heated in the reactor by the heat of polymerization. The hot gaseous stream, also containing unreacted gaseous monomer, is continuously withdrawn from the reactor, compressed, cooled and recycled into the reactor. Product is withdrawn from the reactor and make-up monomer is added to the system, *e.g.*, into the recycle stream or reactor vessel, to replace the polymerized monomer. See, for example, U.S. Pat. Nos. 4,543,399, 4,588,790, 5,028,670, 5,317,036, 5,352,749, 5,405,922, 5,436,304, 5,453,471, 5,462,999, 5,616,661, 5,668,228, and 6,689,847. A basic, conventional fluidized bed system is illustrated in Figure 1. The reactor vessel 110 comprises a reaction zone 112 and a velocity reduction zone 114. While a reactor configuration comprising a generally cylindrical region beneath an expanded section is shown in Figure 1, alternative configurations such as a reactor configuration comprising an entirely or partially tapered reactor may also be utilized. In such configurations,

the fluidized bed may be located within a tapered reaction zone but below a region of greater cross-sectional area which serves as the velocity reduction zone of the more conventional reactor configuration shown in Figure 1.

[0036] In general, the height to diameter ratio of the reaction zone can vary in the range of about 1:1 to about 10:1. The cross-sectional area of the velocity reduction zone 114 is typically within the range of from about 2 to about 4 multiplied by the cross-sectional area of the reaction zone 112.

[0037] The reaction zone 112 includes a bed of growing polymer particles, formed polymer particles and a minor amount of catalyst all fluidized by the continuous flow of polymerizable and modifying gaseous components, including inerts, in the form of make-up feed and recycle fluid through the reaction zone. To maintain a viable fluidized bed, the superficial gas velocity through the bed must exceed the minimum flow required for fluidization which is typically from about 0.2 to about 0.5 ft/s for polyolefins. Preferably, the superficial gas velocity is at least 0.2 ft/s above the minimum flow for fluidization or from about 0.4 to about 0.7 ft/s. Ordinarily, the superficial gas velocity will not exceed 5.0 ft/s and is usually no more than about 2.5 ft/s.

[0038] On start-up, the reactor is generally charged with a bed of particulate polymer particles before gas flow is initiated. Such particles help to prevent the formation of localized "hot spots" when catalyst feed is initiated. They may be the same as the polymer to be formed or different. When different, they are preferably withdrawn with the desired newly formed polymer particles as the first product. Eventually, a fluidized bed consisting of desired polymer particles supplants the start-up bed.

[0039] Fluidization is achieved by a high rate of fluid recycle to and through the bed, typically on the order of about 50 times the rate of feed or make-up fluid. This high rate of recycle provides the requisite superficial gas velocity necessary to maintain the fluidized bed. The fluidized bed has the general appearance of dense mass of individually moving particles as created by the percolation of gas through the bed. The pressure drop through the bed is equal to or slightly greater than the weight of the bed divided by the cross-sectional area.

[0040] Referring again to Figure 1, make-up fluids can be fed at points 118 and 119 via recycle line 122. The composition of the recycle stream is typically measured by a gas analyzer 121 and the composition and amount of the make-up stream is then adjusted accordingly to maintain an essentially steady state composition within the reaction zone. The gas analyzer 121 can be positioned to receive gas from a point between the velocity reduction zone 114 and heat exchanger 124, preferably, between compressor 130 and heat exchanger 124.

[0041] To ensure complete fluidization, the recycle stream and, where desired, at least part of the make-up stream can be returned through recycle line 122 to the reactor, for example at inlet 126 below the bed. Preferably, there is a gas distributor plate 128 downstream of the point of return to aid in fluidizing the bed uniformly and to support the solid particles prior to start-up or when the system is shut down. The stream passing upwardly through and out of the bed helps remove the heat of reaction generated by the exothermic polymerization reaction.

[0042] The portion of the gaseous stream flowing through the fluidized bed which did not react in the bed becomes the recycle stream which leaves the reaction zone 112 and passes into the velocity reduction zone 114 above the bed where a major portion of the entrained particles drop back onto the bed thereby reducing solid particle carryover.

[0043] The recycle stream is then compressed in compressor 130 and passed through heat exchanger 124 where the heat of reaction is removed from the recycle stream before it is returned to the bed. Note that the heat exchanger 124 may also be positioned before the compressor 130. An illustrative heat exchanger 124 is a shell and tube heat exchanger, with the recycle gas traveling through the tubes.

[0044] The recycle stream exiting the heat exchange zone is then returned to the reactor at its base 126 and thence to the fluidized bed through gas distributor plate 128. A fluid flow deflector 132 is preferably installed at the inlet to the reactor to prevent contained polymer particles from settling out and agglomerating into a solid mass and to maintain entrained or to re-entrain any particles or liquid which may settle out or become disentrained.

[0045] In this embodiment, polymer product is discharged from line 144. Although not shown, it is desirable to separate any fluid from the product and to return the fluid to the reactor vessel 110.

[0046] In accordance with an embodiment of the present invention, the polymerization catalyst enters the reactor in solid or liquid form at a point 142 through line 148. If the catalyst requires the use of one or more co-catalysts, as is often the case, the one or more cocatalysts may be introduced separately into the reaction zone where they will react with the catalyst to form the catalytically active reaction product. However the catalyst and cocatalyst(s) may be mixed prior to their introduction into the reaction zone.

[0047] The reactor shown in Figure 1 is particularly useful for forming polyolefins such as polyethylene, polypropylene, *etc.* Process conditions, raw materials, catalysts, *etc.* for forming various polyolefins and other reaction products are found in the references incorporated herein. Illustrative process conditions for polymerization reactions in general are listed below to provide general guidance.

[0048] The reactor pressure in a gas phase process may vary from about 100 psig (690 kPa) to about 600 psig (4138 kPa), preferably in the range of from about 200 psig (1379 kPa) to about 400 psig (2759 kPa), more preferably in the range of from about 250 psig (1724 kPa) to about 350 psig (2414 kPa).

[0049] The reactor temperature in a gas phase process may vary from about 30°C to about 125°C. In one approach, the highest temperature in the reactor system is less than about 40°C, 30°C, more preferably less than about 20°C, and even more preferably less than about 15°C below the melting point of the polyolefin being produced. The process can run at even higher temperatures, *e.g.*, less than about 10°C or 5°C below the melting point of the polyolefin being produced. Polyethylene, for example, has a melting point in the range of approximately 120°C to 136°C.

[0050] In one approach, the temperature at the point of highest temperature in the reactor system is less than about 30°C, more preferably less than about 20°C, and

even more preferably less than about 15°C below the melting point of the polyolefin being produced. In a system such as that shown in Figure 1, the point of highest temperature is typically at the outlet of the compressor 130.

[0051] Other gas phase processes contemplated include series or multistage polymerization processes. Also gas phase processes contemplated by the invention include those described in U.S. Pat. Nos. 5,627,242, 5,665,818 and 5,677,375, and EP-A-0 794 200, EP-B1-0 649 992, EP-A-0 802 202, and EP-B-634 421.

[0052] In any of the embodiments described herein, the gas phase process may be operated in a condensing mode, where an inert condensable fluid is introduced to the process to increase the cooling capacity of the reactor system. These inert condensable fluids are referred to as induced condensing agents or ICA's. For further details of condensing mode processes see U.S. Patent Nos. 5,342,749 and 5,436,304.

[0053] In certain embodiments of the invention, it is contemplated that commercial reactors capable of producing greater than 500 lbs of polymer per hour (227 Kg/hr) to about 300,000 lbs/hr (90,900 Kg/hr) or higher of polymer, preferably greater than 1000 lbs/hr (455 Kg/hr), more preferably greater than 10,000 lbs/hr (4540 Kg/hr), even more preferably greater than 25,000 lbs/hr (11,300 Kg/hr), still more preferably greater than 35,000 lbs/hr (15,900 Kg/hr), still even more preferably greater than 50,000 lbs/hr (22,700 Kg/hr) and most preferably greater than 65,000 lbs/hr (29,000 Kg/hr) to greater than 100,000 lbs/hr (45,500 Kg/hr) may be employed.

[0054] Another illustrative fluidized bed polymerization reactor system 200 is shown in Figure 2. As shown, the system 200 is a recirculating system including a fast riser 202, a downcomer 204, and a recirculating pump 206. The monomer(s) and catalyst are added to recycle line 208 via feed 210. In this type of system, the polymerization product is formed primarily in the fast riser 202, but continues to form throughout the system. Polymer particles formed in the fast riser 202 pass through line 212 to an upper inlet port 214 of the downcomer 204. The polymer particles gather in the downcomer, where they move downwardly in a dense, slow moving bed. The bed formed in the downcomer, in a class of

embodiments, may be considered a fluidized bed. Particulate polymer product is discharged from line 216. Although not shown, it is desirable to separate any fluid from the product and to return the fluid to the reactor system 200.

Other Polymerization Systems

[0055] Slower moving masses of particles, while considered "fluidized" for purposes of the invention, are also referred to in the art as "moving beds." Moving beds include particles in such things as mass flow bins, downcomers, *etc.* where solids are slowly moving through a vessel.

[0056] Stirred bed system, while considered "fluidized" for purposes of the invention, include beds stirred or otherwise agitated by a member such as a paddle or plunger rotating or moving through the bed (*e.g.*, stirred bed reactor, blender, *etc.*). Other types of stirred bed systems can be formed by a rotating drum (*e.g.*, with or without internal baffles to enhance mixing), a vessel moving in a see-saw manner, agitation including ultrasonic vibrations applied to the particles or their container, *etc.*

[0057] In general, for example, the reactor systems and methods described herein can be used in connection with liquids and/or gases having a wide range of fluid properties, such as a wide range of viscosities, densities and/or dielectric constants (each such property being considered independently or collectively as to two or more thereof). For example, liquid fluids may generally have viscosities ranging from about 0.1 cP to about 100,000 cP, and/or can have densities ranging from about 0.1 g/cm³ to about 20 g/cm³ and/or can have a dielectric constant ranging from about 1 to about 100. In many embodiments of the invention, the bulk material is a gaseous fluid. Gaseous fluids can, for example, generally have viscosities ranging from about 0.001 to about 0.1 cP, and/or can have densities ranging from about 0.0005 to about 0.1 g/cm³ and/or can have a dielectric constant ranging from about 1 to about 1.1.

[0058] The bulk material may include relatively pure gaseous elements (*e.g.*, gaseous nitrogen, gaseous ethylene). Other components can include relatively pure liquid, solid, or gaseous compounds (*e.g.*, liquid or solid catalyst, gaseous

monomer, air). The various systems of the inventions may also include single-phase or multi-phase mixtures of gases, solids and/or liquids, including for example: two-phase mixtures of solids and gases (*e.g.*, fluidized bed systems), mixtures of gases with a single type of particle, mixtures of gases with different types of particles (*e.g.*, polymer and catalyst particles); and/or three-phase mixtures of gases, liquids and solids (*e.g.*, fluidized bed with liquid catalyst being added). Particular examples of preferred fluids are described herein, including in discussion below regarding preferred applications of the methods and devices of the invention.

[0059] As noted above, oxygen in a fluidized bed polymerization system tends to function as a catalyst "poison" that terminates polymerization and slows the polymer production rate.

[0060] In generally preferred embodiments of the present invention, the amount of oxygen fed to the reactor system should maintain in the fluidized bed reactor system about a minimum effective amount of oxygen necessary to minimize fouling of the fluidized bed reactor system, while exhibiting an insignificant effect on the product properties or catalyst productivity.

[0061] In preferred embodiments of the present invention, the feed rate of the oxygen is set to about a predetermined ratio of a feed rate of a monomer. The feed rate of the oxygen may be fixed, or may vary with the feed rate of the monomer to maintain the predetermined ratio of feed rate of the oxygen to the feed rate of the monomer.

[0062] Typically, the oxygen is fed to the fluidized bed reactor system at a rate equivalent to about or less than 0.1 parts per million volume (ppmv) of oxygen (O_2) relative to a volumetric rate of the monomer added to the fluidized bed reactor system, such as 0.09, 0.075, 0.05, 0.04, 0.03, 0.02, 0.01, 0.005 ppmv, etc. Preferably, the oxygen is fed to the fluidized bed reactor system at about or less than about 0.05 ppmv, and more preferably about or less than about 0.025 ppmv.

[0063] In a class of embodiments, the amount of oxygen needed is small enough to have negligible effect on product properties and catalyst productivity. In one

embodiment, a concentration of oxygen is equivalent to about or less than about 0.05 ppmv of oxygen relative to a volumetric rate of the monomer added to the fluidized bed reactor system, preferably less than about 0.03 ppmv oxygen. In an illustrative embodiment, oxygen is fed to the fluidized bed reactor system at a rate from about 0.005 to about 0.03 ppmv of oxygen relative to a volumetric rate of the monomer added to the fluidized bed reactor system.

[0064] The selected amount of oxygen may depend to some extent on the catalyst selected and the operating temperature. In one approach, a chromium oxide-based catalyst reduced with DEAIE is used to provide a desired product. The amount of oxygen added to the reactor system to reduce or prevent fouling in this embodiment may be considered a function of the type of catalyst in certain embodiments.

Catalyst Systems

[0065] Useful catalysts and catalyst systems useable in various aspects of the invention include chromium containing and chromium oxide-based catalysts as discussed herein.

[0066] It is however desired that any catalytic system used perform well during operation at high space-time yield (*i.e.*, operation maximizing the rate of polymer produced per unit of reactor volume). For example, chromium oxide-based catalysts generally possess adequate productivity and activity as discussed in more detail herein.

[0067] In particular, ethylene polymers having broad molecular weight distributions may be obtained by use of a chromium oxide-based catalyst obtained by calcining a chromium compound carried on an inorganic oxide carrier in a non-reducing atmosphere to activate it such that at least a portion of the carried chromium atoms is converted to hexavalent chromium atoms (Cr^{+6}). The chromium compound is disposed onto silica, fluidized, and heated in the presence of oxygen from about 400°C to 860°C, converting chromium to the $^{+6}$ oxidation state. Chromium oxide catalysts possess adequate productivity and activity.

[0068] Bis-triphenyl silyl chromate on silica (SC catalysts) are one type of inorganic oxide-supported Cr catalyst. SC-type catalysts may be reduced with aluminum alkyl-type compounds, such as DEAIE, during a catalyst preparation step prior to addition to the reactor. Such catalysts produce polyethylene with desirable broader molecular weight distribution. Chromium oxide-on-silica catalysts reduced with aluminum alkyl-type compounds such as DEAIE represent one pathway to improved catalyst systems for polyethylene having characteristics of those typically formed using silylchromate-on-silica catalysts.

[0069] A chromium oxide-based catalyst reduced with such a reducing agent will have certain properties based on, among other things, the molar ratio of reducing agent to chromium.

[0070] Information about these and other types of catalysts as well as characteristics of the polymer products formed may be found in U.S. Patent No. 6,989,344.

[0071] In an embodiment, a chromium oxide-based catalyst used for high density polyethylene applications includes a chromium oxide disposed on dehydrated silica and subsequently reduced with DEAIE to provide polyethylene with a broader molecular weight distribution.

[0072] In general, where chromium oxide catalyst reduced with DEAIE is used to produce polyethylene, the higher the DEAIE/Cr molar ratio, the lower the molecular weight. Lower temperature broadens the molecular weight distribution of the polymer. Lower reactor temperature may also limit the production rate of a reactor because of reactor cooling limitations. The higher the DEAIE/Cr ratio, the lower the productivity of the reactor system. Thus, the DEAIE/Cr ratio of the catalyst in conjunction with the operating temperature greatly determine the product characteristics and production rates.

[0073] The molar ratio of reducing agent to chromium may be selected in order to minimize the amount of oxygen needed to reduce fouling adequately in the reactor system, while simultaneously providing the desired product molecular weight and distribution and high production rate at an optimal operating temperature.

[0074] In one approach, a chromium oxide-based catalyst that has been reduced with DEAIE is selected based on a desired property of the polymer and the operating temperature of the reactor system or portion thereof.

[0075] In another approach, a chromium oxide-based catalyst that has been reduced with DEAIE is selected based on a desired polymer of the polyolefin, the operating temperature of the reactor system or portion thereof, and a desired feed rate of oxygen.

[0076] In a class of embodiments, preferred catalysts may have a DEAIE/Cr molar ratio from about 0.1 to about 10, alternatively from about 1 to about 8. In an embodiment, one range of catalyst formulations has a DEAIE/Cr molar ratio from about 2 to about 6. In another embodiment, a molar ratio of DEAIE/Cr is less than about 2. In yet another embodiment, the molar ratio of DEAIE/Cr is less than about 1.

Operating Conditions

[0077] The operating conditions of the reactor and other systems are not narrowly critical to the invention in some embodiments. While general operating conditions have been provided for some embodiments, the process conditions may vary widely including varying temperature, pressure, fluid flowrate, *etc.*

[0078] For example, higher operating temperatures generally allow a higher maximum production rate. Therefore, in a class of embodiments, the invention uses a high operating temperature in order to obtain a high production rate. A catalyst may be selected to produce a desired product at the selected optimum temperature. The amount of oxygen is selected as set forth herein.

[0079] As mentioned above, preferred embodiments operate at an optimum temperature to maximize the production rate. The optimum operating temperature, of course, is a relative term, as the temperature at various points in the reactor system will be different. Therefore, the optimum operating temperature may be based on a temperature in the fluidized bed, in a recycle stream (before or after the heat exchanger), *etc.* The optimum operating

temperature may also be based on an average of preferred temperatures at various points in the system.

[0080] Considerations when selecting the optimum temperature include functionality of the catalyst at a given temperature, the melting point of the polymer product, *etc.*

[0081] In generally preferred embodiments, the optimum temperature will fall within the ranges provided above.

[0082] With further reference to Figures 1 and 2 in an embodiment, one or more oxygen feed lines 40 are present to allow injection of oxygen into the reactor system 100.

[0083] In general, as noted above, the particular oxygen feed system of the methods and systems and apparatus of the present invention is not limited. Generally, the oxygen feed lines 40 are coupled to a master feed line 152 that is in turn coupled to a source of oxygen (not shown).

[0084] The source of oxygen may be a tank 160 containing pure or substantially pure oxygen. More typically, the oxygen is diluted in an inert gas such as Ar, N₂, *etc.* Generally, the more dilute the oxygen, the greater the control the system or operator will have over the quantity of oxygen added to the system.

[0085] The amount of oxygen added may be controlled by processing unit 50 in cooperation with flow control valves 154 in communication with the processing unit 50, as discussed more fully below.

[0086] With further reference to Figures 1 and 2 in an embodiment, the oxygen feed lines 40 can be placed in many different positions along or in the system containing the bulk material.

[0087] In certain embodiments, it is advantageous to insert an oxygen feed line 40 into the system just prior to the point at which fouling is desired to be reduced.

[0088] In the fluidized bed polymerization reactor system 100 of Figure 1, for example, some oxygen feed lines, *e.g.*, 40-1, 40-2, 40-3, 40-4, 40-5, 40-6, 40-7 inject oxygen into the reactor vessel 110. Other oxygen feed lines *e.g.*, 40-8, 40-9,

40-10, 40-11 can be positioned at virtually any position along the recirculation system.

[0089] In particularly preferred embodiments, an oxygen feed line 40 is located between the reaction vessel 110 and the heat exchanger 124 upstream of the reaction vessel 110. This positioning is believed to provide targeted reduction of fouling of the distribution plate 128 in some embodiments.

[0090] In other particularly preferred embodiments, an oxygen feed line 40 is located between either the reaction vessel 110 and the heat exchanger 124 or between the compressor 130 and the heat exchanger 124. This positioning is believed to provide targeted reduction of fouling in the heat exchanger 124, which is particularly important where elevated operating temperatures are being used, and noting that the recycle gas exits the compressor 130 at a higher temperature than it has when it enters the compressor 130 in some embodiments.

[0091] The oxygen feed line may also connect directly to the monomer feed line to the reaction system.

[0092] As mentioned above, while the flow control valve 154 is described above and below in terms of being coupled to an external processing unit 50, the circuitry may also be implemented with the flow control valve 154 in a single standalone unit. As an example, the flow control valve 154 may comprise a flow meter, a signal processing circuit, and/or a data retrieval circuit.

[0093] As noted above, the rate of introduction of oxygen into the reactor system may be relative to a flow rate of the monomer(s), *e.g.*, ethylene. Accordingly, in one approach, during steady-state operations, the processing unit receives a signal from the flow meter 51 on the ethylene feed line 111, calculates the proper amount of oxygen to add to the system, and adjusts one or more of the flow control valves 154 accordingly.

[0094] In another embodiment, the processing unit 50 may adjust the flow rate of oxygen into the system based on the output of a flow meter or other device indicative of fouling. For instance, as fouling occurs in a shell and tube heat

exchanger, the pressure drop across it increases and/or the heat transfer coefficient diminishes.

Polymer Products

[0095] Polyolefins that may be produced according to the invention include, but are not limited to, those made from olefin monomers such as ethylene and one other, linear or branched, alpha-olefin monomers containing 3 to about 20 carbon atoms. Homopolymers or interpolymers of ethylene and other alpha-olefin monomers, with densities ranging from about 0.860 to about 0.970 g/cc may be made. Suitable higher alpha-olefin monomers include, for example, propylene, 1-butene, 1-pentene, 1-hexene, 4-methyl-1-pentene, and 1-octene. Olefin polymers according to the invention may also be based on or contain conjugated or non-conjugated dienes, such as linear, branched, or cyclic hydrocarbon dienes having from about 4 to about 20, preferably 4 to 12, carbon atoms. Preferred dienes include 1,4-pentadiene, 1,5-hexadiene, 5-vinyl-2-norbornene, 1,7-octadiene, vinyl cyclohexene, dicyclopentadiene, butadiene, isoprene, ethylidene norbornene and the like. Aromatic compounds having vinyl unsaturation such as styrene and substituted styrenes, and polar vinyl monomers such as acrylonitrile, maleic acid esters, vinyl acetate, acrylate esters, methacrylate esters, vinyl trialkyl silanes and the like may be polymerized according to the invention as well. Specific polyolefins that may be made according to the invention include, for example, high density polyethylene, medium density polyethylene (including ethylene-butene copolymers and ethylene-hexene copolymers), homopolymer polyethylene, polypropylene, ethylene/propylene rubber (EPR), ethylene/propylene/diene terpolymers (EPDM), polybutadiene, polyisoprene and the like.

[0096] It should be kept in mind that various steps performed in the methodology presented herein may be performed in any combination in each of the various combinations and permutations of the present invention.

EXAMPLES

[0097] It is to be understood that while the invention has been described in conjunction with the specific embodiments thereof, the foregoing description is intended to illustrate and not limit the scope of the invention. Other aspects, advantages and modifications will be apparent to those skilled in the art to which the invention pertains.

[0098] Therefore, the following examples are put forth so as to provide those skilled in the art with a complete disclosure and description of how to make and use the compounds of the invention, and are not intended to limit the scope of that which the inventors regard as their invention.

[0099] Examples 1 and 2 provide illustrative methods for preparation of chemically-reduced chromium oxide-based catalysts. In comparative Examples 3 and 4, fouling of the cooler and distribution plate is characterized under polymerization conditions at which no oxygen is fed to the reactor system. Examples 5 and 6 illustrate the effect on fouling when oxygen is fed to the reactor system.

Example 1 - Preparation of DEAlE-reduced chromium oxide-based catalyst.

[0100] In an illustrative method for chemically reducing chromium oxide-based catalyst, presented by way of example only, 3 grams of 957HS silica support containing 0.5 wt% Cr, from Grace Davison segment of W. R. Grace and Co., was activated with air at 600°C. The activated catalyst was placed in a 50-mL flask with a stir bar under inert atmosphere. Thirty-five mL of dry degassed hexane was added and the mixture was heated to 50° C. The reducing agent DEAlE was then added via syringe (all reagents are 20-25 wt % in hexane) at the desired reducing agent/chromium ratio. After 30 minutes, drying was commenced. Drying can be done under high vacuum or with a nitrogen purge. Catalyst was stored under nitrogen until used. Information about the catalysts produced by this method is found in U.S. Patent No. 6,989,344.

Example 2 - Preparation of DEAIE-reduced chromium oxide-based catalyst.

[0101] In another illustrative method for chemically reducing chromium oxide-based catalyst, presented by way of example only, 3 grams of C35100 MS silica support containing 0.5 wt% Cr, from PQ Corporation, was activated with air at 600°C. The activated catalyst was placed in a 50-mL flask with a stir bar under inert atmosphere. Thirty-five mL of dry degassed hexane was added and the mixture was heated to 50° C. The reducing agent DEAIE was then added via syringe (all reducing agents are 20-25 wt % in hexane) at the desired reducing agent/chromium ratio. After 30 minutes, drying was commenced. Drying can be done under high vacuum and/or with a nitrogen purge. Catalyst was stored under nitrogen until used. Information about the catalysts produced by this method is found in U.S. Patent No. 6,989,344.

Comparative Example 3 - no oxygen fed

[0102] Polyethylene products were made in a gas-phase, fluidized-bed reactor with chromium oxide catalysts reduced with DEAIE. An example of the catalyst preparation is shown in Example 1. The fluidized bed operated at a superficial gas velocity (SGV) of 1.75 ft/s. For the different products made, reactor temperature ranged from 93° to 103°C. Reactor pressure was 360 psig. An ethylene partial pressure of 200 psi was maintained. The molar ratio of hydrogen to ethylene in the cycle gas was maintained at 0.05. The molar ratio of 1-hexene to ethylene in the cycle gas was varied in order to make products with resin densities ranging from 0.940 to 0.952 g/cm³.

[0103] Products were made with Flow Index (I_{21}/I_2) [ASTM D-1238] ranging from 5 to 22 dg/min. In order to achieve the desired Flow Index, catalysts with an appropriate molar ratio of DEAIE/Cr were selected. The DEAIE/Cr ratios used varied from 2 to 5. No oxygen was added to the reactor.

[0104] Fouling within the reactor system was monitored by measuring pressure drops across the cooler and across the gas distribution plate. An increase in

pressure drop during a period in which the SGV was constant indicates an increase in fouling.

[0105] One day after operation with the DEALE-reduced chromium oxide catalyst began, fouling of the distribution plate was indicated. Over a nine-day period in which SGV was either constant or slowly decreasing, the pressure drop across the distribution plate increased at an average rate of 0.33 psi/day. During this same period, pressure drop across the cooler increased at a slower rate, 0.15 psi/day.

Comparative Example 4 - no oxygen fed

[0106] Similar polyethylene products to those in Example 3 were again made in a fluidized-bed reactor. Preparation of the catalysts used is exemplified by Example 2. The SGV in the polymerization reactor was 1.75 ft/s. Reactor temperature was varied from 95° to 105°C. Reactor pressure was 360 psig. Ethylene partial pressure was maintained at 200 psi and molar ratio of hydrogen to ethylene in the cycle gas was 0.05. The feed rate of 1-hexene was adjusted for different products for which the resin density ranged from 0.938 to 0.954 g/cm³. Flow Index of the products ranged from 8 to 40 dg/min. The DEALE/Cr ratios on the catalysts for production of these products ranged from 5.1 to 8.4. No oxygen was fed to the reactor.

[0107] One and a half days after commencement of the reactor, pressure drop across the distribution plate began to increase. The pressure drop steadily increased over 14.5 days at an average rate of 0.35 psi/day. Fouling of the cooler did not change appreciably for the first 10 days of operation with the DEALE-reduced chromium oxide catalysts. However, pressure drop increased rapidly over the next two days and remained high.

Example 5 - Control of fouling with oxygen.

[0108] Polyethylene products were made in a fluidized-bed reactor using DEALE-reduced chromium catalysts. The catalysts were prepared like those in Example 2, with the following differences. The chromium-impregnated support was C35300

MS from PQ Corporation. Catalysts were activated at either 600° or 800°C. Reduction of the catalysts resulted in DEAIE/Cr molar ratios ranging from 2.8 to 5.1.

[0109] Reactor pressure was 360 psig and reactor temperature was 99°C. Ethylene partial pressure was 200 psi and the molar ratio of hydrogen to ethylene was held at 0.05. The molar ratio of 1-hexene to ethylene in the cycle gas ranged from 0.0031 to 0.0082, producing polyethylene with resin densities ranging from 0.945 to 0.952 g/cm³. Flow Index for the products made ranged from 6 to 12 dg/min.

[0110] At the time that one of these catalysts was first introduced to the reactor, there was already considerable fouling in the system. The SGV was initially 1.6 ft/s; it eventually dropped to 1.15 ft/s. After these catalysts were fed to the reactor, pressure drop across the cooler continued to increase, even as the SGV decreased. After five days of operation, feeding of oxygen was initiated downstream of the cooler. It was added at a concentration relative to the ethylene feed rate of 0.030 ppmv for 12 hours. During this period, the pressure drops across both the cooler and distribution plate stabilized.

[0111] After a 20-hour respite of no oxygen fed, feeding resumed at a concentration of 0.06 to 0.11 ppmv for three days. At this higher oxygen concentration, the SGV and pressure drops across the cooler and distribution plate each stabilized. Oxygen feed was then shut off for one day and SGV again dropped. Also, pressure drop across the cooler increased sharply but pressure drop across the distribution plate decreased. Oxygen feed was resumed at a concentration of 0.012 ppmv for 20 hours; SGV and both pressure drops stabilized.

Example 6 - Control of Fouling with oxygen

[0112] Polyethylene products were made in a fluidized-bed reactor using DEAIE-reduced chromium catalysts. The catalysts were prepared like those in Example 2, with the following differences. The chromium-impregnated support was C35300

MS from PQ Corporation. Catalysts were activated at 600° C. Reduction of the catalysts resulted in DEAIE/Cr molar ratios ranging from 3.2 to 7.1.

[0113] Reactor pressure was 360 psig. Temperature ranged from 94° to 106°C. Ethylene partial pressure was 200 psi and the molar ratio of hydrogen to ethylene was held at 0.05. The molar ratio of 1-hexene to ethylene in the cycle gas ranged from 0.004 to 0.014. SGV was steady at 1.72 +/- 0.02 ft/s. There was always some oxygen being fed to the reactor system; the concentration relative to ethylene feed ranged from 0.02 to 0.12 ppmv.

[0114] During 11 days of operation, fouling of the cooler and distribution plate was negligible. Increase in pressure drop across the distribution plate averaged only 0.005 psi/day. There was no change in pressure drop across the cooler.

Example 7 - effect of oxygen on product and catalyst

[0115] Data from the previous examples were analyzed in order to estimate the average effect of oxygen concentration on catalyst productivity and on Flow Index of the product. The following approximate relationships were determined:

$$\text{Productivity, lb polymer/lb catalyst} = \text{Constant} - 13800 * O_2, \text{ ppmv}$$

$$\ln FI = \text{Constant} + 2.4 * O_2, \text{ ppmv}$$

[0116] These examples show that feeding of oxygen at concentrations as low as less than or about 0.02 ppmv reduce fouling of the gas distribution plate and cooler dramatically when DEAIE-reduced chromium oxide catalysts are used. Furthermore, the effect of oxygen on catalyst productivity is negligible at oxygen concentrations below or at about 0.03 ppmv. In addition, the effect of oxygen on FI of the polymer is minor at oxygen concentrations below or at about 0.03 ppmv.

[0117] The phrases, unless otherwise specified, "consists essentially of" and "consisting essentially of" do not exclude the presence of other steps, elements, or materials, whether or not, specifically mentioned in this specification, as long as such steps, elements, or materials, do not affect the basic and novel characteristics of the invention, additionally, they do not exclude impurities normally associated with the elements and materials used.

[0118] For the sake of brevity, only certain ranges are explicitly disclosed herein. However, ranges from any lower limit may be combined with any upper limit to recite a range not explicitly recited, as well as, ranges from any lower limit may be combined with any other lower limit to recite a range not explicitly recited, in the same way, ranges from any upper limit may be combined with any other upper limit to recite a range not explicitly recited. Additionally, within a range includes every point or individual value between its end points even though not explicitly recited. Thus, every point or individual value may serve as its own lower or upper limit combined with any other point or individual value or any other lower or upper limit, to recite a range not explicitly recited.

[0119] All priority documents are herein fully incorporated by reference for all jurisdictions in which such incorporation is permitted and to the extent such disclosure is consistent with the description of the present invention. Further, all documents and references cited herein, including testing procedures, publications, patents, journal articles, etc. are herein fully incorporated by reference for all jurisdictions in which such incorporation is permitted and to the extent such disclosure is consistent with the description of the present invention.

[0120] While the invention has been described with respect to a number of embodiments and examples, those skilled in the art, having benefit of this disclosure, will appreciate that other embodiments can be devised which do not depart from the scope and spirit of the invention as disclosed herein.

36.

Claims

What is claimed is:

1. A method for producing a polyolefin, the method comprising:
determining an optimum operating temperature for producing a polyolefin
in a fluidized bed reactor system;
selecting a chromium oxide-based catalyst that has been reduced with
diethyl aluminum ethoxide (DEALE) based on desired properties
of the polyolefin achieved at the operating temperature;
contacting a monomer with the chromium oxide-based catalyst in the
fluidized bed reactor system;
cooling a recycle stream of the fluidized bed reactor system in order to
maintain the optimum operating temperature; and
feeding oxygen to the fluidized bed reactor system to maintain in the
fluidized bed reactor system in an effective amount of oxygen
necessary to minimize fouling of the fluidized bed reactor system.
2. The method as recited in claim 1, wherein the catalyst is a chromium oxide
on dehydrated silica.
3. The method of any one of the preceding claims, wherein the feed rate of
the oxygen is set to about a predetermined ratio of a feed rate of a
monomer, wherein the feed rate of the oxygen varies with the feed rate of
the monomer to maintain the predetermined ratio of feed rate of the
oxygen to the feed rate of the monomer.
4. The method of any one of the preceding claims, wherein the oxygen is fed
to the fluidized bed reactor system at a rate equivalent to less than 0.1 parts
per million of oxygen relative to a volumetric rate of the monomer added
to the fluidized bed reactor system.

5. The method of any one of the preceding claims, wherein the oxygen is fed to the fluidized bed reactor system at a rate equivalent from than 0 to less than 0.1 parts per million of oxygen relative to a volumetric rate of the monomer added to the fluidized bed reactor system.
6. The method of any one of the preceding claims, wherein the oxygen is fed to the fluidized bed reactor system at a rate equivalent to less than about 0.05 parts per million of oxygen relative to a volumetric rate of the monomer added to the fluidized bed reactor system.
7. The method of any one of the preceding claims, wherein the optimum operating temperature is such that a highest temperature in the fluidized bed reactor system is less than about 20°C below a melting point of the polyolefin.
8. The method of any one of the preceding claims, wherein the optimum operating temperature is such that a highest temperature in the fluidized bed reactor system is less than about 15°C below a melting point of the polyolefin.
9. The method as recited in claim 8, wherein the oxygen is fed to the fluidized bed reactor system at a rate equivalent to less than 0.1 parts per million of oxygen relative to a volumetric rate of the monomer added to the fluidized bed reactor system.
10. The method as recited in claim 8, wherein the oxygen is fed to the fluidized bed reactor system at a rate equivalent to less than about 0.05 parts per million of oxygen relative to a volumetric rate of the monomer added to the fluidized bed reactor system.

11. The method of any one of the preceding claims, wherein the amount of oxygen present in the fluidized bed reactor system has a negligible effect on properties of the polyolefin.
12. The method of any one of the preceding claims, wherein the amount of oxygen present in the fluidized bed reactor system has a negligible effect on the productivity of the catalyst.
13. The method of any one of the preceding claims, wherein the oxygen is fed to a recycle stream of the fluidized bed reactor system between a reaction vessel thereof and a heat exchanger thereof.
14. The method as recited in any one of claims 1-12, wherein the oxygen is fed to a recycle stream of the fluidized bed reactor system between a compressor thereof and a heat exchanger thereof.
15. The method as recited in any one of claims 1-12, wherein the oxygen is fed to a recycle stream of the fluidized bed reactor system between a compressor thereof and a heat exchanger thereof.
16. The method as recited in any one of claims 1-12, wherein the oxygen is fed to a recycle stream of the fluidized bed reactor system between a compressor thereof and a reaction vessel thereof.
17. The method as recited in any one of claims 1-12, wherein the oxygen is fed to a recycle stream of the fluidized bed reactor system upstream of a reaction vessel thereof.
18. The method of any one of the preceding claims, wherein a molar ratio of DEAIE/Cr in the catalyst is less than about 10/1.

19. The method of any one of the preceding claims, wherein a molar ratio of DEAIE/Cr in the catalyst is from about 0.1 to about 10.
20. A method for producing polyethylene, the method comprising:
 - determining an optimum operating temperature for producing polyethylene in a fluidized bed reactor system, the optimum operating temperature being such that a highest temperature in the fluidized bed reactor system is less than about 20°C below a melting point of the polyethylene;
 - feeding a catalyst to the fluidized bed reactor system, the catalyst being a chromium oxide-based catalyst that has been reduced with diethyl aluminum ethoxide (DEAIE);
 - contacting ethylene with the catalyst in the fluidized bed reactor system;
 - cooling a recycle stream of the fluidized bed reactor system for maintaining about the optimum operating temperature; and
 - feeding oxygen to the fluidized bed reactor system at a rate equivalent to less than 0.1 parts per million of oxygen relative to a volumetric rate of the ethylene added to the fluidized bed reactor system.
21. The method as recited in claim 20, wherein the feed rate of the oxygen is set to about a predetermined ratio of a feed rate of the ethylene, wherein the feed rate of the oxygen varies with the feed rate of the ethylene to maintain the predetermined ratio of feed rate of the oxygen to the feed rate of the ethylene.
22. The method as recited in any one of claims 20-21, wherein the oxygen is fed to the fluidized bed reactor system at a rate from greater than 0 and less to 0.1 parts per million of oxygen relative to the volumetric rate of the ethylene added to the fluidized bed reactor system.
23. The method as recited in any one of claims 20-22, wherein the optimum operating temperature is such that a highest temperature in the fluidized

bed reactor system is less than about 15°C below the melting point of polyethylene.

24. The method as recited in any one of claims 20, 21, and 23, wherein the oxygen is fed to the fluidized bed reactor system at a rate equivalent to less than about 0.05 parts per million of oxygen relative to the volumetric rate of the ethylene added to the fluidized bed reactor system.
25. The method as recited in any one of claims 20-24, wherein the amount of oxygen present in the fluidized bed reactor system has a negligible effect on properties of the polyethylene.
26. The method as recited in any one of claims 20-25, wherein the amount of oxygen present in the fluidized bed reactor system has a negligible effect on a productivity of the catalyst.
27. The method as recited in any one of claims 20-26, wherein the oxygen is fed to a recycle stream of the fluidized bed reactor system between a reaction vessel thereof and a heat exchanger thereof.
28. The method as recited in any one of claims 20-26, wherein the oxygen is fed to a recycle stream of the fluidized bed reactor system between a compressor thereof and a heat exchanger thereof.
29. The method as recited in any one of claims 20-26, wherein the oxygen is fed to a recycle stream of the fluidized bed reactor system between a compressor thereof and a heat exchanger thereof.
30. The method as recited in any one of claims 20-26, wherein the oxygen is fed to a recycle stream of the fluidized bed reactor system upstream of a reaction vessel thereof.

31. The method as recited in any one of claims 20-30, wherein a molar ratio of DEAlE/Cr in the catalyst is less than about 10/1.
32. The method as recited in any one of claims 20-31, wherein a molar ratio of DEAlE/Cr in the catalyst is from about 0.1 to about 10.
33. A method for reducing fouling in a fluidized bed polymerization reactor system, the method comprising:
feeding a chromium oxide-based catalyst that has been reduced with diethyl aluminum ethoxide (DEAlE) to a fluidized bed reactor system;
contacting monomers with the catalyst in the fluidized bed reactor system to produce a polymer; and
feeding oxygen to the fluidized bed reactor system at a rate from greater than 0 to less than 0.1 parts per million of oxygen relative to a volumetric rate of the monomer added to the fluidized bed reactor system to minimize fouling of the fluidized bed reactor system.
34. The method as recited in claim 33, wherein the polymer is polyethylene.
35. The method as recited in any one of claims 33-34, wherein a molar ratio of DEAlE/Cr in the catalyst is less than about 10/1.
36. The method as recited in any one of claims 33-35, wherein a molar ratio of DEAlE/Cr in the catalyst is from about 0.1 to about 10.
37. The method as recited in any one of claims 33-36, wherein the feed rate of the oxygen is set to about a predetermined ratio of a feed rate of the monomer, wherein the feed rate of the oxygen varies with the feed rate of the monomer to maintain the predetermined ratio of feed rate of the oxygen to the feed rate of the monomer.

38. The method as recited in any one of claims 33-37, wherein the oxygen is fed to the fluidized bed reactor system at a rate equivalent to less than about 0.05 parts per million of oxygen relative to the volumetric rate of the monomer added to the fluidized bed reactor system.
39. The method as recited in any one of claims 33-38, wherein the amount of oxygen present in the fluidized bed reactor system has a negligible effect on properties of the polyolefin.
40. The method as recited in any one of claims 33-39, wherein the amount of oxygen present in the fluidized bed reactor system has a negligible effect on a productivity of the catalyst.
41. The method as recited in any one of claims 33-40, wherein the oxygen is fed to a recycle stream of the fluidized bed reactor system between a reaction vessel thereof and a heat exchanger thereof upstream of the reaction vessel.
42. The method as recited in any one of claims 33-40, wherein the oxygen is fed to a recycle stream of the fluidized bed reactor system between a compressor thereof and a heat exchanger thereof.
43. The method as recited in any one of claims 33-40, wherein the oxygen is fed to a recycle stream of the fluidized bed reactor system between a compressor thereof and a heat exchanger thereof.
44. The method as recited in any one of claims 33-40, wherein the oxygen is fed to a recycle stream of the fluidized bed reactor system upstream of a reaction vessel thereof.
45. A reactor system for producing a polyolefin, the reactor system comprising:

a reactor vessel having therein a chromium oxide-based catalyst that has been reduced with diethyl aluminum ethoxide (DEALE);
a monomer feed line for adding a monomer to the reactor system;
a flow meter on the monomer feed line;
an oxygen supply line for adding oxygen to the reactor system; and
a processing unit in communication with the flow meter for controlling a feed rate of the oxygen based on an output of the flow meter,
wherein the oxygen is fed to the fluidized bed reactor system at a rate equivalent to less than 0.1 parts per million of oxygen relative to a volumetric rate of the monomer added to the fluidized bed reactor system.

46. The system as recited in claim 45, wherein the oxygen is fed to the reactor system upstream of the reactor vessel.
47. The system as recited in any one of claims 45-46, further comprising a heat exchanger, wherein the oxygen is fed to the reactor system upstream of the heat exchanger.
48. The system as recited in any one of claims 45-46, further comprising a heat exchanger and a compressor, wherein the oxygen is fed to the reactor system between the heat exchanger and the compressor.
49. The system as recited in any one of claims 45-48, wherein the monomer is ethylene.
50. The system as recited in any one of claims 45-46, wherein the oxygen is fed to the fluidized bed reactor system at a rate from greater than 0 to less than 0.1 parts per million of oxygen relative to a volumetric rate of the monomer added to the fluidized bed reactor system.

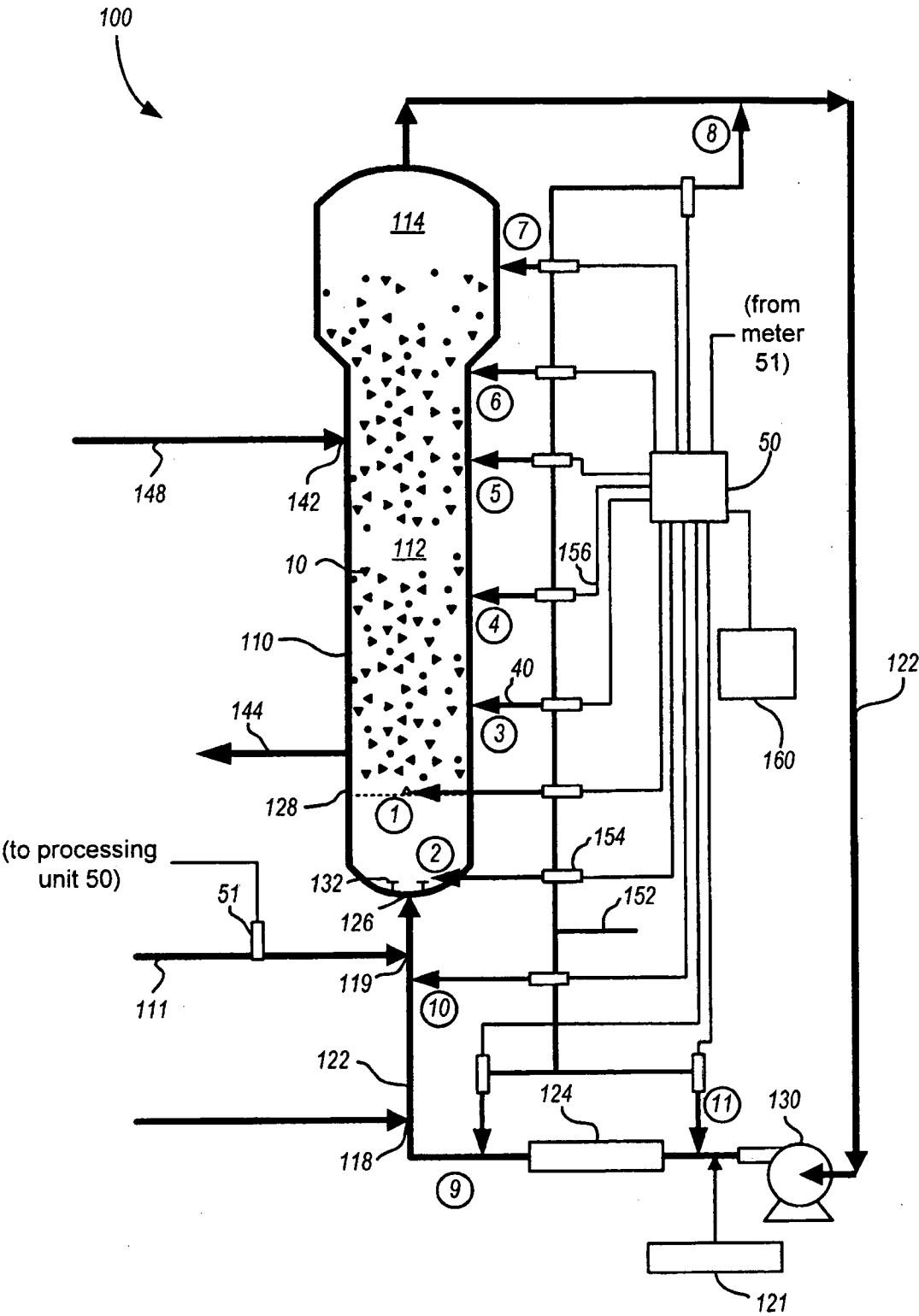


Figure 1

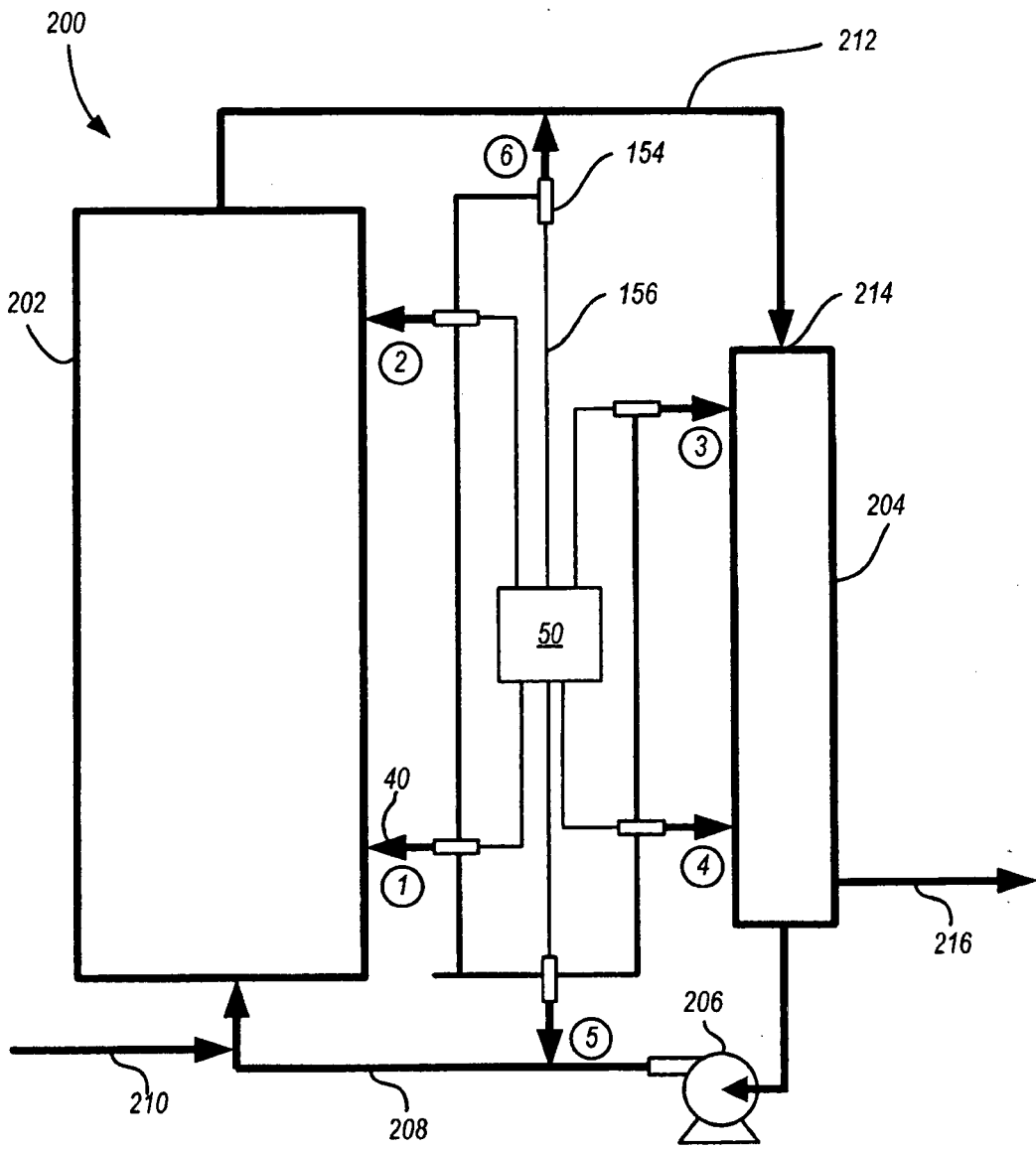


Figure 2

[En el margen derecho de la memoria, reivindicaciones y resumen aparece lo siguiente:] 2007U015.PRV

SISTEMAS Y MÉTODOS PARA LA FABRICACIÓN DE POLIOLEFINAS

CAMPO DE LA INVENCION

[0001] La presente invención se refiere a los diversos métodos y sistemas para utilizar oxígeno en un sistema de reactor de polimerización de poliolefinas. En ciertas realizaciones, los métodos se llevan a cabo junto con un sistema de reactor de polimerización tal como un sistema de reactor de fase gaseosa.

ANTECEDENTES

[0002] En un proceso de fase gaseosa para la producción de poliolefinas tal como polietileno, un alqueno gaseoso (ejemplo, etileno), hidrógeno, opcionalmente un comonomero y otras materias primas se convierten en un producto poliolefínico. Generalmente, los reactores de fase gaseosa incluyen un reactor de lecho fluidizado, un compresor, y un enfriador (intercambiador de calor). La reacción se mantiene en un lecho fluidizado de dos fases de reactantes granulares gaseosos y de polietileno por medio del gas fluidizante que se hace pasar a través de la placa distribuidora que se encuentra cerca del fondo del recipiente del reactor. El recipiente del reactor está normalmente construido de acero al carbono y calibrado para su operación a presiones de hasta alrededor de 31 bars (o alrededor de 3,1 MPa). El catalizador se inyecta al lecho fluidizado. El calor de la reacción se transfiere a la corriente de gas circulante. Esta corriente de gas se comprime y se enfría en la línea de reciclado externa y luego se vuelve a introducir a la parte inferior del reactor donde pasa a través de una placa distribuidora. Las corrientes de alimentación preparadas se agregan para mantener las concentraciones del reactante deseadas para proporcionar un proceso de polimerización continuo.

[0003] El funcionamiento de la mayoría de los sistemas de reactores críticamente depende de una buena mezcla para que las condiciones del reactor sean uniformes, para la remoción del calor, y para el funcionamiento efectivo del catalizador. El proceso debe ser controlable, y capaz de un alto promedio de producción. En general, cuanto más alta es la temperatura de operación, mayor es la capacidad de lograr un alto promedio de producción. Sin embargo, a medida que la temperatura de operación se acerca al punto de fusión del producto poliolefínico y excede el mismo, las partículas de poliolefina se tornan viscosas y se funden. El próximo evento es una interacción de fuerzas que dan como resultado la aglomeración de partículas con las partículas adyacentes. El resultado siguiente es la formación de láminas de polímero fusionadas a lo largo de la pared del recipiente y a lo largo de otras partes del sistema del reactor. Los ciclos progresivos de este proceso pueden eventualmente resultar en el crecimiento de la lámina y en su caída al lecho fluido. Estas láminas interrumpen la fluidización, la circulación de gas, y la extracción del producto del reactor, haciendo necesario el corte del reactor para su extracción.

[0004] En forma similar, la acumulación de resina en el enfriador da como resultado una progresiva disminución de la eficiencia del enfriado, que puede eventualmente conducir a temperaturas de operación elevadas y a los problemas antes mencionados. Por razones que no se entienden completamente, se ha descubierto que el uso de ciertos catalizadores crea acumulaciones de resina en el sistema, especialmente en el enfriador.

[0005] También la selección del catalizador afecta enormemente el proceso en su totalidad. Entre los catalizadores disponibles para la polimerización de poliolefinas se encuentran los catalizadores con contenido de cromo tales como los sistemas catalizadores con base de óxido de cromo. Dichos catalizadores se han usado y son importantes especialmente para la producción de polietileno de

alta densidad. En particular, estos catalizadores son especialmente importantes en, por ejemplo, moldeado por soplado, laminado, y aplicaciones de tubería. (Ver, por ejemplo, las Patentes U.S. Nos. 4.739.015, 5.244.987, 5.385.991, 6.022.933, 6.429.269, 6.891.001, 6.936.666, and 6.989.344, y EP 0 927 724 B1. Ver, también, las Patentes U.S. Nos. 5.410.002, 5.844.054, 6.180.729, 6.664.352, la Publicación de las Solicitudes de las Patentes U.S. Nos. 2005/0054790 y 2005/0267269, y las Solicitudes de las Patentes Chinas Nos. CN96111424.X y CN97106144.0.)

[0006] De acuerdo con esto, sería deseable proporcionar un proceso de polimerización mejorado utilizando catalizadores con contenido de cromo y otros materiales tales como, por ejemplo, compuestos de oxígeno y de organoaluminio.

SÍNTESIS

[0007] La presente invención está dirigida en forma amplia a varios métodos y sistemas para la producción de poliolefinas tales como polietileno. En ciertas realizaciones, los métodos se llevan a cabo junto con un sistema de reactor de polimerización tal como un sistema de reactor de fase gaseosa. La invención se dirige en general a varios sistemas en los cuales puede tener lugar la obstrucción.

[0008] Un sistema de reactor para producir una poliolefina de acuerdo con una realización de la presente invención incluye un recipiente de reactor que tiene un catalizador con base de óxido de cromo dentro del mismo que ha sido reducido con etóxido de dietil aluminio (DEAIE), una línea de alimentación de monómeros para agregar un monómero al sistema de reactor, un medidor de flujo sobre la línea de alimentación de monómeros, una línea de suministro de oxígeno para agregar oxígeno al sistema del reactor, y una unidad de procesamiento en comunicación con el medidor de flujo para controlar el promedio de alimentación

del oxígeno basado en la descarga del medidor de flujo. El oxígeno se alimenta al sistema de reactor de lecho fluidizado a un promedio equivalente a alrededor de 0,1 partes por millón de oxígeno o menos relativo a un promedio volumétrico del monómero agregado al sistema de reactor de lecho fluidizado. En un tipo de realizaciones.

[0009] En un método para producir una poliolefina de acuerdo con una realización, se determina una temperatura de operación óptima para producir una poliolefina en un sistema de reactor de lecho fluidizado. Un catalizador con base de óxido de cromo que ha sido reducido con etóxido de dietil aluminio (DEAIE) se selecciona basándose en la propiedades deseadas de la poliolefina que se logran a la temperatura de operación. Los monómeros se contactan con el catalizador del sistema de reactor de lecho fluidizado. Una corriente de reciclado del sistema de reactor de lecho fluidizado se enfría para mantener la temperatura de operación óptima. El oxígeno se alimenta al sistema de reactor de lecho fluidizado para mantener alrededor de un mínimo de cantidad efectiva de oxígeno en el sistema de reactor de lecho fluidizado que es necesario para minimizar la obstrucción del sistema de reactor de lecho fluidizado.

[0010] Un método para producir polietileno, de acuerdo con una realización, incluye la determinación de una temperatura de operación óptima para producir polietileno en un sistema de reactor de lecho fluidizado, siendo la temperatura de operación óptima tal que la temperatura más alta en el sistema de reactor de lecho fluidizado es de alrededor de 20 grados por debajo del punto de fusión del polietileno o menor que la misma. Se alimenta un catalizador al sistema de reactor de lecho fluidizado, catalizador que es un catalizador con base de óxido de cromo que ha sido reducido con etóxido de dietil aluminio (DEAIE). Se hace contactar el etileno óptimamente con un comonómero tal como hexeno o buteno con el catalizador del sistema de reactor de lecho fluidizado. Se enfría una

corriente de reciclado del sistema de reactor de lecho fluidizado para mantener este sistema alrededor de la temperatura de operación óptima. El oxígeno se alimenta al sistema de reactor de lecho fluidizado a un promedio equivalente a alrededor de 0,1 partes por millón de oxígeno o menos relativo a un promedio volumétrico del etileno agregado al sistema de reactor de lecho fluidizado.

[0011] Un método para reducir la obstrucción en un sistema de reactor de polimerización de lecho fluidizado de acuerdo con aún otra realización incluye la alimentación de un catalizador con base de óxido de cromo que ha sido reducido con etóxido de dietil aluminio (DEAIE) a un sistema de reactor de lecho fluidizado, contactando los monómeros con el catalizador del sistema de reactor de lecho fluidizado para crear un polímero, y alimentar oxígeno al sistema de reactor de lecho fluidizado a un promedio equivalente a más que 0 y menos que 0,1 partes por millón de oxígeno relativo a un promedio volumétrico del monómero agregado al sistema de reactor de lecho fluidizado con el propósito de minimizar la obstrucción del sistema de reactor de lecho fluidizado.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS GRÁFICOS

[0012] La Figura 1 es una representación esquemática de los métodos, sistemas y/o aparatos generales de ciertas realizaciones de la invención que ilustran la implementación de un sistema de reactor de polimerización de lecho fluidizado.

[0013] La Figura 2 es una representación esquemática de los métodos, sistemas y/o aparatos generales de ciertas realizaciones de la invención que ilustran la implementación de un sistema de reactor de polimerización de lecho fluidizado.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

[0014] Antes de divulgar y describir los compuestos, componentes, composiciones y/o métodos de la presente, debe entenderse que a menos que se indique lo contrario esta invención no se limita a los compuestos, componentes, composiciones, reactantes, condiciones de reacción, ligandos, estructuras de metalloceno específicos, o similares, ya que éstos pueden variar, a menos que se especifique lo contrario. También se debe entender que la terminología usada en la presente tiene por objeto describir realizaciones en particular solamente y no tiene la intención de ser limitativa.

[0015] También se debe notar que, como se usan en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones anexas, las formas singulares "un," "una", "el" y "la" incluyen sus referentes plurales a menos que se especifique lo contrario. De este modo, por ejemplo, la referencia a "un grupo saliente " como en una porción "substituida por un grupo saliente " incluye más que un grupo saliente, de manera que la porción puede estar substituida por dos o más tales grupos. Del mismo modo, la referencia a "un átomo de halógeno " como en una porción "substituida por un átomo de halógeno" incluye más que un átomo de halógeno, de manera que la porción puede substituirse con dos o más átomos de halógeno, la referencia a "un substituyente" incluye uno o más substituyentes, la referencia a "un ligando" incluye uno o más ligandos, y similares.

[0016] Sorprendentemente se ha descubierto que la continua introducción de una pequeña cantidad de oxígeno reduce la obstrucción en los reactores de lecho fluidizado de fase gaseosa utilizados para la polimerización de etileno con catalizadores con base de óxido de cromo reducidos con etóxido de dietil aluminio (DEAIE). La cantidad de oxígeno necesaria es lo suficientemente pequeña como para tener un efecto insignificante sobre las propiedades del producto y sobre la productividad catalizadora. Este descubrimiento permite que la polimerización se

lleve a cabo por períodos más largos sin tener que interrumpir la producción o abrir el reactor para su limpieza. Se cree que este descubrimiento va más allá de la producción de polietileno y/o de la producción de poliolefinas en un reactor de lecho fluidizado de fase gaseosa con catalizadores con base de óxido de cromo reducidos con DEAIE.

[0017] Mientras que la presente invención se puede aplicar a la producción de poliolefinas de fase gaseosa, los conceptos y enseñanzas generales de la presente pueden también ser aplicables a muchos tipos de procesos, incluyendo pero no limitándose a sistemas de reactor de fase gaseosa, de fase gaseosa/sólida, de fase líquida/sólida, de fase gaseosa/líquida, y de fase gaseosa/líquida/sólida incluyendo los sistemas de reactor de polimerización.

[0018] Para facilitar la comprensión del lector, así como para ubicar las diversas realizaciones de la invención en un contexto, gran parte de la siguiente descripción se presentará en términos de un sistema comercial de reactor de polietileno de fase gaseosa. Se debe tener en cuenta que lo mencionado tiene la intención de no limitarse solamente al ejemplo.

[0019] Se puede describir un método general de la invención, por ejemplo, con referencia a La Figura 1, en el cual un material en cantidad 10 está presente en un sistema de reactor de polimerización de lecho fluidizado 100. Dicho material en cantidad puede ser un material gaseoso, líquido y/o sólido. En un sistema de reactor, los materiales en cantidad ilustrativos pueden incluir una o más materias primas de reacción tales como materias primas para alimentación, productos de reacción tales como partículas poliméricas, aditamentos tales como catalizadores, subproductos de reacción, etc., y otros materiales. De este modo, el material en cantidad puede incluir substancialmente materiales individuales puros así como combinaciones de materiales, material o materiales que están presentes en una o más fases. Se selecciona una temperatura óptima de operación para producir una

poliolefina en el sistema de reactor de lecho fluidizado. Un catalizador con base de óxido de cromo que ha sido reducido con DEAIE se selecciona basándose en una o más propiedades deseadas de la poliolefina obtenida a la temperatura de operación seleccionada. Los monómeros se hacen contactar con el catalizador del sistema de reactor de lecho fluidizado 100. Se enfría una corriente reciclada en una línea de reciclado 122 del sistema de reactor de lecho fluidizado 100 para mantener la temperatura óptima de operación. Se alimenta oxígeno al sistema de reactor de lecho fluidizado a través de una o más líneas de alimentación de oxígeno 40 para mantener alrededor de una cantidad efectiva mínima de oxígeno que minimice la obstrucción del sistema de reactor de lecho fluidizado 100, en el sistema de reactor de lecho fluidizado. En un tipo de realizaciones, se puede considerar que se ha minimizado la obstrucción si el sistema de reactor puede operar por lo menos alrededor de tres meses sin que se necesite abrir el sistema de reactor para limpiarlo. En realizaciones preferidas, se considera que se ha reducido la obstrucción si el sistema de reactor puede operar 6 meses, 9 meses, 1 año, o 2 años sin que sea necesario abrir el sistema de reactor para su limpieza.

[0020] En otro enfoque general preferido del método general descrito, por ejemplo, con referencia a la Figura 1, un método para producir polietileno incluye la determinación de una temperatura óptima de operación para producir polietileno en un sistema de reactor de lecho fluidizado 100, siendo la temperatura óptima de operación tal que la temperatura más alta del sistema de reactor de lecho fluidizado 100 sea menor que alrededor de 20°C por debajo del punto de fusión del polietileno. Se alimenta un catalizador al sistema de reactor de lecho fluidizado 100, catalizador que es un catalizador con base de óxido de cromo que ha sido reducido con DEAIE. Los monómeros se hacen contactar con el catalizador del sistema de reactor de lecho fluidizado 100. Se enfría una corriente de reciclado del sistema de reactor de lecho fluidizado para mantener la

temperatura óptima de operación. Se alimenta el oxígeno al sistema de reactor de lecho fluidizado 100 a un promedio equivalente a alrededor de 0,1 partes por millón o menos de oxígeno relativo a un promedio volumétrico del monómero agregado al sistema de reactor de lecho fluidizado 100.

[0021] Se describen más adelante otros detalles de sistemas de reactor de polimerización de lecho fluidizado que incluyen materiales específicos utilizados en la fabricación, y cada uno de los detalles descritos a continuación se consideran específicamente en varias combinaciones con estos y otros enfoques generalmente preferidos descritos en la presente.

[0022] En otro enfoque general preferido del método general, se alimenta un catalizador a un sistema de reactor de lecho fluidizado. Los monómeros se hacen contactar con el catalizador del sistema de reactor de lecho fluidizado para producir productos poliméricos. El oxígeno se alimenta al sistema de reactor de lecho fluidizado a un promedio equivalente a alrededor de 0,1 partes por millón de oxígeno o menos relativo al promedio volumétrico del monómero agregado al sistema de reactor de lecho fluidizado con el propósito de reducir la obstrucción del sistema de reactor de lecho fluidizado.

[0023] La presente invención también incluye dispositivos y sistemas efectivos para producir poliolefinas de acuerdo con los métodos antes mencionados. En general, dichos dispositivos son sistemas o aparatos que comprenden una o más líneas de alimentación de oxígeno al sistema de reactor de polimerización de lecho fluidizado.

[0024] Un sistema general preferido de la invención incluye un recipiente de reactor 110 (que también se menciona en la presente en forma indistinta como recipiente de reacción), y puede incluir una línea de reciclado 122. El recipiente del reactor 110 tiene incluido un catalizador con base de óxido de cromo que ha

sido reducido con etóxido de dietil aluminio (DEAIE). Se acopla una línea de alimentación monomérica 111 al sistema de reactor para agregar un monómero al sistema de reactor. Un medidor de flujo 51 está presente en la línea de alimentación de monómeros 111. Se acopla en 156 una línea de suministro de oxígeno 40 al sistema para agregar oxígeno al sistema de reactor. Una unidad de procesamiento 50 está en comunicación con el medidor de flujo 51 para controlar el promedio de alimentación de oxígeno basado en una descarga del medidor de flujo. En un aspecto, el oxígeno se alimenta al sistema de reactor de lecho fluidizado a un promedio equivalente a alrededor de 0,1 partes por millón de oxígeno o menos relativo a un promedio volumétrico del monómero agregado al sistema de reactor de lecho fluidizado.

ADICIÓN DE OXÍGENO A LOS SISTEMAS DE REACTOR DE POLIMERIZACIÓN

[0025] La cantidad de oxígeno que se necesita para obtener los beneficios de la invención es una cantidad pequeña. Este descubrimiento permite que la polimerización se lleve a cabo durante períodos más largos sin tener que interrumpir la producción y sin tener que abrir el reactor para su limpieza. Se cree que este descubrimiento va más allá de la producción de etileno y/o de la producción de poliolefinas en un reactor de lecho fluidizado de fase gaseosa con catalizadores con base de óxido de cromo reducidos con DEAIE.

[0026] En cada uno de los enfoques y/o de las realizaciones generalmente preferidos mencionados anteriormente, el oxígeno se puede agregar para reducir la obstrucción por medio de una variedad de procesos, incluyendo pero no limitándose a los sistemas de reactor de polimerización de fase gaseosa, de fase gaseosa/sólida, de fase líquida/sólida, de fase gaseosa/líquida, y de fase gaseosa/líquida/sólida.

[0027] Se acoplan al sistema de reactor 100 una o más líneas de alimentación de oxígeno (denominadas generalmente en forma colectiva utilizando el número de referencia "40," con múltiples líneas de alimentación de oxígeno denominadas más específicamente en las diversas figuras como líneas de alimentación con números rodeados de un círculo 1, 2, 3, etc. y en el texto asociado en la presente como 40-1, 40-2, 40-3, etc.). La cantidad de oxígeno agregado es preferentemente de alrededor de una cantidad mínima efectiva de oxígeno necesaria para minimizar la obstrucción del sistema de reactor de lecho fluidizado.

Obstrucción

[0028] La obstrucción del sistema de reactor tal como se muestra en las Figuras 1 y 2 es problemática por varias razones. La obstrucción del intercambiador de calor da como resultado una eficiencia reducida en el enfriamiento. La obstrucción de los sensores empleados para medir la temperatura, la presión, el promedio de flujo, etc. interfiere con el funcionamiento de los sensores. La obstrucción en la placa distribuidora afecta la formación y el mantenimiento del lecho fluidizado.

[0029] La obstrucción es particularmente problemática en el intercambiador de calor, que es responsable en primera instancia de mantener la temperatura de operación. Si el intercambiador de calor se obstruye, se vuelve menos eficiente, necesitando a veces una disminución del promedio de producción para disminuir la generación de calor en el recipiente del reactor. Si la obstrucción es severa, el intercambiador de calor puede fallar en el adecuado enfriamiento de los materiales que fluyen a través de él, y puede permitir que las temperaturas del sistema sobrepasen el punto de fusión del producto polimérico. Si la temperatura sobrepasa el punto de fusión del producto polimérico al cual nos referimos como

"resina," dicha resina que se torna viscosa y forma aglomerados, laminaciones, y más obstrucción. Los aglomerados afectan en forma adversa el lecho fluidizado interrumpiendo el flujo. La laminación a lo largo de la pared del recipiente del reactor puede colapsar y producir el colapso del lecho, siendo necesario un corte costoso del sistema del reactor.

[0030] Se ha observado la obstrucción de los intercambiadores de calor encapsulados y entubados sobre la placa o "lámina de tubos" que se encuentra en la entrada a la red de tubos, así como las acumulaciones en los tubos en un sistema de reactor de lecho fluidizado que produce polietileno con un catalizador con base de óxido de cromo que ha sido reducido con DEAIE.

[0031] En un tipo de realizaciones, se ha descubierto sorprendentemente que la introducción de una pequeña cantidad de oxígeno en un sistema de reactor de lecho fluidizado que crea polietileno reduce o elimina la obstrucción, particularmente en el intercambiador de calor de un sistema de reactor de polietileno de lecho fluidizado tal como se muestra en la Figura 1, y es capaz de realizarlo sin afectar significativamente las propiedades del producto o la productividad del catalizador. El oxígeno del sistema de polimerización de lecho fluidizado tiende a funcionar como un "veneno" catalizador que reduce los promedios de producción y termina la polimerización, generalmente resultando en un peso molecular más bajo del producto polimérico. Por lo tanto, típicamente se evita la introducción del oxígeno en los procesos de producción de poliolefina donde se desean altos promedios de producción y un producto de peso molecular más alto.

[0032] Un enfoque toma este sorprendente descubrimiento y lo expande para permitir la producción de poliolefinas de altos pesos moleculares y amplias distribuciones de peso molecular seleccionando cuidadosamente las propiedades

del catalizador y las condiciones de operación, como se enuncia en forma más completa a continuación.

Sistemas de reactor de polimerización

[0033] En cada uno de los enfoques y/o realizaciones generalmente preferidos antes mencionados, un sistema de lecho fluidizado puede incluir un sistema de reactor de polimerización de lecho fluidizado. Como se mencionó anteriormente en forma breve, las reacciones de polimerización de fase gaseosa pueden llevarse a cabo en reactores de polimerización de lecho fluidizado, y también se pueden formar en sistemas de reacción del tipo agitación o por medio de paletas (por ejemplo, sistemas de lecho agitado) que incluyen sólidos en un ambiente gaseoso. Mientras esta presentación caracterizará los sistemas de lecho fluidizado, se debe entender que los conceptos generales relativos a la adición de oxígeno para reducir o eliminar la obstrucción, que se consideran importantes para los sistemas de lecho fluidizado, también son adaptables a los sistemas de reacción del tipo agitación o por medio de paletas. La presente invención no se limita a cualquier tipo específico de sistema de reacción de fase gaseosa.

[0034] En términos muy generales, un proceso de polimerización de lecho fluidizado convencional para producir resinas y otros tipos de polímeros se lleva a cabo haciendo pasar en forma continua una corriente gaseosa que contenga uno o más monómeros a través de un reactor de lecho fluidizado bajo condiciones reactivas y en presencia de un catalizador a una velocidad suficiente como para mantener el lecho de partículas sólidas en condición de suspensión. Se emplea un ciclo continuo cuando la corriente del gas cíclico, de otro modo conocida como corriente de reciclado o medio fluidizante, se calienta en el reactor por medio del calor de la polimerización. La corriente gaseosa caliente, que también contiene el

monómero gaseoso no reaccionado, se retira continuamente del reactor, se comprime, se enfría y se recicla en el reactor. El producto se extrae del reactor y el monómero formado se agrega al sistema, por ejemplo, a la corriente de reciclado o al recipiente de reactor, para reemplazar el monómero polimerizado. Ver, por ejemplo, las Patentes U.S. Nos. 4.543.399, 4.588.790, 5.028.670, 5.317.036, 5.352.749, 5.405.922, 5.436.304, 5.453.471, 5.462.999, 5.616.661, 5.668.228, y 6.689.847. Se ilustra un sistema de lecho fluidizado básico, convencional en la Figura 1. El recipiente de reactor 110 comprende una zona de reacción 112 y una zona de reducción de velocidad 114. Mientras que la configuración del reactor comprende una región generalmente cilíndrica por debajo de una sección extendida que muestra La Figura 1, también se pueden utilizar configuraciones alternativas tales como una configuración de reactor que comprende un reactor completa o parcialmente cónico. En dichas configuraciones, el lecho fluidizado puede estar ubicado dentro de una zona de reacción cónica pero por debajo de una región del área transversal mayor, que sirve como zona de reducción de velocidad de la configuración de reactor más convencional como muestra la Figura 1.

[0035] En general, la altura a la relación de diámetro de la zona de reacción puede variar en el rango de alrededor de 1:1 a alrededor de 10:1. El área transversal de la zona de reducción de velocidad 114 se encuentra típicamente dentro del rango desde alrededor de 2 hasta alrededor de 4 multiplicado por el área transversal de la zona de reacción 112.

[0036] La zona de reacción 112 incluye un lecho de partículas poliméricas en crecimiento, partículas poliméricas formadas y una cantidad menor de catalizador todos éstos fluidizados por el flujo continuo de componentes gaseosos polimerizables y modificantes, incluyendo inertes, en forma de alimentación preparada y fluido de reciclado a través de la zona de reacción. Para mantener un

lecho fluidizado viable, la velocidad del gas superficial a través del lecho debe exceder el flujo mínimo requerido para la fluidización que es típicamente desde alrededor de 0,2 pies/seg. (6,096 cm/seg.) hasta alrededor de 0,5 pies/seg. (15,24 cm/seg.) para las poliolefinas. Preferentemente, la velocidad del gas superficial es de por lo menos 0,2 pies/seg. (6,096 cm/seg.) por encima del flujo mínimo para la fluidización o desde alrededor de 0,4 pies/seg. (12,19 cm/seg.) hasta alrededor de 0,7 pies/seg. (21,33 cm/seg.) Generalmente, la velocidad del gas superficial no excederá los 5,0 pies/seg. (15,24 cm/seg.) y usualmente no alcanza a más que alrededor de 2,5 pies/seg. (76,2 cm/seg.).

[0037] Al poner en marcha el reactor, generalmente se lo carga con un lecho de partículas poliméricas particuladas antes de iniciar el flujo. Dichas partículas ayudan a evitar la formación de "puntos calientes" localizados, cuando se inicia la alimentación del catalizador. Pueden ser iguales o diferentes al polímero que debe formarse. Cuando son diferentes, preferentemente se extraen con las partículas poliméricas deseadas recién formadas como un primer producto. Eventualmente, un lecho fluidizado que consta de las partículas poliméricas deseadas suplanta al lecho inicial.

[0038] La fluidización se logra a través de un alto promedio de reciclado fluido hacia el lecho y a través del mismo, típicamente del orden de alrededor de 50 veces el promedio de fluido de alimentación o preparado. Este alto promedio de reciclado proporciona la velocidad de gas superficial requerida para mantener el lecho fluidizado. El lecho fluidizado tiene la apariencia general de una masa densa de partículas que se mueven individualmente creadas por medio de la filtración de gas a través del lecho. La caída de la presión a través del lecho es igual al peso del lecho dividido por el área transversal, o ligeramente mayor que el mismo.

[0039] Refiriéndonos nuevamente a la Figura 1, los fluidos preparados pueden ser alimentados en los puntos 118 y 119 a través de la línea de reciclado 122. La composición de la corriente de reciclado típicamente se mide por medio de un analizador de gas 121 y la composición y la cantidad de la corriente preparada luego se ajusta en consecuencia para mantener una composición esencialmente fija y estable dentro de la zona de reacción. El analizador de gas 121 se puede ubicar para recibir el gas desde un punto entre la zona de reducción de velocidad 114 y el intercambiador de calor 124, preferentemente, entre el compresor 130 y el intercambiador de calor 124

[0040] Para asegurar la fluidización completa, la corriente de reciclado y cuando se desee, por lo menos parte de la corriente preparada puede hacerse regresar a través de la línea de reciclado 122 al reactor, por ejemplo en la entrada 126 por debajo del lecho. Preferentemente, hay una placa distribuidora de gas 128 corriente abajo del punto de retorno para asistir a la fluidización del lecho en forma uniforme y para sostener las partículas sólidas antes del inicio o cuando el sistema se corta. La corriente que pasa en forma ascendente a través del lecho y fuera del mismo ayuda a extraer el calor de la reacción generada por medio de la reacción de polimerización exotérmica.

[0041] La porción de la corriente gaseosa que fluye a través del lecho fluidizado que no reaccionó en el lecho se transforma en la corriente reciclada que deja la zona de reacción 112 y pasa a la zona de reducción de velocidad 114 por encima del lecho donde una porción mayor de las partículas en suspensión transportadas vuelven a caer sobre el lecho y de esta forma reducen el sobrante de las partículas sólidas.

[0042] Luego se comprime la corriente reciclada en el compresor 130 y se hace pasar a través del intercambiador de calor 124 donde se extrae el calor de la reacción de la corriente reciclada antes de que ésta regrese al lecho. Nótese que

el intercambiador de calor 124 puede también ubicarse antes del compresor 130. Un intercambiador de calor ilustrativo 124 es un intercambiador de calor encapsulado y entubado, con el gas reciclado que pasa a través de los tubos.

[0043] La corriente de reciclado que sale de la zona de intercambio de calor se hace luego regresar al reactor en su base 126 y de allí al lecho fluidizado a través de la placa distribuidora de gas 128. Un deflector de flujo fluido 132 preferentemente se instala en la entrada del reactor para evitar que las partículas poliméricas contenidas se asienten y se aglomeren en forma de una masa sólida y para mantener el transporte o el nuevo transporte de cualquier partícula o líquido que pueda asentarse o dejar de ser transportado.

[0044] En esta realización, el producto polimérico se descarga desde la línea 144. Aunque no se muestra, es deseable separar cualquier fluido del producto y regresar el fluido al recipiente de reactor 110.

[0045] De acuerdo con una realización de la presente invención, el catalizador de polimerización ingresa al reactor en forma sólida o líquida en el punto 142 a través de la línea 148. Si el catalizador requiere el uso de uno o más co-catalizadores, como ocurre a menudo, el cocatalizador o los cocatalizadores pueden introducirse por separado a la zona de reacción donde reaccionarán con el catalizador para formar el producto de reacción catalíticamente activo. Sin embargo, el catalizador y el o los cocatalizador(es) se pueden mezclar con anterioridad a su introducción a la zona de reacción.

[0046] El reactor que se muestra en la Figura 1 es particularmente útil para formar poliolefinas tales como polietileno, polipropileno, etc. Las condiciones del proceso, las materias primas, los catalizadores, etc. para formar las diversas poliolefinas y otros productos de reacción se encuentran en las referencias incorporadas a la presente. Para proporcionar una guía general, las condiciones

del proceso que ilustran las reacciones de polimerización en general se encuentran en una lista más adelante.

[0047] La presión del reactor en un proceso de fase gaseosa puede variar desde alrededor de 100 psig (690 kPa) hasta alrededor de 600 psig (4138 kPa), preferentemente en el rango desde alrededor de 200 psig (1379 kPa) hasta alrededor de 400 psig (2759 kPa), más preferentemente en el rango desde alrededor de 250 psig (1724 kPa) hasta alrededor de 350 psig (2414 kPa).

[0048] La temperatura del reactor en un proceso de fase gaseosa puede variar desde alrededor de 30°C hasta alrededor de 125°C. En un enfoque, la temperatura más alta del sistema de reactor es menor que alrededor de 40°C, 30°C, más preferentemente menor que alrededor de 20°C, y aún más preferentemente menor que alrededor de 15°C por debajo del punto de fusión de la poliolefina que se está produciendo. El proceso puede correr a temperaturas aún más altas, por ejemplo, menores que alrededor de 10°C o 5°C por debajo del punto de fusión de la poliolefina que se está produciendo. El polietileno, por ejemplo, tiene un punto de fusión en el rango de aproximadamente 120°C a 136°C.

[0049] En un enfoque, la temperatura en su punto más alto del sistema de reactor es menor que alrededor de 30°C, más preferentemente menor que alrededor de 20°C, y aún más preferentemente menor que alrededor de 15°C por debajo del punto de fusión de la poliolefina que se está produciendo. En un sistema tal como el que se muestra en la Figura 1, el punto más alto de temperatura se encuentra típicamente en la salida del compresor 130.

[0050] Otros procesos de fase gaseosa contemplados incluyen procesos de polimerización multietapas o en serie. Los procesos de fase gaseosa también contemplados por la invención incluyen aquellos descritos en las Patentes Nos.

5.627.242, 5.665.818 y 5.677.375, y las EP-A-0 794 200, EP-B1-0 649 992, EP-A-0 802 202, y EP-B-634 421.

[0051] En cualquiera de las realizaciones descritas en la presente, el proceso de fase gaseosa se puede operar en un método de condensación, donde un fluido inerte condensable se introduce al proceso para aumentar la capacidad de enfriamiento del sistema de reactor. Estos fluidos inertes condensables se mencionan como agentes condensantes inducidos o ICA(s). Para más detalles sobre los procesos de los métodos de condensación ver las Patentes U.S. Nos. 5.342.749 y 5.436.304.

[0052] En una realización, el reactor de la presente invención es capaz de producir más que 500 libras de polímero por hora (227 Kg/hora) hasta alrededor de 300.000 libras/hora (90.900 Kg/hora) o más de polímero, preferentemente más que 1000 libras/hora (455 Kg/hora), más preferentemente más que 10.000 libras/hora (4540 Kg/hora), aún más preferentemente más que 25.000 libras/hora (11.300 Kg/hora), aún más preferentemente más que 35.000 libras/hora (15.900 Kg/hora), todavía aún más preferentemente más que 50.000 libras/hora (22.700 Kg/hora) y con mayor preferencia más que 65.000 libras/hora (29.000 Kg/hora) hasta más que 100.000 libras/hora (45.500 Kg/hora).

[0053] Otro sistema de reactor de polimerización de lecho fluidizado ilustrativo 200 se muestra en la Figura 2. Como se muestra, el sistema 200 es un sistema de recirculación que incluye un tubo de elevación rápido 202, un conducto de circulación descendente 204, y una bomba de recirculación 206. El (los) monómero(s) y el catalizador se agregan a la línea de reciclado 208 a través de la alimentación 210. En este tipo de sistema, el producto de la polimerización se forma en principio en el tubo de elevación rápido 202, pero se continúa formando a través del sistema. Las partículas poliméricas formadas en el tubo de elevación rápido 202 pasan a través de la línea 212 a un puerto de entrada superior 214 del

conducto de circulación descendente 204. Las partículas poliméricas se juntan en el conducto de circulación descendente, donde se mueven hacia abajo en un lecho denso y de movimiento lento. El lecho que se forma en el conducto de circulación descendente puede considerarse un lecho fluidizado. El producto polimérico particulado se descarga desde la línea 216. Aunque no se muestra, es deseable separar cualquier fluido del producto y hacer retornar dicho fluido al sistema de reactor 200.

Otros Sistemas de Polimerización

[0054] Las masas de las partículas que se mueven más lentamente, mientras que se consideran "fluidizadas" a los propósitos de la invención, se mencionan en la técnica como "lechos móviles." Los lechos móviles incluyen partículas en tales cosas como recipientes de flujo en masa, conductos de circulación descendente, etc. donde los sólidos se mueven lentamente a través de un recipiente.

[0055] El sistema de lecho agitado, que se considera "fluidizado" a los propósitos de la invención, incluye lechos revueltos o de otro modo agitados por medio de algo como una paleta o un émbolo giratorio o móvil a través del lecho (por ejemplo, reactor de lecho agitado, mezclador, etc.). Otros tipos de sistemas de lecho agitado se pueden formar por medio de un tambor rotatorio (por ejemplo, con o sin deflectores internos para mejorar la mezcla), un recipiente que se mueve a modo de vaivén, agitación que incluye vibraciones ultrasónicas aplicadas a las partículas o a su contenedor, etc.

[0056] En general, por ejemplo, los sistemas y los métodos de reactor descritos en la presente se pueden utilizar en conexión con líquidos y/o gases que tengan una amplia gama de propiedades de fluido tales como una amplia gama de viscosidades, densidades y/o constantes dieléctricas (considerándose cada

una de dichas propiedades en forma independiente o colectiva respecto de dos o más de las mismas). Por ejemplo, los fluidos líquidos pueden generalmente tener viscosidades que fluctúan desde alrededor de 0,1 cP hasta alrededor de 100.000 cP, y/o que pueden tener densidades que fluctúan desde alrededor de 0,1 g/cm³ hasta alrededor de 20 g/cm³ y/o que pueden tener una constante dieléctrica que fluctúa desde alrededor de 1 hasta alrededor de 100. En muchas realizaciones de la invención, el material en cantidad es un fluido gaseoso. Generalmente los fluidos gaseosos pueden, por ejemplo, tener viscosidades que fluctúan desde alrededor de 0,001 hasta alrededor de 0,1 cP, y/o que pueden tener densidades que fluctúan desde alrededor de 0,0005 hasta alrededor de 0,1 g/cm³ y/o que pueden tener una constante dieléctrica que fluctúa desde alrededor de 1 hasta alrededor de 1,1.

[0057] El material en gran cantidad puede incluir elementos gaseosos relativamente puros (por ejemplo, N₂ gaseoso, C₂ gaseoso). Otros componentes pueden incluir compuestos líquidos, sólidos o gaseosos relativamente puros (por ejemplo, catalizador líquido o sólido, monómero gaseoso, aire). Los diversos sistemas de las invenciones también pueden incluir mezclas de gases de fase simple o de fase múltiple, sólidos y/o líquidos, que incluyen, por ejemplo: mezclas bifásicas de sólidos y gases, (por ejemplo, sistemas de lecho fluidizado), mezclas de gases con un tipo simple de partícula, mezclas de gases con diferentes tipos de partículas (por ejemplo, partículas poliméricas y de catalizador); y/o mezclas trifásicas de gases, líquidos y sólidos (por ejemplo, lecho fluidizado con agregado de catalizador líquido). En la presente se describen ejemplos particulares de fluidos preferidos de los métodos y los dispositivos de la invención, que se incluyen a continuación con referencia a solicitudes preferidas.

[0058] Como se hizo notar anteriormente, el oxígeno de un sistema de polimerización de lecho fluidizado tiende a funcionar como un "veneno"

catalizador que termina la polimerización y hace más lento el promedio de producción del polímero.

[0059] En realizaciones de la presente invención generalmente preferidas, la cantidad de oxígeno alimentada al sistema de reactor debe mantener en el sistema de reactor de lecho fluidizado alrededor de una cantidad de oxígeno mínimamente efectiva necesaria como para minimizar la obstrucción del sistema de reactor de lecho fluidizado, mientras que exhibe un efecto insignificante sobre las propiedades del producto o la productividad del catalizador.

[0060] En realizaciones preferidas de la presente invención, el promedio de alimentación del oxígeno se establece a una relación predeterminada de alrededor de un promedio de alimentación de un monómero. El promedio de alimentación del oxígeno puede ser fijo, o puede variar con el promedio de alimentación del monómero para mantener la relación predeterminada del promedio de alimentación del oxígeno con respecto al promedio de alimentación del monómero.

[0061] Típicamente, el oxígeno se alimenta al sistema de reactor de lecho fluidizado a un promedio equivalente a alrededor de 0,1 partes por millón en volumen (ppmv) de oxígeno (O_2) o menos relativo a un promedio volumétrico del monómero agregado al sistema de reactor de lecho fluidizado, tal como 0,09, 0,075, 0,05, 0,04, 0,03, 0,02, 0,01, 0,005 ppmv, etc. Preferentemente, el oxígeno se alimenta al sistema de reactor de lecho fluidizado a alrededor de 0,05 ppmv o menos, y más preferentemente alrededor de 0,025 ppmv o menos.

[0062] En un tipo de realizaciones, la cantidad de oxígeno necesaria es lo suficientemente pequeña como para tener un efecto mínimo sobre las propiedades del producto y de la productividad del catalizador. En una realización, una concentración de oxígeno es equivalente a alrededor de 0,05 ppmv o menos

de oxígeno relativo al promedio volumétrico del monómero agregado al sistema de reactor de lecho fluidizado, preferentemente menor que alrededor de 0,03 ppmv de oxígeno. En una realización ilustrativa, el oxígeno se alimenta al sistema de reactor de lecho fluidizado a un promedio desde alrededor de 0,005 hasta alrededor de 0,03 ppmv de oxígeno relativo a un promedio volumétrico del monómero agregado al sistema de reactor de lecho fluidizado.

[0063] La cantidad de oxígeno seleccionada puede depender hasta un cierto punto del catalizador seleccionado y de la temperatura de operación. En un enfoque, se utiliza un catalizador con base de óxido de cromo reducido con DEAE para proporcionar un producto deseado. La cantidad de oxígeno agregada al sistema de reactor para reducir o evitar la obstrucción en esta realización se puede considerar como una función del tipo de catalizador en ciertas realizaciones.

Sistemas Catalizadores

[0064] Los catalizadores y sistemas de catalizadores que se pueden utilizar en diversos aspectos de la invención incluyen los catalizadores con base de óxido de cromo.

[0065] Se desea que cualquier sistema catalítico utilizado se desempeñe bien durante la operación a un alto rendimiento espacio-tiempo, (es decir, una operación que maximice el promedio del polímero producido por unidad de volumen del reactor). Los catalizadores con base de óxido de cromo tienen una productividad y actividad adecuadas.

[0066] Por ejemplo, los polímeros de etileno que tienen distribuciones de amplio peso molecular se pueden obtener utilizando un catalizador con base de óxido de cromo obtenido calcinando un compuesto de cromo transportado en un portador de óxido inorgánico en una atmósfera no reductora para activarlo de tal

manera que por lo menos una porción de los átomos de cromo transportados se convierta en átomos de cromo hexavalentes (Cr^{+6}). El compuesto de cromo se ubica sobre el sílice, se fluidiza, y se calienta en presencia de oxígeno desde alrededor de 400°C hasta 860°C , convirtiendo al cromo a estado de oxidación $+6$. Los catalizadores de óxido de cromo tienen productividad y actividad adecuadas.

[0067] El cromato de bis-trifenil sililo sobre el sílice (catalizadores SC) son un tipo de catalizador Cr sustentado por óxido inorgánico. Los catalizadores tipo-SC pueden reducirse con compuestos de aluminio tipo alquilo, tal como DEAIE, durante un paso de preparación del catalizador anterior a la adición al reactor. Dichos catalizadores producen polietileno con una distribución deseable de peso molecular más amplia. Los catalizadores de óxido de cromo sobre sílice reducidos con compuestos de aluminio de tipo alquilo tales como DEAIE representan un pasaje a sistemas de catalizadores mejorados para el polietileno que tiene las características de aquellos típicamente formados utilizando catalizadores de sililcromato sobre sílice.

[0068] Un catalizador con base de óxido de cromo reducido con tal agente reductor tendrá ciertas propiedades basadas, entre otras cosas, en la relación molar del agente reductor a cromo.

[0069] Se puede encontrar la información acerca de éstos y otros tipos de catalizadores así como también de las características de los productos poliméricos formados en la Patente U.S. No. 6.989.344.

[0070] En una realización, un catalizador con base de óxido de cromo utilizado para aplicaciones de polietileno de alta densidad incluye un óxido de cromo dispuesto sobre sílice deshidratado y luego reducido con DEAIE para proporcionar polietileno con una distribución de peso molecular más amplia.

[0071] En general, cuando se usa un catalizador de óxido de cromo reducido con DEAIE para producir polietileno, cuanto más alta es la proporción molar de DEAIE/Cr, más bajo es el peso molecular. La temperatura más baja amplía la distribución del peso molecular del polímero. La temperatura más baja del reactor puede también limitar el promedio de producción de un reactor a causa de las limitaciones de enfriamiento del reactor. Cuanto más alta es la relación DEAIE/Cr, más baja es la productividad del sistema de reactor. De este modo, la relación DEAIE/Cr del catalizador junto con la temperatura de operación determinan en gran parte las características del producto y de los promedio de producción.

[0072] La relación molar del agente reductor al cromo se puede seleccionar para minimizar la cantidad de oxígeno necesario para reducir la obstrucción del sistema de reactor en forma adecuada, mientras que al mismo tiempo se proporciona el peso molecular, la distribución y el alto promedio de producción del producto deseado a una temperatura de operación óptima.

[0073] En un enfoque, se selecciona un catalizador con base de óxido de cromo que ha sido reducido con DEAIE basado en una propiedad deseada del polímero y en la temperatura de operación del sistema de reactor o la porción del mismo.

[0074] En otro enfoque, un catalizador con base de óxido de cromo que ha sido reducido con DEAIE se selecciona basado en un polímero deseado de la poliolefina, en la temperatura de operación del sistema de reactor o en una porción del mismo, y en un promedio de alimentación de oxígeno deseado.

[0075] En un tipo de realizaciones, los catalizadores preferidos pueden tener una relación molar de DEAIE/Cr desde alrededor de 0,1 hasta alrededor de 10, en forma alternativa desde alrededor de 1 hasta alrededor de 8. En una

realización, un rango de formulaciones de catalizador tiene una relación molar de DEAIE/Cr desde alrededor de 2 hasta alrededor de 6. En otra realización, una relación molar de DEAIE/Cr es menor que alrededor de 2. En aún otra realización, la relación molar de DEAIE/Cr es menor que alrededor de 1.

Condiciones de Operación

[0076] Las condiciones de operación del reactor y de los otros sistemas no son demasiado críticas respecto de la invención en algunas realizaciones. Mientras que para algunas realizaciones, se han proporcionado condiciones de operación generales, las condiciones del proceso pueden variar ampliamente, incluyendo variaciones de temperatura, presión, promedio de flujo del fluido, etc.

[0077] Por ejemplo, las temperaturas de operación más altas generalmente permiten un promedio máximo de producción más alto. Por lo tanto, en un tipo de realizaciones, la invención utiliza una temperatura de operación alta para obtener un alto promedio de producción. Se puede seleccionar un catalizador para producir un producto deseado a la temperatura óptima seleccionada. La cantidad de oxígeno se selecciona como se establece en la presente.

[0078] Como se mencionó anteriormente, las realizaciones preferidas operan a una temperatura óptima para aumentar el promedio de producción. La temperatura óptima de operación, por supuesto, es un término relativo, ya que la temperatura en varios puntos del sistema de reactor será diferente. Por lo tanto, la temperatura óptima de operación puede estar basada en una temperatura del lecho fluidizado, en una corriente de reciclado (antes o después del intercambiador de calor), etc. La temperatura óptima de operación también puede estar basada en un promedio de temperaturas preferidas en varios puntos del sistema.

[0079] Cuando se está seleccionando la temperatura óptima, los puntos a tener en cuenta incluyen la funcionalidad del catalizador a una temperatura dada, el punto de fusión del producto polimérico, etc.

[0080] Generalmente, en las realizaciones preferidas, la temperatura óptima se encontrará entre los rangos proporcionados con anterioridad.

[0081] Además en una realización, con referencia a las Figuras 1 y 2, una o más líneas de alimentación 40 se encuentran presentes para facilitar la inyección de oxígeno al sistema de reactor 100.

[0082] En general, como se hizo notar anteriormente, el sistema de alimentación de oxígeno en particular de los métodos y sistemas, y aparatos de la presente invención no es limitado. Generalmente, las líneas de alimentación de oxígeno 40 se acoplan a una línea de alimentación principal 152 que a su vez se acopla a una fuente de oxígeno (no se muestra).

[0083] La fuente de oxígeno puede ser un tanque 160 que contiene oxígeno puro o substancialmente puro. Más típicamente, el oxígeno se diluye en un gas inerte, tal como Ar, N₂, etc. Generalmente, cuanto más diluido se encuentra el oxígeno, mayor será el control que el sistema o el operador tendrán sobre la cantidad de oxígeno agregada al sistema.

[0084] La cantidad de oxígeno agregada se puede controlar por medio de la unidad procesadora 50 junto con las válvulas de control de flujo 154 que están en comunicación con la unidad procesadora 50, como se verá en forma más completa a continuación.

[0085] Además, con referencia las La Figuras 1 y 2 en una realización, las líneas de alimentación de oxígeno 40 se pueden ubicar en muchas posiciones diferentes a lo largo del sistema que contiene la cantidad de material o dentro del mismo.

[0086] En ciertas realizaciones, es ventajoso insertar una línea de alimentación de oxígeno 40 al sistema justo antes del punto en el cual se desea reducir la obstrucción.

[0087] En el sistema de reactor de polimerización de lecho fluidizado 100 de la Figura 1, por ejemplo, algunas líneas de alimentación de oxígeno, por ejemplo, 40-1, 40-2, 40-3, 40-4, 40-5, 40-6, 40-7 inyectan el oxígeno al recipiente de reactor 110. Otras líneas de alimentación de oxígeno por ejemplo, 40-8, 40-9, 40-10, 40-11 se pueden ubicar en virtualmente cualquier posición a lo largo del sistema de recirculación.

[0088] En realizaciones particularmente preferidas, una línea de alimentación 40 está ubicada entre el recipiente de reacción 110 y el intercambiador de calor 124 corriente arriba del recipiente de reacción 110. Se cree que esta ubicación proporciona una reducción blanco de la obstrucción de la placa de distribución 128 en algunas realizaciones.

[0089] En otras realizaciones particularmente preferidas, una línea de alimentación de oxígeno 40 está ubicada ya sea entre el recipiente de reacción 110 y el intercambiador 124 o entre el compresor 130 y el intercambiador de calor 124. Se cree que esta ubicación proporciona una reducción blanco de la obstrucción en el intercambiador de calor 124, que es particularmente importante cuando se están utilizando temperaturas de operación elevadas, y haciendo notar que el gas de reciclado sale del compresor 130 a una temperatura más alta que la que tiene cuando entra al compresor 130 en algunas realizaciones.

[0090] La línea de alimentación del oxígeno puede también conectar directamente la línea de alimentación de monómeros al sistema de reacción.

[0091] Como se mencionó anteriormente, mientras que la válvula de control de flujo 154 está descrita con anterioridad y a continuación como acoplada a una

unidad de procesamiento externo 50, también se pueden implementar los sistemas de circuitos con la válvula de control de flujo 154 en una única unidad separada. Como ejemplo, la válvula de control de flujo 154 puede comprender un medidor de flujo; un circuito de procesamiento de señales, y/o un circuito de recuperación de datos.

[0092] Como se mencionó anteriormente, el promedio de la introducción del oxígeno al sistema de reactor puede estar relacionado con un promedio de flujo del o de los monómero(s), por ejemplo, etileno. De la misma forma, en un enfoque, durante las operaciones regulares, la unidad de procesamiento recibe una señal del medidor de flujo 51 sobre la línea de alimentación de etileno 111, calcula la cantidad correcta de oxígeno que debe agregarse al sistema, y ajusta una o más de las válvulas de control de flujo 154 conforme a ello.

[0093] En otra realización, la unidad de procesamiento 50 puede ajustar el promedio de flujo del oxígeno al sistema basándose en la descarga de un medidor de flujo u otro dispositivo que indique la obstrucción. Por ejemplo, cuando la obstrucción tiene lugar en un intercambiador de calor encapsulado o de tubo, la caída de presión a través del mismo aumenta y/o disminuye el coeficiente de transferencia de calor.

Productos Poliméricos

[0094] Las poliolefinas que se pueden producir de acuerdo con la invención incluyen, pero no se limitan a aquellas fabricadas a partir de monómeros olefínicos tales como etileno y otros monómeros alfa-olefínicos lineales o ramificados que contienen desde 3 hasta alrededor de 20 átomos de carbono. Se pueden preparar homopolímeros o terpolímeros de etileno y de otros monómeros alfa-olefínicos con densidades que fluctúan desde alrededor de 0,860 hasta alrededor de 0,970 g/cc. Los monómeros alfa-olefínicos más altos incluyen, por

ejemplo, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, y 1-octeno. Los polímeros olefinicos, de acuerdo con la invención, pueden estar basados en dienos conjugados o no-conjugados o contener a los mismos, tales como dienos de hidrocarburos lineales, ramificados, o dienos de hidrocarburos cíclicos que tienen desde alrededor de 4 hasta alrededor de 20, preferentemente 4 hasta 12, átomos de carbono. Los dienos preferidos incluyen 1,4-pentadieno, 1,5-hexadieno, 5-vinil-2-norborneno, 1,7-octadieno, vinil ciclohexeno, dicitlopentadieno, butadieno, isopreno, etiliden norborneno y similares. Los compuestos aromáticos que tienen insaturación vinílica tales como el estireno y los estirenos substituidos, y los monómeros vinílicos polares, tales como acrilonitrilo, ésteres de ácido maleico, acetato de vinilo, ésteres de acrilato, éteres de metacrilato, silanos de vinil trialquilo y similares se pueden polimerizar también de acuerdo con la invención. Las poliolefinas específicas que se pueden fabricar de acuerdo con la invención incluyen, por ejemplo, polietileno de alta densidad, polietileno de densidad media (incluyendo copolímeros de etilen-buteno y copolímeros de etilen-hexeno), polietileno homopolimérico, polipropileno, goma de etileno/propileno (EPR), terpolímeros de etileno/propileno/dieno (EPDM), polibutadieno, poliisopreno y similares.

[0095] Debe recordarse que varias de las etapas realizadas en la metodología presentada en la presente pueden realizarse en cualquiera de las diversas combinaciones y cambios de la presente invención.

[0096] Para ciertas jurisdicciones, donde es aplicable, la invención también proporciona las siguientes realizaciones:

1. Un método para producir una poliolefina, método que comprende:
determinar una temperatura de operación óptima para producir una poliolefina en un sistema de reactor de lecho fluidizado;

seleccionar un catalizador con base de óxido de cromo que ha sido reducido con etóxido de dietil aluminio (DEAIE) basado en las propiedades deseadas de la poliolefina que se logran a la temperatura de operación ;

contactar un monómero con el catalizador con base de óxido de cromo el sistema de reactor de lecho fluidizado;

enfriar una corriente de reciclado del sistema de reactor de lecho fluidizado para mantener la temperatura de operación óptima; y

alimentar oxígeno al sistema de reactor de lecho fluidizado para mantener en el sistema de reactor de lecho fluidizado una cantidad efectiva de oxígeno necesaria para minimizar la obstrucción del sistema de reactor de lecho fluidizado.

2. El método como se menciona en la reivindicación 1, donde el catalizador es un óxido de cromo sobre sílice deshidratado.
3. El método de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el promedio de alimentación del oxígeno se establece a alrededor de una relación predeterminada de un promedio de alimentación de un monómero, donde el promedio de alimentación del oxígeno varía con el promedio de alimentación del monómero para mantener la relación predeterminada del promedio de alimentación del oxígeno al promedio de alimentación del monómero.
4. El método de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el oxígeno se alimenta al sistema de reactor de lecho fluidizado a un promedio equivalente a menos que 0,1 partes por millón de oxígeno

relativo a un promedio volumétrico del monómero agregado al sistema de reactor de lecho fluidizado.

5. El método de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el oxígeno se alimenta al sistema de reactor de lecho fluidizado a un promedio equivalente desde más que 0 hasta menos que 0,1 partes por millón de oxígeno relativo a un promedio volumétrico del monómero agregado al sistema de reactor de lecho fluidizado.
6. El método de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el oxígeno se alimenta al sistema de reactor de lecho fluidizado a un promedio equivalente a menos que alrededor de 0,05 partes por millón de oxígeno relativo a un promedio volumétrico del monómero agregado al sistema de reactor de lecho fluidizado.
7. El método de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde la temperatura de operación óptima es tal que la temperatura más alta del sistema de reactor de lecho fluidizado es menor que alrededor de 20°C por debajo del punto de fusión de la poliolefina.
8. El método de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde la temperatura de operación óptima es tal que la temperatura más alta del sistema de reactor de lecho fluidizado es menor que alrededor de 15°C por debajo del punto de fusión de la poliolefina.
9. El método como se menciona en la reivindicación 8, donde el oxígeno se alimenta al sistema de reactor de lecho fluidizado a un promedio

equivalente a menos de 0,1 partes por millón de oxígeno relativo a una relación promedio volumétrica del monómero agregado al sistema de reactor de lecho fluidizado.

10. El método como se menciona en la reivindicación 8, donde el oxígeno se alimenta al sistema de reactor de lecho fluidizado a un promedio equivalente a menos que alrededor de 0,05 partes por millón del oxígeno relativo a un promedio volumétrico del monómero agregado al sistema de reactor de lecho fluidizado.
11. El método de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde la cantidad de oxígeno presente en el sistema de reactor de lecho fluidizado tiene un efecto insignificante sobre las propiedades de la poliolefina.
12. El método de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde la cantidad de oxígeno presente en el sistema de reactor de lecho fluidizado tiene un efecto insignificante sobre la productividad del catalizador.
13. El método de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el oxígeno se alimenta a una corriente de reciclado del sistema de reactor de lecho fluidizado que se halla entre un recipiente de reacción del mismo y un intercambiador de calor del mismo.
14. El método como se menciona en cualquiera de las reivindicaciones de 1-12, donde el oxígeno se alimenta a una corriente de reciclado del sistema de reactor de lecho fluidizado que se halla entre un compresor del mismo y un intercambiador de calor del mismo.

15. El método como se menciona en cualquiera de las reivindicaciones de 1-12, donde el oxígeno se alimenta a una corriente de reciclado del sistema de reactor de lecho fluidizado que se halla entre un compresor del mismo y un intercambiador de calor del mismo.
16. El método como se menciona en cualquiera de las reivindicaciones 1-12, donde el oxígeno se alimenta a una corriente de reciclado del sistema de reactor de lecho fluidizado que se halla entre un compresor del mismo y un recipiente de reacción del mismo.
17. El método como se menciona en cualquiera de las reivindicaciones 1-12, donde el oxígeno se alimenta a una corriente de reciclado del sistema de reactor de lecho fluidizado corriente arriba de un recipiente de reacción del mismo.
18. El método de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde una relación molar de DEAIE/Cr del catalizador es menor que alrededor de 10/1.
19. El método de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde una relación molar de DEAIE/Cr del catalizador es desde alrededor de 0,1 hasta alrededor de 10.
20. Un método para producir polietileno, método que comprende:
determinar una temperatura de operación óptima para producir polietileno
en un sistema de reactor de lecho fluidizado, siendo la temperatura

- de operación óptima tal que la temperatura más alta del sistema de reactor de lecho fluidizado es menor que alrededor de 20°C por debajo del punto de fusión del polietileno;
- alimentar un catalizador al sistema de reactor de lecho fluidizado, siendo el catalizador un catalizador con base de óxido de cromo que ha sido reducido con etóxido de dietil aluminio (DEAIE);
- contactar el etileno con el catalizador del sistema de reactor de lecho fluidizado;
- enfriar una corriente de reciclado del sistema de reactor de lecho fluidizado para mantener la temperatura de operación óptima deseada ; y
- alimentar oxígeno al sistema de reactor de lecho fluidizado a un promedio equivalente a menos que 0,1 partes por millón de oxígeno relativo a un promedio volumétrico del etileno agregado al sistema de reactor de lecho fluidizado.
21. El método como se menciona en la reivindicación 20, donde el promedio de alimentación del oxígeno se establece a alrededor de una relación predeterminada de un promedio de alimentación del etileno, donde el promedio de alimentación del oxígeno varía con el promedio de alimentación del etileno para mantener la relación predeterminada del promedio de alimentación del oxígeno al promedio de alimentación del etileno.
22. El método como se menciona en cualquiera de las reivindicaciones 20-21, donde el oxígeno se alimenta al sistema de reactor de lecho fluidizado a un promedio de más que 0 y menos que 0,1 partes por millón de oxígeno

relativo al promedio volumétrico del etileno agregado al sistema de reactor de lecho fluidizado.

23. El método como se menciona en cualquiera de las reivindicaciones 20-22, donde la temperatura de operación óptima es tal que la temperatura más alta del sistema de reactor de lecho fluidizado es menor que alrededor de 15°C por debajo del punto de fusión del polietileno.
24. El método como se menciona en cualquiera de las reivindicaciones 20, 21, y 23, donde el oxígeno se alimenta al sistema de reactor de lecho fluidizado a un promedio equivalente a menos que alrededor de 0,05 partes por millón de oxígeno relativo al promedio volumétrico del etileno agregado al sistema de reactor de lecho fluidizado.
25. El método como se menciona en cualquiera de las reivindicaciones 20-24, donde la cantidad de oxígeno presente en el sistema de reactor de lecho fluidizado tiene un efecto insignificante sobre las propiedades del polietileno.
26. El método como se menciona en cualquiera de las reivindicaciones 20-25, donde la cantidad de oxígeno presente en el sistema de reactor de lecho fluidizado tiene un efecto insignificante sobre la productividad del catalizador.
27. El método como se menciona en cualquiera de las reivindicaciones 20-26, donde el oxígeno se alimenta a una corriente de reciclado del sistema de

reactor de lecho fluidizado que se halla entre un recipiente de reacción del mismo y un intercambiador de calor del mismo.

28. El método como se menciona en cualquiera de las reivindicaciones 20-26, donde el oxígeno se alimenta a una corriente de reciclado del sistema de reactor de lecho fluidizado que se halla entre un compresor del mismo y un intercambiador de calor del mismo.
29. El método como se menciona en cualquiera de las reivindicaciones 20-26, donde el oxígeno se alimenta a una corriente de reciclado del sistema de reactor de lecho fluidizado que se halla entre un compresor del mismo y un intercambiador de calor del mismo.
30. El método como se menciona en cualquiera de las reivindicaciones 20-26, donde el oxígeno se alimenta a una corriente de reciclado del sistema de reactor de lecho fluidizado corriente arriba de un recipiente de reacción del mismo.
31. El método como se menciona en cualquiera de las reivindicaciones 20-30, donde una relación molar de DEAIE/Cr del catalizador es menor que alrededor de 10/1.
32. El método como se menciona en cualquiera de las reivindicaciones 20-31, donde una relación molar de DEAIE/Cr del catalizador es desde alrededor de 0,1 hasta alrededor de 10.

33. Un método para reducir la obstrucción en un sistema de reactor de polimerización de lecho fluidizado, método que comprende:
- alimentar un catalizador con base de óxido de cromo que ha sido reducido con etóxido de dietil aluminio (DEAIE) a un sistema de reactor de lecho fluidizado;
- contactar los monómeros con el catalizador del sistema de reactor de lecho fluidizado para producir un polímero; y
- alimentar oxígeno al sistema de reactor de lecho fluidizado a un promedio desde más que 0 hasta menos que 0,1 partes por millón de oxígeno relativo a un promedio volumétrico del monómero agregado al sistema de reactor de lecho fluidizado para minimizar la obstrucción del sistema de reactor de lecho fluidizado.
34. El método como se menciona en la reivindicación 33, donde el polímero es polietileno.
35. El método como se menciona en cualquiera de las reivindicaciones 33-34, donde una relación molar de DEAIE/Cr del catalizador es menor que alrededor de 10/1.
36. El método como se menciona en cualquiera de las reivindicaciones 33-35, donde una relación molar de DEAIE/Cr del catalizador es desde alrededor de 0,1 hasta alrededor de 10.
37. El método como se menciona en cualquiera de las reivindicaciones 33-36, donde el promedio de alimentación del oxígeno se establece a alrededor de una relación predeterminada de un promedio de alimentación del

monómero, donde el promedio de alimentación del oxígeno varía con el promedio de alimentación del monómero para mantener la relación predeterminada del promedio de alimentación del oxígeno al promedio de alimentación del monómero.

38. El método como se menciona en cualquiera de las reivindicaciones 33-37, donde el oxígeno se alimenta al sistema de reactor de lecho fluidizado a un promedio equivalente a menos que alrededor de 0,05 partes por millón de oxígeno relativo al promedio volumétrico del monómero agregado al sistema de reactor de lecho fluidizado.
39. El método como se menciona en cualquiera de las reivindicaciones 33-38, donde la cantidad de oxígeno presente en el sistema de reactor de lecho fluidizado tiene un efecto insignificante sobre las propiedades de la poliolefina.
40. El método como se menciona en cualquiera de las reivindicaciones 33-39, donde la cantidad de oxígeno presente en el sistema de reactor de lecho fluidizado tiene un efecto insignificante sobre la productividad del catalizador.
41. El método como se menciona en cualquiera de las reivindicaciones 33-40, donde el oxígeno se alimenta a una corriente de reciclado del sistema de reactor de lecho fluidizado que se halla entre un recipiente de reacción del mismo y un intercambiador de calor del mismo corriente arriba del recipiente de reacción.

42. El método como se menciona en cualquiera de las reivindicaciones 33-40, donde el oxígeno se alimenta a una corriente de reciclado del sistema de reactor de lecho fluidizado que se halla entre un compresor del mismo y un intercambiador de calor del mismo.
43. El método como se menciona en cualquiera de las reivindicaciones 33-40, donde el oxígeno se alimenta a una corriente de reciclado del sistema de reactor de lecho fluidizado que se halla entre un compresor del mismo y un intercambiador de calor del mismo.
44. El método como se menciona en cualquiera de las reivindicaciones 33-40, donde el oxígeno se alimenta a una corriente de reciclado del sistema de reactor de lecho fluidizado corriente arriba de un recipiente de reacción del mismo.
45. Un sistema de reactor para producir una poliolefina, sistema de reactor que comprende:
un recipiente de reactor que tiene en el mismo un catalizador con base de óxido de cromo que ha sido reducido con etóxido de dietil aluminio (DEAIE);
una línea de alimentación monomérica para agregar un monómero al sistema de reactor;
un medidor de flujo sobre la línea de alimentación monomérica;
una línea de suministro de oxígeno para agregar oxígeno al sistema de reactor; y

una unidad procesadora en comunicación con el medidor de flujo para controlar el promedio de alimentación del oxígeno basado en una descarga del medidor de flujo,

donde el oxígeno se alimenta al sistema de reactor de lecho fluidizado a un promedio equivalente a menos que 0,1 partes por millón de oxígeno relativo a un promedio volumétrico del monómero agregado al sistema de reactor de lecho fluidizado.

46. El sistema como se menciona en la reivindicación 45, donde el oxígeno se alimenta al sistema de reactor corriente arriba del recipiente de reactor.
47. El sistema como se menciona en cualquiera de las reivindicaciones 45-46, además comprende un intercambiador de calor, donde el oxígeno se alimenta al sistema de reactor corriente arriba del intercambiador de calor.
48. El sistema como se menciona en cualquiera de las reivindicaciones 45-46, que además comprende un intercambiador de calor y un compresor, donde el oxígeno se alimenta al sistema de reactor que se halla entre el intercambiador de calor y el compresor.
49. El sistema como se menciona en cualquiera de las reivindicaciones 45-48, donde el monómero es etileno.
50. El sistema como se menciona en cualquiera de las reivindicaciones 45-46, donde el oxígeno se alimenta al sistema de reactor de lecho fluidizado a un promedio desde más que 0 hasta menos que 0,1 partes por millón de

oxígeno relativo a un promedio volumétrico del monómero agregado al sistema de reactor de lecho fluidizado.

EJEMPLOS

[0097] Cabe destacar que mientras la invención se ha descrito junto con las realizaciones específicas de la misma, la descripción precedente tiene la intención de ilustrar y no de limitar el alcance de la invención. Otros aspectos, ventajas y modificaciones serán aparentes para los expertos en la técnica a la cual pertenece la invención.

[0098] Por lo tanto, los siguientes ejemplos se exponen para proporcionar a los expertos en la técnica una divulgación y una descripción completas de cómo fabricar y utilizar los compuestos de la invención, y no tienen la intención de limitar el alcance de lo que los inventores consideran su invención.

[0099] Los Ejemplos 1 y 2 proporcionan métodos ilustrativos para la preparación de catalizadores con base de óxido de cromo, químicamente reducidos. En los ejemplos comparativos 3 y 4, la obstrucción del enfriador y de la placa distribuidora se caracterizan en las condiciones de polimerización en las cuales no se alimenta oxígeno al sistema de reactor. Los ejemplos 5 y 6 ilustran el efecto que tiene alimentar oxígeno al sistema de reactor, respecto de la obstrucción

Ejemplo 1 – Preparación del catalizador con base de óxido de cromo reducido con DEAIE.

[0100] En un método ilustrativo para reducir químicamente un catalizador con base de óxido de cromo, presentado solamente a modo de ejemplo, se activaron con aire a 600°C 3 gramos de soporte de sílice 957HS que contenía 0,5

% en peso de Cr, del segmento Grace Davison de W. R. Grace and Co. El catalizador activado se colocó en un matríz de 50-mL con una barra agitadora en atmósfera inerte. Se agregaron treinta y cinco mL de hexano seco degasificado y la mezcla se calentó a 50   C. El agente reductor DEAIE se agregó luego a través de una jeringa (todos los reagentes tienen de 20-25 % en peso de hexano) a la relación deseada de agente reductor/ cromo. Después de 30 minutos, se comenzó el secado. El secado se puede realizar al alto vacío o con una purga de n  tr  geno. El catalizador se almacenó en n  tr  geno hasta su uso. La información acerca de los catalizadores producidos por este método se encuentra en la Patente U.S. No. 6.989.344.

Ejemplo 2 – Preparación del catalizador con base de óxido de cromo reducido con DEAIE.

[0101] En otro método ilustrativo para reducir químicamente el catalizador con base de óxido de cromo, que se presenta a modo de ejemplo solamente, se activaron con aire a 600  C 3 gramos de soporte de sílice C35100 MS que contenía 0,5 % en peso de Cr, de PQ Corporation. El catalizador activado se colocó en un matríz de 50-mL con una barra agitadora en atmósfera inerte. Se agregaron treinta y cinco mL de hexano seco degasificado y la mezcla se calentó a 50   C. Luego se agregó el agente reductor DEAIE a través de una jeringa (todos los agentes reductores tienen de 20-25 % en peso de hexano) a la relación deseada de agente reductor/cromo. Después de 30 minutos, se comenzó el secado. El secado se puede realizar a alto vacío y/o con una purga de n  tr  geno. El catalizador se almacenó en n  tr  geno hasta su uso. La información acerca de los catalizadores producidos por medio de este método se encuentra en la Patente U.S. No. 6.989.344.

Ejemplo Comparativo 3 – sin alimentación de oxígeno

[0102] Los productos de polietileno se prepararon en un reactor de lecho fluidizado de fase gaseosa con catalizadores de óxido de cromo reducidos con DEAIE. Un ejemplo de la preparación del catalizador se muestra en el Ejemplo 1. El lecho fluidizado se operó a una velocidad de gas superficial (SGV) de 1,75 pies/seg (53,34 cm/seg.). Para los distintos productos preparados, la temperatura del reactor fluctuó desde 93° hasta 103°C. La presión del reactor fue de 360 psig. Se mantuvo una presión parcial de etileno de 200 psi. Se mantuvo la relación molar de hidrógeno a etileno del gas del ciclo en 0,05. La relación molar de 1-hexeno a etileno del gas del ciclo se varió para fabricar productos con densidades de resina que fluctuaban desde 0,940 hasta 0,952 g/cm³.

[0103] Los productos se fabricaron con Flow Index (Índice de Flujo) (I₂₁/I₂) [ASTM D-1238] que fluctuaba desde 5 hasta 22 dg/min. Para lograr el Flow Index deseado, se seleccionaron catalizadores con una relación molar apropiada de DEAIE/Cr. Las relaciones DEAIE/Cr usadas variaron desde 2 hasta 5. No se agregó oxígeno al reactor.

[0104] Se monitoreó la obstrucción dentro del sistema de reactor midiendo las caídas de presión a través del enfriador y a través de la placa distribuidora de gas. Un aumento en la caída de presión durante un período en el cual la SGV era constante indica un aumento de la obstrucción.

[0105] Un día después de que la operación con el catalizador de óxido de cromo reducido con DEAIE comenzara, se indicó la obstrucción de la placa distribuidora. Durante un período de nueve días en el cual la SGV fue tanto constante como de disminución lenta, la caída de presión a través de la placa de distribución aumentó a un promedio de 0,33 psi/día. Durante el mismo período, la caída de presión a través del enfriador aumentó a un promedio más lento, 0,15 psi/día.

Ejemplo Comparativo 4 – sin alimentación de oxígeno

[0106] Los productos de polietileno similares a aquellos del Ejemplo 3 nuevamente se prepararon en un reactor de lecho fluidizado. La preparación de los catalizadores utilizados figura en el Ejemplo 2. La SGV del reactor de polimerización fue de 1,75 pies/seg (53,34 cm/seg.) . La temperatura del reactor se varió desde 95° hasta 105°C. La presión del reactor fue de 360 psig. La presión parcial del etileno se mantuvo en 200 psi y la relación molar de hidrógeno a etileno del gas del ciclo fue de 0,05. Se ajustó el promedio de alimentación de 1-hexeno para los diferentes productos para los cuales la densidad de la resina fluctuó desde 0,938 hasta 0,954 g/cm³. El Flow Index de los productos fluctuó desde 8 hasta 40 dg/min. Las relaciones DEAIE/Cr en los catalizadores para la producción de estos productos fluctuó desde 5,1 hasta 8,4. No se alimentó oxígeno al reactor.

[0107] Un día y medio después del comienzo de la operación del reactor, comenzó a aumentar la caída de presión a través de la placa de distribución. La caída de presión aumentó ininterrumpidamente durante 14,5 días a un promedio de 0,35 psi/día. La obstrucción del enfriador no tuvo un cambio apreciable durante los primeros 10 días de operación con los catalizadores de óxido de cromo reducidos con DEAIE. Sin embargo, la caída de presión aumentó rápidamente durante los dos días siguientes y permaneció alta.

Ejemplo 5 - Control de la obstrucción con oxígeno.

[0108] Los productos de polietileno se fabricaron en un reactor de lecho fluidizado utilizando catalizadores de cromo reducidos con DEAIE. Los catalizadores se prepararon como los del Ejemplo 2, con las siguientes diferencias. El soporte impregnado de cromo fue el C35300 MS de PQ Corporation. Los catalizadores se activaron ya sea a 600° como a 800°C. La

reducción de los catalizadores dio como resultado relaciones molares de DEAlE/Cr que fluctuaron desde 2,8 hasta 5,1.

[0109] La presión del reactor fue de 360 psig y la temperatura del reactor fue de 99°C. La presión parcial del etileno fue de 200 psi y la relación molar de hidrógeno a etileno se mantuvo en 0,05. La relación molar de 1-hexeno a etileno del gas del ciclo fluctuó desde 0,0031 hasta 0,0082, produciendo polietileno con densidades de resina que fluctuaron desde 0,945 hasta 0,952 g/cm³. El Flow Index para los productos producidos fluctuó desde 6 hasta 12 dg/min.

[0110] En el momento en que uno de estos catalizadores se introdujo primero al reactor, ya había bastante obstrucción en el sistema. La SGV inicialmente fue de 1,6 pies/seg (48,76 cm/seg.); finalmente cayó a 1,15 pies/seg (35,05 cm /seg.). Después de que estos catalizadores se alimentaron al reactor, la caída de presión a través del enfriador continuó aumentando aunque la SGV disminuyó. Después de cinco días de operación, la alimentación del oxígeno se inició corriente abajo del enfriador. Se agregó a una concentración relativa al promedio de alimentación del etileno de 0,030 ppmv durante 12 horas. Durante este período, se estabilizaron las caídas de presión que tuvieron lugar tanto a través del enfriador como a través de la placa de distribución.

[0111] Después de 20 horas en las que no hubo alimentación de oxígeno, la alimentación se reanudó a una concentración de 0,06 a 0,11 ppmv durante tres días. A esta concentración más alta de oxígeno, tanto la SGV como las caídas de presión a través del enfriador y de la placa de distribución se estabilizaron. Luego se cortó la alimentación de oxígeno durante un día y la SGV volvió a caer. También, aumentó abruptamente la caída de presión a través del enfriador pero la caída de presión a través de la placa de distribución disminuyó. Se reanudó la alimentación de oxígeno a una concentración de 0,012 ppmv durante 20 horas; la SGV y ambas caídas de presión se estabilizaron.

Ejemplo 6 - Control de la obstrucción con oxígeno

[0112] Los productos de polietileno se fabricaron en un reactor de lecho fluidizado utilizando catalizadores de cromo reducidos con DEAIE. Los catalizadores se prepararon como los del Ejemplo 2, con las siguientes diferencias. El soporte impregnado de cromo fue el C35300 MS de PQ Corporation. Los catalizadores se activaron a 600°C. La reducción de los catalizadores dio como resultado relaciones molares de DEAIE/Cr que fluctuaron desde 3,2 hasta 7,1.

[0113] La presión del reactor fue de 360 psig. La temperatura fluctuó desde 94° hasta 106°C. La presión parcial del etileno fue de 200 psi y la relación molar de hidrógeno a etileno se mantuvo en 0,05. La relación molar de 1-hexeno a etileno del gas del ciclo fluctuó desde 0,004 hasta 0,014. La SGV se mantuvo constante a 1,72 +/- 0,02 pies/seg (52,42 +/- 0,61 cm/seg) Siempre hubo cierta cantidad de oxígeno alimentada al sistema de reactor; la concentración relativa a la alimentación de etileno fluctuó desde 0,02 hasta 0,12 ppmv.

[0114] Durante 11 días de operación, la obstrucción del enfriador y de la placa de distribución fue insignificante. El aumento de la caída de presión a través de la placa de distribución promedio solamente 0,005 psi/día. No hubo ningún cambio de caída de presión a través del enfriador.

Ejemplo 7 – Efecto del oxígeno sobre el producto y el catalizador

[0115] Los datos de los ejemplos previos se analizaron para estimar el efecto promedio de la concentración de oxígeno sobre la productividad del catalizador y sobre el Flow Index del producto. Se determinaron las siguientes relaciones aproximadas:

Productividad, polímero en libras / catalizador en libras = Constante -
13800 * O₂, ppmv

En el FI = Constante + 2,4 * O₂, ppmv

[0116] Estos ejemplos muestran que la alimentación de oxígeno a concentraciones tan bajas como menos que 0,02 ppmv o alrededor de las mismas reducen la obstrucción de la placa de distribución y del enfriador de gas drásticamente cuando se usan catalizadores de óxido de cromo reducidos con DEAIE. Más aún, el efecto del oxígeno sobre la productividad del catalizador es insignificante a concentraciones de oxígeno por debajo de 0,03 ppmv o alrededor de las mismas. Además, el efecto del oxígeno sobre el FI del polímero es menor a las concentraciones de oxígeno por debajo de 0,03 ppmv o alrededor de las mismas.

[0117] Las frases, a menos que se especifique lo contrario, "consta esencialmente de " y "consiste esencialmente de " no excluyen la presencia de otros pasos, elementos, o materiales, que estén específicamente mencionados o no en esta memoria descriptiva, siempre que dichos pasos, elementos, o materiales, no afecten las características básicas y noveles de la invención, que además, no excluyen las impurezas que normalmente están asociadas con los elementos y materiales utilizados.

[0118] Para abreviar, solamente ciertos rangos se divulgan explícitamente en la presente. Sin embargo, los rangos de cualquier límite inferior se pueden combinar con cualquier límite superior para mencionar un rango que no esté explícitamente mencionado, así como , los rangos de cualquier límite inferior se puede combinar con cualquier otro límite inferior para mencionar un rango que no esté mencionado explícitamente, de la misma forma, los rangos de cualquier otro límite superior se pueden combinar con cualquier otro límite superior para mencionar un rango que no esté mencionado explícitamente. Además, dentro de un rango se incluye cada punto o valor individual entre sus puntos extremos aunque no estén explícitamente mencionados. De este modo, cada punto o valor

individual puede servir como su propio límite inferior o superior combinado con cualquier otro punto o valor individual o cualquier otro límite inferior o superior para mencionar un rango que no esté explícitamente mencionado.

[0119] Todos los documentos de prioridad se encuentran completamente incorporados a la presente como referencia para todas las jurisdicciones en las cuales se permite dicha incorporación y en la medida en que dicha divulgación sea consistente con la descripción de la presente invención. Además, todos los documentos y referencias citados en la presente, incluyendo los procedimientos de prueba, las publicaciones, las patentes, los artículos periodísticos, etc. se incorporan a la presente completamente como referencia para todas las jurisdicciones en las cuales se permite dicha incorporación y en la medida en que dicha divulgación sea consistente con la descripción de la presente invención..

[0120] Mientras la invención ha sido descrita respecto de un número de realizaciones y ejemplos, los expertos en la técnica, con el beneficio de esta divulgación apreciarán que se pueden inventar otras realizaciones que no se aparten del alcance y del espíritu de la invención como se divulga en la presente.

REIVINDICACIONES

Se reivindica lo siguiente:

1. Un método para producir una poliolefina, método que comprende:
determinar una temperatura de operación óptima para producir una poliolefina en un sistema de reactor de lecho fluidizado;
seleccionar un catalizador con base de óxido de cromo que ha sido reducido con etóxido de dietil aluminio (DEAIE) basado en las propiedades deseadas de la poliolefina que se logran a la temperatura de operación ;
contactar un monómero con el catalizador con base de óxido de cromo el sistema de reactor de lecho fluidizado;
enfriar una corriente de reciclado del sistema de reactor de lecho fluidizado para mantener la temperatura de operación óptima; y
alimentar oxígeno al sistema de reactor de lecho fluidizado para mantener en el sistema de reactor de lecho fluidizado una cantidad efectiva de oxígeno necesaria para minimizar la obstrucción del sistema de reactor de lecho fluidizado.
2. El método como se menciona en la reivindicación 1, donde el catalizador es un óxido de cromo sobre sílice deshidratado.
3. El método de la reivindicación 1, donde el promedio de alimentación del oxígeno se establece a alrededor de una relación predeterminada de un promedio de alimentación de un monómero, donde el promedio de alimentación del oxígeno varía con el promedio de alimentación del monómero para mantener la relación

predeterminada del promedio de alimentación del oxígeno al promedio de alimentación del monómero.

4. El método de la reivindicación 1, donde el oxígeno se alimenta al sistema de reactor de lecho fluidizado a un promedio equivalente a menos que 0,1 partes por millón de oxígeno relativo a un promedio volumétrico del monómero agregado al sistema de reactor de lecho fluidizado.

5. El método de la reivindicación 4, donde el oxígeno se alimenta al sistema de reactor de lecho fluidizado a un promedio equivalente desde más que 0 hasta menos que 0,1 partes por millón de oxígeno relativo a un promedio volumétrico del monómero agregado al sistema de reactor de lecho fluidizado.

6. El método de la reivindicación 1, donde el oxígeno se alimenta al sistema de reactor de lecho fluidizado a un promedio equivalente a menos que alrededor de 0,05 partes por millón de oxígeno relativo a un promedio volumétrico del monómero agregado al sistema de reactor de lecho fluidizado.

7. El método de la reivindicación 1, donde la temperatura de operación óptima es tal que la temperatura más alta del sistema de reactor de lecho fluidizado es menor que alrededor de 20°C por debajo del punto de fusión de la poliolefina.

8. El método de la reivindicación 1, donde la temperatura de operación óptima es tal que la temperatura más alta del sistema de reactor de lecho fluidizado es menor que alrededor de 15°C por debajo del punto de fusión de la poliolefina.

9. El método como se menciona en la reivindicación 8, donde el oxígeno se alimenta al sistema de reactor de lecho fluidizado a un promedio equivalente a menos de 0,1 partes por millón de oxígeno relativo a una relación promedio volumétrica del monómero agregado al sistema de reactor de lecho fluidizado.
10. El método como se menciona en la reivindicación 8, donde el oxígeno se alimenta al sistema de reactor de lecho fluidizado a un promedio equivalente a menos que alrededor de 0,05 partes por millón del oxígeno relativo a un promedio volumétrico del monómero agregado al sistema de reactor de lecho fluidizado.
11. El método de la reivindicación 1, donde la cantidad de oxígeno presente en el sistema de reactor de lecho fluidizado tiene un efecto insignificante sobre las propiedades de la poliolefina.
12. El método de la reivindicación 1, donde la cantidad de oxígeno presente en el sistema de reactor de lecho fluidizado tiene un efecto insignificante sobre la productividad del catalizador.
13. El método de la reivindicación 1, donde el oxígeno se alimenta a una corriente de reciclado del sistema de reactor de lecho fluidizado que se halla entre un recipiente de reacción del mismo y un intercambiador de calor del mismo.
14. El método de la reivindicación 13, donde el oxígeno se alimenta a una corriente de reciclado del sistema de reactor de lecho fluidizado que se halla entre un compresor del mismo y un intercambiador de calor del mismo.

15. El método de la reivindicación 1, donde el oxígeno se alimenta a una corriente de reciclado del sistema de reactor de lecho fluidizado que se halla entre un compresor del mismo y un intercambiador de calor del mismo.
16. El método de la reivindicación 1, donde el oxígeno se alimenta a una corriente de reciclado del sistema de reactor de lecho fluidizado que se halla entre un compresor del mismo y un recipiente de reacción del mismo.
17. El método de la reivindicación 1, donde el oxígeno se alimenta a una corriente de reciclado del sistema de reactor de lecho fluidizado corriente arriba de un recipiente de reacción del mismo.
18. El método de la reivindicación 1, donde una relación molar de DEAIE/Cr del catalizador es menor que alrededor de 10/1.
19. El método de la reivindicación 1, donde una relación molar de DEAIE/Cr del catalizador es desde alrededor de 0,1 hasta alrededor de 10.
20. Un método para producir polietileno, método que comprende:
 - determinar una temperatura de operación óptima para producir polietileno en un sistema de reactor de lecho fluidizado, siendo la temperatura de operación óptima tal que la temperatura más alta del sistema de reactor de lecho fluidizado es menor que alrededor de 20°C por debajo del punto de fusión del polietileno;
 - alimentar un catalizador al sistema de reactor de lecho fluidizado, siendo el catalizador un catalizador con base de óxido de cromo que ha sido reducido con etóxido de dietil aluminio (DEAIE);

contactar el etileno con el catalizador del sistema de reactor de lecho fluidizado;

enfriar una corriente de reciclado del sistema de reactor de lecho fluidizado para mantener la temperatura de operación óptima deseada ; y

alimentar oxígeno al sistema de reactor de lecho fluidizado a un promedio equivalente a menos que 0,1 partes por millón de oxígeno relativo a un promedio volumétrico del etileno agregado al sistema de reactor de lecho fluidizado.

21. El método como se menciona en la reivindicación 20, donde el promedio de alimentación del oxígeno se establece a alrededor de una relación predeterminada de un promedio de alimentación del etileno, donde el promedio de alimentación del oxígeno varía con el promedio de alimentación del etileno para mantener la relación predeterminada del promedio de alimentación del oxígeno al promedio de alimentación del etileno.

22. El método como se menciona en la reivindicación 20, donde el oxígeno se alimenta al sistema de reactor de lecho fluidizado a un promedio de más que 0 y menos que 0,1 partes por millón de oxígeno relativo al promedio volumétrico del etileno agregado al sistema de reactor de lecho fluidizado.

23. El método como se menciona en la reivindicación 20, donde la temperatura de operación óptima es tal que la temperatura más alta del sistema de reactor de lecho fluidizado es menor que alrededor de 15°C por debajo del punto de fusión del polietileno.

24. El método como se menciona en la reivindicación 23, donde el oxígeno se alimenta al sistema de reactor de lecho fluidizado a un promedio equivalente a menos que alrededor de 0,05 partes por millón de oxígeno relativo al promedio volumétrico del etileno agregado al sistema de reactor de lecho fluidizado.
25. El método como se menciona en la reivindicación 20, donde la cantidad de oxígeno presente en el sistema de reactor de lecho fluidizado tiene un efecto insignificante sobre las propiedades del polietileno.
26. El método como se menciona en la reivindicación 20, donde la cantidad de oxígeno presente en el sistema de reactor de lecho fluidizado tiene un efecto insignificante sobre la productividad del catalizador.
27. El método como se menciona en la reivindicación 20, donde el oxígeno se alimenta a una corriente de reciclado del sistema de reactor de lecho fluidizado que se halla entre un recipiente de reacción del mismo y un intercambiador de calor del mismo.
28. El método como se menciona en la reivindicación 27, donde el oxígeno se alimenta a una corriente de reciclado del sistema de reactor de lecho fluidizado que se halla entre un compresor del mismo y un intercambiador de calor del mismo.
29. El método como se menciona en la reivindicación 20, donde el oxígeno se alimenta a una corriente de reciclado del sistema de reactor de lecho fluidizado que se halla entre un compresor del mismo y un intercambiador de calor del mismo.

30. El método como se menciona en la reivindicación 20, donde el oxígeno se alimenta a una corriente de reciclado del sistema de reactor de lecho fluidizado corriente arriba de un recipiente de reacción del mismo.

31. El método como se menciona en la reivindicación 20, donde una relación molar de DEAIE/Cr del catalizador es menor que alrededor de 10/1.

32. El método como se menciona en la reivindicación 20, donde una relación molar de DEAIE/Cr del catalizador es desde alrededor de 0,1 hasta alrededor de 10.

33. Un método para reducir la obstrucción en un sistema de reactor de polimerización de lecho fluidizado, método que comprende:

alimentar un catalizador con base de óxido de cromo que ha sido reducido con etóxido de dietil aluminio (DEAIE) a un sistema de reactor de lecho fluidizado;

contactar los monómeros con el catalizador del sistema de reactor de lecho fluidizado para producir un polímero; y

alimentar oxígeno al sistema de reactor de lecho fluidizado a un promedio desde más que 0 hasta menos que 0,1 partes por millón de oxígeno relativo a un promedio volumétrico del monómero agregado al sistema de reactor de lecho fluidizado para minimizar la obstrucción del sistema de reactor de lecho fluidizado.

34. El método como se menciona en la reivindicación 33, donde el polímero es polietileno.

35. El método como se menciona en la reivindicación 33, donde una relación molar de DEAIE/Cr del catalizador es menor que alrededor de 10/1.

36. El método como se menciona en la reivindicación 33, donde una relación molar de DEAIE/Cr del catalizador es desde alrededor de 0,1 hasta alrededor de 10.

37. El método como se menciona en la reivindicación 33, donde el promedio de alimentación del oxígeno se establece a alrededor de una relación predeterminada de un promedio de alimentación del monómero, donde el promedio de alimentación del oxígeno varía con el promedio de alimentación del monómero para mantener la relación predeterminada del promedio de alimentación del oxígeno al promedio de alimentación del monómero.

38. El método como se menciona en la reivindicación 33, donde el oxígeno se alimenta al sistema de reactor de lecho fluidizado a un promedio equivalente a menos que alrededor de 0,05 partes por millón de oxígeno relativo al promedio volumétrico del monómero agregado al sistema de reactor de lecho fluidizado.

39. El método como se menciona en la reivindicación 33, donde la cantidad de oxígeno presente en el sistema de reactor de lecho fluidizado tiene un efecto insignificante sobre las propiedades de la poliolefina.

40. El método como se menciona en la reivindicación 33, donde la cantidad de oxígeno presente en el sistema de reactor de lecho fluidizado tiene un efecto insignificante sobre la productividad del catalizador.

41. El método como se menciona en la reivindicación 33, donde el oxígeno se alimenta a una corriente de reciclado del sistema de reactor de lecho fluidizado que se halla entre un recipiente de reacción del mismo y un intercambiador de calor del mismo corriente arriba del recipiente de reacción.

42. El método como se menciona en la reivindicación 41, donde el oxígeno se alimenta a una corriente de reciclado del sistema de reactor de lecho fluidizado que se halla entre un compresor del mismo y un intercambiador de calor del mismo.

43. El método como se menciona en la reivindicación 33, donde el oxígeno se alimenta a una corriente de reciclado del sistema de reactor de lecho fluidizado que se halla entre un compresor del mismo y un intercambiador de calor del mismo.

44. El método como se menciona en la reivindicación 33, donde el oxígeno se alimenta a una corriente de reciclado del sistema de reactor de lecho fluidizado corriente arriba de un recipiente de reacción del mismo.

45. Un sistema de reactor para producir una poliolefina, sistema de reactor que comprende:

un recipiente de reactor que tiene en el mismo un catalizador con base de óxido de cromo que ha sido reducido con etóxido de dietil aluminio (DEAIE);

una línea de alimentación monomérica para agregar un monómero al sistema de reactor;

un medidor de flujo sobre la línea de alimentación monomérica;
 una línea de suministro de oxígeno para agregar oxígeno al sistema de reactor; y
 una unidad procesadora en comunicación con el medidor de flujo para controlar el promedio de alimentación del oxígeno basado en una descarga del medidor de flujo,
 donde el oxígeno se alimenta al sistema de reactor de lecho fluidizado a un promedio equivalente a menos que 0,1 partes por millón de oxígeno relativo a un promedio volumétrico del monómero agregado al sistema de reactor de lecho fluidizado.

46. El sistema como se menciona en la reivindicación 45, donde el oxígeno se alimenta al sistema de reactor corriente arriba del recipiente de reactor.
47. El sistema como se menciona en la reivindicación 45, además comprende un intercambiador de calor, donde el oxígeno se alimenta al sistema de reactor corriente arriba del intercambiador de calor.
48. El sistema como se menciona en la reivindicación 45, que además comprende un intercambiador de calor y un compresor, donde el oxígeno se alimenta al sistema de reactor que se halla entre el intercambiador de calor y el compresor.
49. El sistema como se menciona en la reivindicación 45, donde el monómero es etileno.

50. El sistema como se menciona en la reivindicación 45, donde el oxígeno se alimenta al sistema de reactor de lecho fluidizado a un promedio desde más que 0 hasta menos que 0,1 partes por millón de oxígeno relativo a un promedio volumétrico del monómero agregado al sistema de reactor de lecho fluidizado.

RESUMEN

Se proporcionan varios métodos y sistemas para utilizar oxígeno en un sistema de reactor de polimerización de poliolefinas. En ciertas realizaciones, los métodos se llevan a cabo junto con un sistema de reactor de polimerización tal como un sistema de reactor de fase gaseosa.

ES TRADUCCION: De las partes pertinentes del documento de la solicitud de patente estadounidense N° 60/920.998, en idioma inglés, que he tenido a la vista y al que me remito en la Ciudad Autónoma Buenos Aires, a los 30 días del mes de mayo de 2008.

Mariana Selez
Traductora Pública Inglés
Mat. Tr. XII No 170 Capital Federal
Inscrip. C.T.P.C.B.A. N° 4358

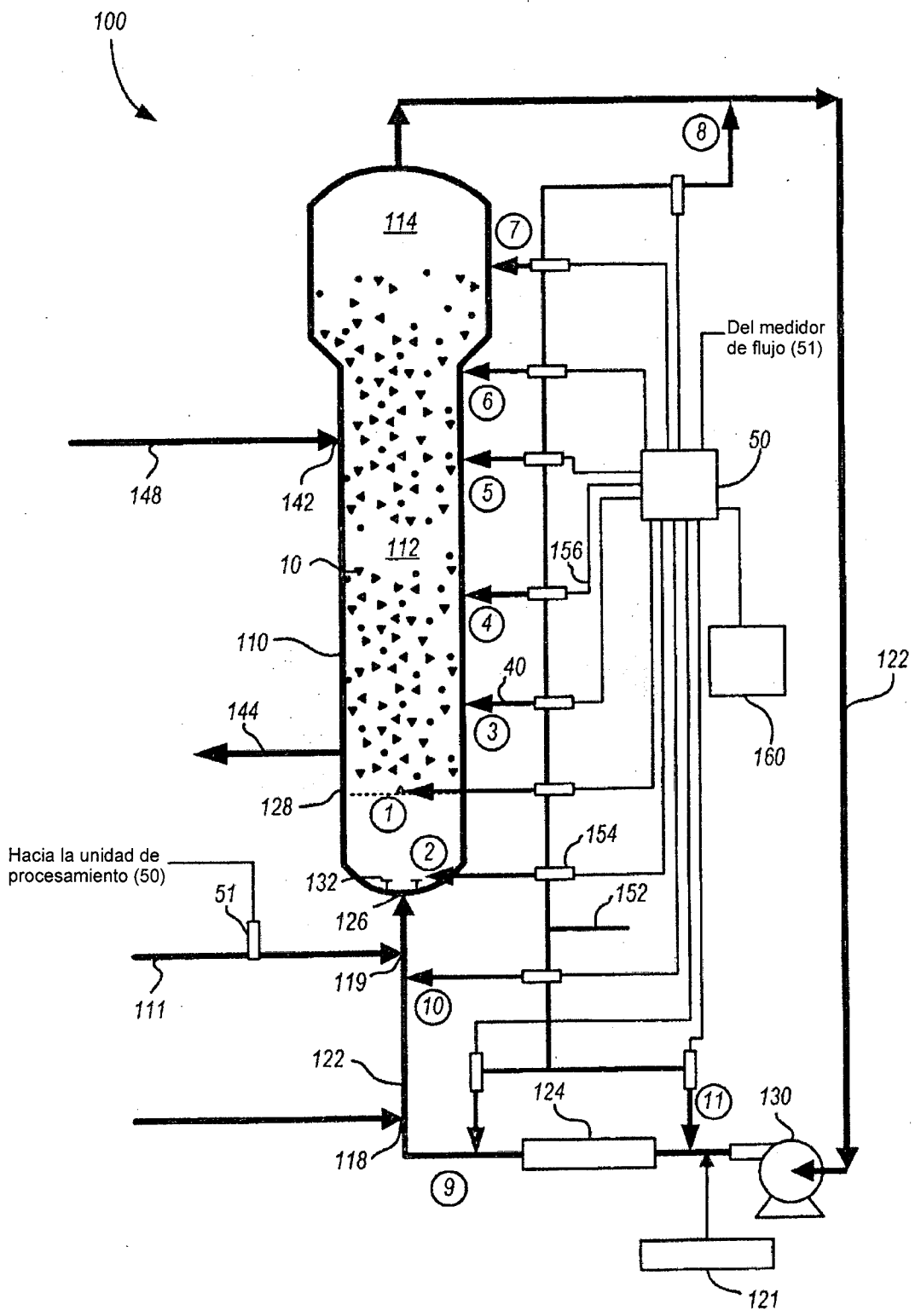


Figura 1

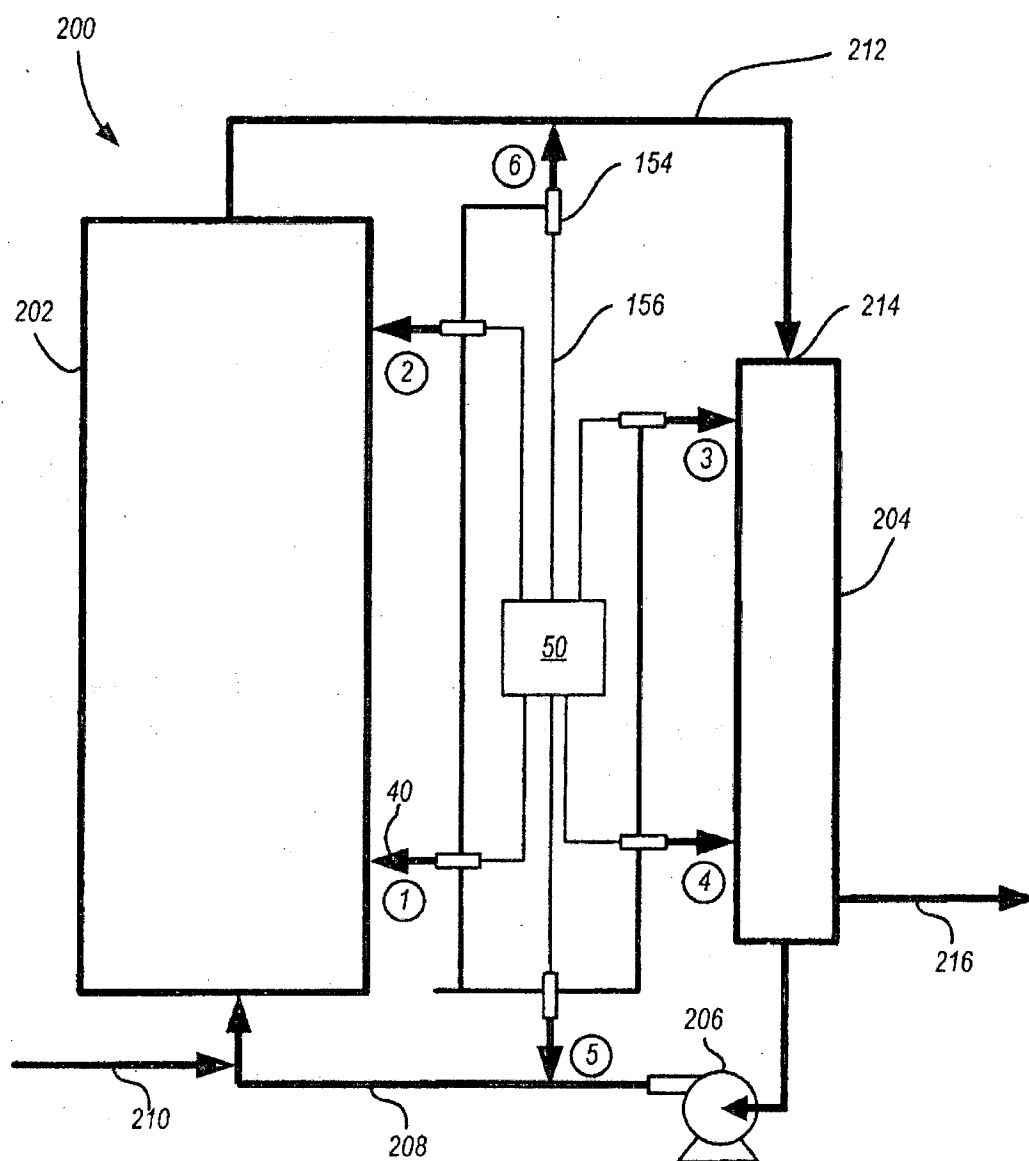


Figura 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2008/002311

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08F10/02 C08F2/34 C08F2/00 C08F4/69

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 022 933 A (WRIGHT DALE ANDREW [US] ET AL) 8 February 2000 (2000-02-08) cited in the application claims; examples	1-50
X	US 5 244 987 A (BERNARD JEAN-CLAUDE [FR] ET AL) 14 September 1993 (1993-09-14) cited in the application claims; examples	33-44
X	WO 2006/107373 A (EXXONMOBIL CHEM PATENTS INC [US]; FISCHBUCH D BRETT [US]) 12 October 2006 (2006-10-12) cited in the application claims	1-32, 45-50
	----- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

26 May 2008

03/06/2008

Name and mailing address of the ISA/
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kaumann, Edgar

220.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2008/002311

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 989 344 B2 (CANN KEVIN J [US] ET AL CANN KEVIN J [US] ET AL) 24 January 2006 (2006-01-24) cited in the application claims	1-50
X	US 5 844 054 A (SAMPLES PAUL KEVIN [US] ET AL) 1 December 1998 (1998-12-01) cited in the application the whole document	1-50
A	US 6 891 001 B2 (KUHNBURGER JEAN-JACQUES [MY] KUHNBURGER JEAN-JACQUES [MY] ET AL) 10 May 2005 (2005-05-10) cited in the application the whole document	1-50
A	WO 01/49751 A (OPP PETROQUIMICA S A [BR]; DUARTE BRAGANCA ANTONIO LUIZ [BR]; PIRAGUAC) 12 July 2001 (2001-07-12) cited in the application the whole document	1-50

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2008/002311

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6022933	A	08-02-2000	AT 210157 T BG 104160 A CN 1275136 A DE 69802812 D1 DE 69802812 T2 EP 1003792 A1 ES 2165186 T3 PL 338556 A1 PT 1003792 T RU 2184743 C2 TR 200000338 T2 WO 9909075 A1 ZA 9806046 A	15-12-2001 31-01-2001 29-11-2000 17-01-2002 04-04-2002 31-05-2000 01-03-2002 06-11-2000 31-05-2002 10-07-2002 21-11-2000 25-02-1999 01-02-1999
US 5244987	A	14-09-1993	NONE	
WO 2006107373	A	12-10-2006	US 2006223958 A1	05-10-2006
US 6989344	B2	24-01-2006	AU 2003299650 A1 BR 0317788 A CA 2508771 A1 EP 1608462 A2 JP 2006512454 T KR 20050088472 A RU 2304149 C2 WO 2004060923 A2 US 2005272886 A1 US 2006074205 A1 US 2005037917 A1	29-07-2004 29-11-2005 22-07-2004 28-12-2005 13-04-2006 06-09-2005 10-08-2007 22-07-2004 08-12-2005 06-04-2006 17-02-2005
US 5844054	A	01-12-1998	AU 721083 B2 AU 5840598 A BR 9800881 A CA 2232207 A1 EP 0866077 A1 JP 10265513 A	22-06-2000 24-09-1998 14-12-1999 21-09-1998 23-09-1998 06-10-1998
US 6891001	B2	10-05-2005	AT 338077 T AU 4433301 A DE 60122734 T2 WO 0177191 A1 US 2003158354 A1	15-09-2006 23-10-2001 21-12-2006 18-10-2001 21-08-2003
WO 0149751	A	12-07-2001	AT 266047 T BR 9906022 A DE 60010522 D1 DE 60010522 T2 EP 1259554 A1 JP 2003519255 T US 2003105247 A1	15-05-2004 25-09-2001 09-06-2004 23-09-2004 27-11-2002 17-06-2003 05-06-2003

PATENT COOPERATION TREATY
PCT
INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT ON PATENTABILITY
 (Chapter II of the Patent Cooperation Treaty)
 (PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 2007U015:PCT	FOR FURTHER ACTION See Form PCT/PEA/416	
International application No. PCT/US2008/002311	International filing date (day/month/year) 21.02.2008	Priority date (day/month/year) 30.03.2007
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC INV. C08F10/02		
Applicant Univation Technologies LLC		
1. This report is the international preliminary examination report, established by this International Preliminary Examining Authority under Article 35 and transmitted to the applicant according to Article 36. 2. This REPORT consists of a total of <u>6</u> sheets, including this cover sheet. 3. This report is also accompanied by ANNEXES, comprising: a. ☒ sent to the applicant and to the International Bureau a total of <u>4</u> sheets, as follows: ☒ sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis of this report and/or sheets containing rectifications authorized by this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions). ☐ sheets which supersede earlier sheets, but which this Authority considers contain an amendment that goes beyond the disclosure in the international application as filed, as indicated in item 4 of Box No. I and the Supplemental Box. b. ☐ (sent to the International Bureau only) a total of (indicate type and number of electronic carrier(s)) , containing a sequence listing and/or tables related thereto, in electronic form only, as indicated in the Supplemental Box Relating to Sequence Listing (see Section 802 of the Administrative Instructions).		
4. This report contains indications relating to the following items: ☒ Box No. I Basis of the report ☐ Box No. II Priority ☐ Box No. III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability ☐ Box No. IV Lack of unity of invention ☒ Box No. V Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement ☐ Box No. VI Certain documents cited ☐ Box No. VII Certain defects in the international application ☐ Box No. VIII Certain observations on the international application		
Date of submission of the demand 2009-01-20	Date of completion of this report 09.06.2009	
Name and mailing address of the international preliminary examining authority:  European Patent Office P.B. 5818 Patentaan 2 NL-2280 HV Rijswijk - Pays Bas Tel: +31 70 340 - 2040 Fax: +31 70 340 - 3016	Authorized officer Kaumann, Edgar Telephone No. +31 70 340-3640 	

**INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT
ON PATENTABILITY**

International application No.
PCT/US2008/002311

Box No. I Basis of the report

1. With regard to the **language**, this report is based on

- ☒ the International application in the language in which it was filed
- ☐ a translation of the international application into, which is the language of a translation furnished for the purposes of:
 - ☐ international search (under Rules 12.3(a) and 23.1(b))
 - ☐ publication of the international application (under Rule 12.4(a))
 - ☐ international preliminary examination (under Rules 55.2(a) and/or 55.3(a))

2. With regard to the **elements*** of the international application, this report is based on: *(replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report):*

Description, Pages

1-28 as originally filed

Claims, Numbers

1-18 filed with the demand

Drawings, Sheets

1/2, 2/2 as originally filed

- ☐ a sequence listing and/or any related table(s) - see Supplemental Box Relating to Sequence Listing

3. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages
- ☐ the claims, Nos.
- ☐ the drawings, sheets/figs
- ☐ the sequence listing (*specify*):
- ☐ any table(s) related to sequence listing (*specify*):

4. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments annexed to this report and listed below had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

- ☐ the description, pages
- ☐ the claims, Nos.
- ☐ the drawings, sheets/figs
- ☐ the sequence listing (*specify*):
- ☐ any table(s) related to sequence listing (*specify*):

5. ☐ This opinion has been established taking into account the **rectification of an obvious mistake** authorized by or notified to this Authority under Rule 91 (Rule 70.2 (e)).

6. ☐ Supplementary international search report(s) from Authority(ies) have been received and taken into account in drawing up this report (Rule 45bis.8(b) and (c)).

INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT
ON PATENTABILITY

International application No.
PCT/US2008/002311

Box No. V Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Yes: Claims	
	No: Claims	<u>1-18</u>
Inventive step (IS)	Yes: Claims	
	No: Claims	<u>1-18</u>
Industrial applicability (IA)	Yes: Claims	<u>1-18</u>
	No: Claims	

2. Citations and explanations (Rule 70.7):

see separate sheet

**INTERNATIONAL PRELIMINARY
REPORT ON PATENTABILITY
(SEPARATE SHEET)**

International application No.

PCT/US2008/002311

Re Item V

Reasoned statement with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Subject-matter

Subject-matter of claim 1 is a process for producing a polyolefin, comprising:
determining an optimum operating temperature for polymerization in a fluidized bed,
selecting a chromium oxide catalyst [on dehydrated silica] that has been reduced with $\text{Et}_2\text{-Al-(OEt)}_2$, based on the desired properties of the polymer achieved at the operating temperature,
contacting a monomer with the catalyst in the fluidized bed reactor,
cooling a recycle stream in order to maintain the optimum temperature, and
feeding oxygen to the reactor to maintain an effective amount [$0 < \text{ox} < 0.1$ vol. ppm] of oxygen necessary to minimize fouling,
wherein the catalyst is a chromium oxide on dehydrated silica,
wherein the oxygen is fed at a rate of $0 < \text{ox} < 0.1$ vol. ppm and
wherein the optimum temperature is such that the highest temperature is less than 20°C below a melting point of the polyolefin.
Subject-matter of claim 13 is a reactor system for producing a polyolefin, as described in claim 1.

2. Prior Art.

Reference is made to the following documents:

D1: US 6,022,933

D4: US 6,989,344

D6: US 5,137,994

3. Novelty (Article 33(2) PCT)

The present application does not meet the criteria of Article 33(1) PCT, because the subject-matter of **claims 1 - 18** is not new in the sense of Article 33(2) PCT.

D1 discloses a process for preparing high density polyethylene in the gas phase comprising contacting a mixture of ethylene and one or more alpha-olefins with a supported catalyst, which is a reaction product of a bis-hydrocarbylsilyl chromate and a hydrocarbylaluminum compound or a hydrocarbyl boron compound, in a fluidized bed reactor having a recycle gas line.

**INTERNATIONAL PRELIMINARY
REPORT ON PATENTABILITY
(SEPARATE SHEET)**

International application No.

PCT/US2008/002311

- (i) The atomic ratio of aluminum to chromium is in the range of about 0.1:1 to 2.9:1,
 - (ii) the amount of catalyst is in the range of 0.005 to 0.25 part by weight based on 100 parts by weight of the high density polyethylene,
 - (iii) the partial pressure of ethylene is in the range of about 200 to about 400 psia,
 - (iv) oxygen and/or another catalyst poison is introduced into the reactor in the range of 0.005 to 0.5 part by volume per million parts by volume of ethylene,
 - (v) the molar ratio of alpha-olefin to ethylene is 0.0001:1 to 0.1:1,
 - (vi) hydrogen is introduced in the range of 0.005 to 0.5 mole per mole of ethylene,
 - (vii) the polymerization is carried out at a temperature in the range of 80 to 110°C,
 - and (viii) a low boiling inert hydrocarbon is introduced into the recycle gas line.
- The reaction temperature of 80 - 110°C appears to be close to but lower than the melting point of the prepared copolymer.

According to the claimed process, the used catalyst is a chromium oxide on dehydrated silica. However, in Col. 2, lines 45 - 49, D1 refers to D6, which discloses in its col 2, line 56 to col. 3, line 28 the reaction of bis-triphenylsilyl chromate and shows that the final product, if the shown additional reaction takes place, is chromium oxide on dehydrated silica as claimed.

Therefore, the present claims lack novelty in view of D1.

4. The present application does not meet the criteria of Article 33(1) PCT, because the subject-matter of claims 1 - 18 does not involve an inventive step in the sense of Article 33(3) PCT.

4.1. The subject-matter of present claims 1 - 18 does not involve an inventive step since it lacks novelty regarding of D1.

D4 is related to the polymerization of ethylene (see col. 3, lines 21 - 27 and discloses a supported chromium oxide catalyst comprising a silica-containing support having a pore volume of 2.4 to 3.7 cm³/g and a surface area of 410 to 620 m²/g and an organoaluminum compound, wherein said supported chromium catalyst is activated at 400 to 860°C. The silica is always dehydrated prior to use (see col. 11, line 50). The structure of the catalyst is shown in fig. 1 of D4.

The reactor operated well without sheeting or chunk formation for all examples.

The preferred reactor temperature of 65 - 110°C (see col. 9, line 41) appears to be close to but lower than the melting point of the prepared copolymer.

An oxygen stream of 200 vol. ppm related to nitrogen is disclosed in col. 28, lines 1 - 3.

**INTERNATIONAL PRELIMINARY
REPORT ON PATENTABILITY
(SEPARATE SHEET)**

International application No.

PCT/US2008/002311

In examples 58,59 and 72 an oxygen stream of 0,1 ppm or greater is disclosed. (It is noted that, contrary to the disclosure of the oxygen concentration of example 59 of 200 ppmv, line 2, col. 28 of D4, table 12 discloses a value of 0,251 ppmv, which is 2,5 times higher than the claimed maximum upper limit and in line with the disclosures for examples 58 and 72).

If, besides the fact that D1 is already cited as being novelty destroying, D4 is regarded as the closest prior art, the distinguishing feature of the present claims with regard to D4, specially with is that the oxygen is fed to the reactor at a rate of $0 < \text{oxygen} < 0,1$ vol. ppm, while examples 58,59 and 72 of D4 disclose an oxygen stream of 0,1 ppm or greater.

There is no evidence for any technical effect resulting from this technical feature only. Therefore, it was the objective technical problem to provide an alternative process in view of D4.

To solve this problem by modifying the disclosed value of 0,1 vol. ppm of D4 to a value of $0 < \text{oxygen} < 0,1$ vol. ppm, however, appears obvious to the skilled person. Therefore, the present claims lack an inventive step in view of D4.

5. Article 33(4) PCT (Industrial Applicability)

Since the gas phase polymerization of olefins using chromium catalysts is an important industrial process, industrial applicability can be acknowledged.

118

REPLACEMENT PAGE

29

CLAIMS

What is claimed is:

1. A method for producing a polyolefin, the method comprising:
determining an optimum operating temperature for producing a polyolefin in a fluidized bed reactor system;
selecting a chromium oxide-based catalyst that has been reduced with diethyl aluminum ethoxide (DEAE) based on desired properties of the polyolefin achieved at the operating temperature;
contacting a monomer with the chromium oxide-based catalyst in the fluidized bed reactor system;
cooling a recycle stream of the fluidized bed reactor system in order to maintain the optimum operating temperature; and
feeding oxygen to the fluidized bed reactor system to maintain in the fluidized bed reactor system in an effective amount of oxygen necessary to minimize fouling of the fluidized bed reactor system,
wherein the catalyst is a chromium oxide on dehydrated silica,
wherein the oxygen is fed to the fluidized bed reactor system at a rate equivalent from greater than 0 to less than 0.1 parts per million of oxygen relative to a volumetric rate of the monomer added to the fluidized bed reactor system, and
wherein the optimum operating temperature is such that a highest temperature in the fluidized bed reactor system is less than about 20°C below a melting point of the polyolefin.
2. The method of any one of the preceding claims, wherein the oxygen is fed to the fluidized bed reactor system at a rate equivalent to less than about 0.05 parts per million of oxygen relative to a volumetric rate of the monomer added to the fluidized bed reactor system.
3. The method of any one of the preceding claims, wherein the optimum operating temperature is such that a highest temperature in the fluidized bed reactor system is less than about 15°C below a melting point of the polyolefin.

AMENDED SHEET

REPLACEMENT PAGE

30

4. The method of any one of the preceding claims, wherein the oxygen is fed to a recycle stream of the fluidized bed reactor system between a reaction vessel thereof and a heat exchanger thereof.

5. The method as recited in any one of claims 1-4, wherein the oxygen is fed to a recycle stream of the fluidized bed reactor system between a compressor thereof and a heat exchanger thereof.

6. The method as recited in any one of claims 1-4, wherein the oxygen is fed to a recycle stream of the fluidized bed reactor system between a compressor thereof and a heat exchanger thereof.

7. The method as recited in any one of claims 1-4, wherein the oxygen is fed to a recycle stream of the fluidized bed reactor system between a compressor thereof and a reaction vessel thereof.

8. The method as recited in any one of claims 1-4, wherein the oxygen is fed to a recycle stream of the fluidized bed reactor system upstream of a reaction vessel thereof.

9. The method of any one of claims 1-8, wherein a molar ratio of DEAIE/Cr in the catalyst is less than about 10/1.

10. The method of any one of claims 1-8, wherein a molar ratio of DEAIE/Cr in the catalyst is from about 0.1 to about 10.

11. The method of any one of claims 1-10, wherein the polymer is polyethylene.

12. The method of any one of Claims 1-11, wherein the reactor can be operated at least 3 months without requiring opening of the reactor system for cleaning.

AMENDED SHEET

REPLACEMENT PAGE

31

13. A fluidized bed reactor system for producing a polyolefin, the fluidized bed reactor system comprising:
a reactor vessel having therein a chromium oxide-based catalyst that has been reduced with diethyl aluminum ethoxide (DEAE);
a monomer feed line for adding a monomer to the reactor system;
a flow meter on the monomer feed line;
an oxygen supply line for adding oxygen to the reactor system; and
a processing unit in communication with the flow meter for controlling a feed rate of the oxygen based on an output of the flow meter,
wherein the oxygen is fed to the fluidized bed reactor system at a rate from greater than 0 to less than 0.1 parts per million of oxygen relative to a volumetric rate of the monomer added to the fluidized bed reactor system,
wherein the catalyst is a chromium oxide on dehydrated silica,
and wherein the reactor system is operated such that a highest temperature in the fluidized bed reactor system is less than about 20°C below a melting point of the polyolefin.

14. The fluidized bed reactor system as recited in claim 13, wherein the oxygen is fed to the reactor system upstream of the reactor vessel.

15. The fluidized bed reactor system as recited in any one of claims 13 or 14, further comprising a heat exchanger, wherein the oxygen is fed to the reactor system upstream of the heat exchanger.

16. The fluidized bed reactor system as recited in any one of claims 13-14, further comprising a heat exchanger and a compressor, wherein the oxygen is fed to the reactor system between the heat exchanger and the compressor.

17. The fluidized bed reactor system as recited in any one of claims 13-16, wherein the monomer is ethylene.

AMENDED SHEET

REPLACEMENT PAGE

32

18. The fluidized bed reactor system as recited in any one of claims 13-17, wherein the reactor can be operated at least 3 months without requiring opening of the reactor system for cleaning.

REIVINDICACIONES MODIFICADAS
PARA REALIZAR EL EXAMEN DE
PATENTABILIDAD

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir una poliolefina, método que comprende:

determinar una temperatura de operación óptima para producir una poliolefina en un sistema de reactor de lecho fluidizado;

seleccionar un catalizador con base de óxido de cromo que ha sido reducido con etóxido de dietil de aluminio (DEAIE) basado en las propiedades deseadas de la poliolefina que se logran a la temperatura de operación;

contactar un monómero con el catalizador con base de óxido de cromo en el sistema de reactor de lecho fluidizado;

enfriar una corriente de reciclado del sistema de reactor de lecho fluidizado para mantener la temperatura de operación óptima; y

alimentar oxígeno al sistema de reactor de lecho fluidizado para mantener en el sistema de reactor de lecho fluidizado una cantidad efectiva de oxígeno necesario para minimizar la obstrucción del sistema de reactor de lecho fluidizado,

en donde el catalizador es óxido de cromo sobre sílice deshidratado,

en donde el oxígeno se alimenta al sistema de reactor de lecho fluidizado a un promedio equivalente desde más de 0 a menos de 0,1 partes por millón de oxígeno relativo a un promedio volumétrico del monómero agregado al sistema de reactor de lecho fluidizado y en donde la temperatura de operación óptima es tal que la temperatura más alta del sistema de reactor de lecho fluidizado está menos de cerca de 20°C por debajo del punto de ebullición de la poliolefina.

2. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el oxígeno se alimenta al sistema de reactor de lecho fluidizado a un promedio equivalente a menos de cerca de 0,05 partes por millón de oxígeno relativo a un promedio volumétrico del monómero agregado al sistema de reactor de lecho fluidizado.

3. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la temperatura de operación óptima es tal que la temperatura más alta en el sistema de reactor de lecho fluidizado está menos de alrededor de 15°C por debajo del punto de ebullición de la poliolefina.
4. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el oxígeno se alimenta a una corriente de reciclado del sistema de reactor de lecho fluidizado que se halla entre un recipiente de reacción del mismo y un intercambiador de calor del mismo.
5. El método como se menciona en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde el oxígeno se alimenta a una corriente de reciclado del sistema de reactor de lecho fluidizado que se halla entre un compresor del mismo y un intercambiador de calor del mismo.
6. El método como se menciona en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde el oxígeno se alimenta a una corriente de reciclado del sistema de reactor de lecho fluidizado que se halla entre un compresor del mismo y un intercambiador de calor del mismo.
7. El método como se menciona en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde el oxígeno se alimenta a una corriente de reciclado del sistema de reactor de lecho fluidizado que se halla entre un compresor del mismo y un recipiente de reacción del mismo.
8. El método como se menciona en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde el oxígeno se alimenta a una corriente de reciclado del sistema de reactor de lecho fluidizado corriente arriba de un recipiente de reacción del mismo.
9. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde una relación molar de DEAIE/Cr en el catalizador es inferior a cerca de 10/1.
10. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde una relación molar de DEAIE/Cr en el catalizador es de cerca de 0,1 a 10.
11. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, donde el polímero es polietileno.

12. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 en donde el reactor puede ser operado al menos 3 meses sin que se requiera la apertura del sistema de reactor para limpieza.

13. Un sistema de reactor de lecho fluidizado para producir una poliolefina, en donde el sistema de reactor de lecho fluidizado comprende:

un recipiente reactor que contiene en su interior un catalizador a base de cromo que ha sido reducido con etóxido de dietil de aluminio (DEAIE);

una línea de alimentación de monómero para agregar monómero al sistema de reactor;

un fluidómetro en la línea de alimentación de monómero;

una línea de alimentación de oxígeno para agregar oxígeno al sistema de reactor; y

una unidad de procesamiento en comunicación con el fluidómetro para controlar un promedio de alimentación de oxígeno con base en una lectura del fluidómetro,

en donde el oxígeno se alimenta al sistema de reactor de lecho fluidizado a un promedio equivalente desde más de 0 a menos de 0,1 partes por millón de oxígeno relativo a un promedio volumétrico del monómero agregado al sistema de reactor de lecho fluidizado,

donde el catalizador es óxido de cromo sobre sílice deshidratado,

y donde el sistema de reactor es operado de tal forma que la temperatura más alta en el sistema de reactor de lecho fluidizado está menos de cerca de 20°C por debajo del punto de ebullición de la poliolefina.

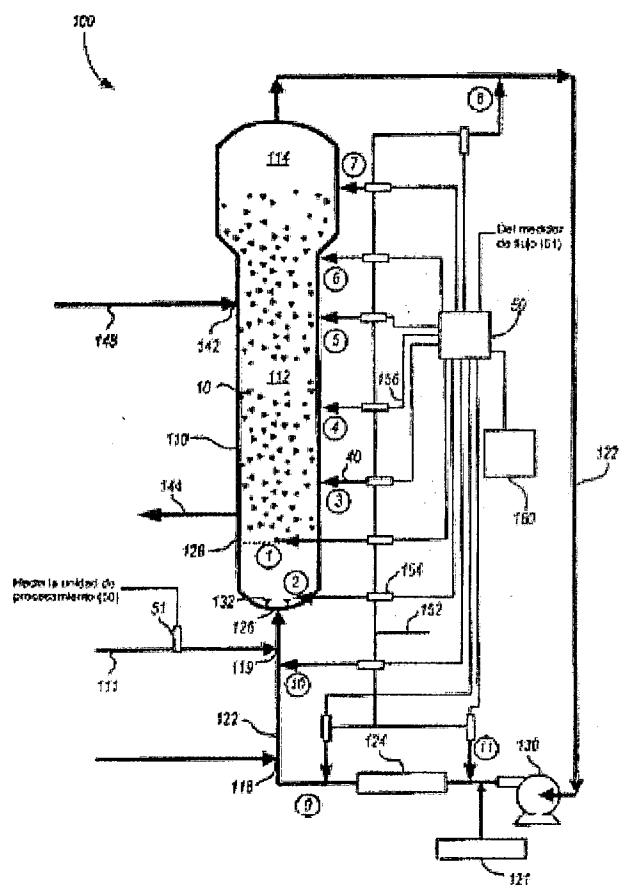
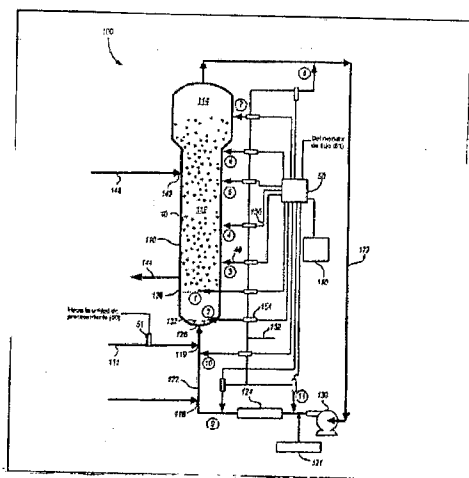
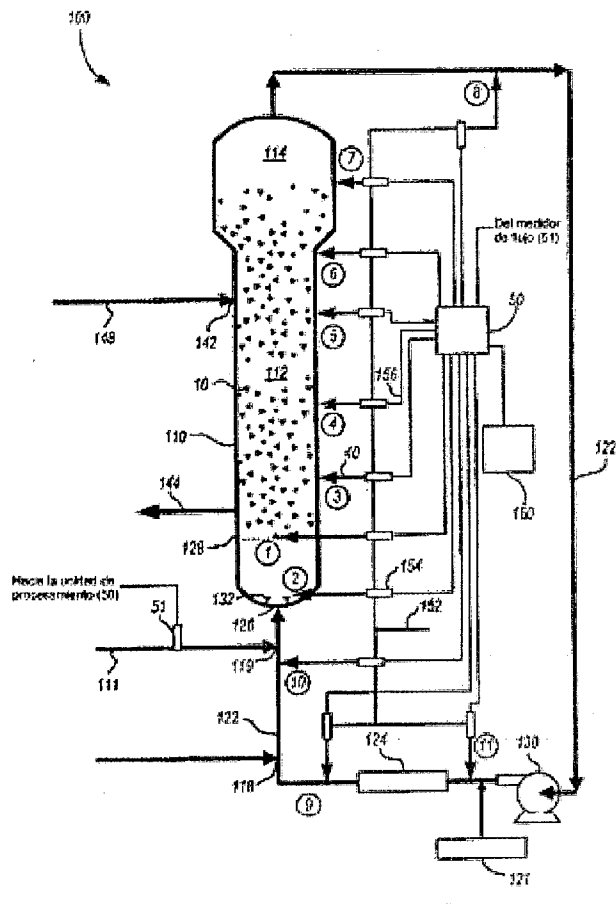
14. El sistema de reactor de lecho fluidizado mencionado en la reivindicación 13, donde el oxígeno se alimenta al sistema de reactor corriente arriba del recipiente reactor.

15. El sistema de reactor de lecho fluidizado mencionado en cualquiera de las reivindicaciones 13 o 14, que comprende adicionalmente un intercambiador de calor, donde el oxígeno se alimenta al sistema de reactor corriente arriba del intercambiador de calor.

16. El sistema de reactor de lecho fluidizado mencionado en cualquiera de las reivindicaciones 13 a 14, que comprende adicionalmente un intercambiador de calor y un compresor, donde el oxígeno se alimenta al sistema de reactor entre el intercambiador de calor y el compresor.

17. El sistema de reactor de lecho fluidizado mencionado en cualquiera de las reivindicaciones 13 a 16, donde el monómero es etileno.

18. El sistema de reactor de lecho fluidizado mencionado en cualquiera de las reivindicaciones 13 a 17, donde el reactor puede ser operado al menos 3 meses sin que se requiera la apertura del sistema de reactor para limpieza.



Por lo anterior, resulta procedente revocar la resolución mediante la cual se declaró el abandono de la solicitud del registro marcado.

En mérito de lo expuesto,

RESUELVE:

ARTÍCULO PRIMERO. Revocar la decisión contenida en la resolución No. 14368 de 15 de marzo de 2010, proferida por la Directora de Signos Distintivos.

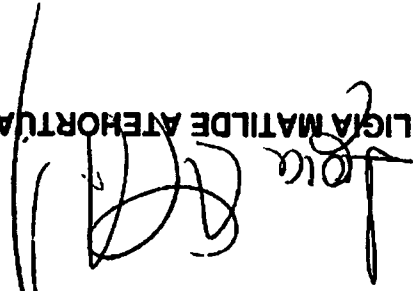
ARTÍCULO SEGUNDO. Envíase las presentes diligencias al Grupo de Registro para lo de su cargo.

ARTÍCULO TERCERO. Notifíquese personalmente al Doctor ENRIQUE ARANGUREN LAURENS, apoderado de la sociedad solicitante del registro marcado y/o a quien haga sus veces, del contenido de la presente resolución, entregándole copia de la misma, advirtiéndole que contra ella no procede recurso alguno.

Notifíquese y Cúmplase 19 MAYO 2010
Dado en Bogotá, D.C., a los

La Directora de Signos Distintivos (C),

LIGIA MATILDE ATEHORTUA JIMÉNEZ



Proyectado por: JULIET RORRES
Revisado por: FRINCON

Al contestar favor indique el número de
radicación consignado en el sticker

128

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 09 - 66,507

FECHA : SEPTIEMBRE 7 DE 2009



No. 09-103855- -00000-0000

Fecha: 2009-09-23 16:52:54 Dep. 2020 NUECREACIONE
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALII
Act. 411 PRESENTACION Folios: 129

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	17854583	07/09/2009	52,455,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-08	PRORROGA DE TERMINOS	81,000.00
		TOTAL :	\$ 81,000.00

SON: OCHENTA Y UNO MIL PESOS

RESPONSABLE :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

Colo: 17202 - 841 - 001 - 4

229

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 900176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 09 - 66,597
FECHA : SEPTIEMBRE 7 DE 2009

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 09-103855-00000-0000

Fecha: 2009-09-23 16:52:54 Dep. 2020 NUECREACIONE
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALII
Act. 411 PRESENTACION Folios: 129

XXXX CONSIGNACION XXXX

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	17854583	07/09/2009	52,455,000.00

XXXX CONCEPTO XXXX

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01	SOLICITUDES	
1		TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	540,000.00
		TOTAL :	\$ 540,000.00

MON: QUINIENTOS CUARENTA MIL PESOS

RESPONSABLE :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

COLO. 17202-841-001-4.



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

REQUISITOS MINIMOS PARA ADMISION A TRAMITE
PCT

PATENTE DE INVENCION ☒

MODELO DE UTILIDAD ☐

- ◆ Indicación de que se solicita la concesión de una patente ☒
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud ☒
- ◆ Descripción de la invención ☒
- ◆ Dibujos de ser estos pertinentes ☒
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas ☒

COMPLETA ☒

INCOMPLETA ☐

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

- ◆ Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial ☐
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud ☐
- ◆ Representación gráfica y fotográfica del Diseño Industrial o muestra del material que incorpora el diseño ☐
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas ☐

COMPLETA ☐

INCOMPLETA ☐

ESQUEMA DE TRAZADO ☐

- ◆ Indicación de que se solicita el registro de un Esquema de Trazado ☐
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud ☐
- ◆ Representación gráfica del esquema trazado ☐
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas ☐

COMPLETA ☐

INCOMPLETA ☐

Firma Responsable

Fecha

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 09-103855- -00000-0000

Fecha: 2009-09-23 16:52:54 Dep. 2020 NUECREACIONE
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALII
Act. 411 PRESENTACION Folios: 129

Carrera 13 No. 27-00 Piso 5, 7 y 10

Conmutador: 3 82 08 40

Fax: 350 52 20

E-mail: info@sic.gov.co

www.sic.gov.co

Bogotá, D.C., Colombia



Bogotá,
2020

Doctor(a)
SUAREZ DE PAEZ LUZ CLEMENCIA

REFERENCIA	Radicación No.	9 103855
	Solicitud internacional	PCT/US2008/002311
	Fecha inicio fase nacional	30/10/2009
	Trámite	11
	Evento	379
	Actuación	430
	Oficio No.	233

Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), regla 51 bis del Reglamento y Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se le comunica que:

1. La solicitud no contiene el poder debidamente otorgado, con el lleno de los requisitos exigidos por los artículos 63 y subsiguientes del Código de Procedimiento Civil. Adicionalmente, deberá presentar el documento que acredita la existencia y representación legal de la sociedad solicitante, cuando ésta fuere persona jurídica.

2. La solicitud no contiene la copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente del inventor al solicitante o a su causante, conforme a lo establecido por el artículo 26 literal k) de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina. Cuando se trate de documentos otorgados en el extranjero, estos deberán legalizarse de conformidad con lo dispuesto por los artículos 259 y 260 del Código de Procedimiento Civil. Cuando se trate de las declaraciones a que hace referencia la Regla 4.17 ii) del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes PCT., el alcance de las tales declaraciones se determinará según indiquen claramente una cesión de derechos del inventor al solicitante o su causante, de conformidad con lo dispuesto en el numeral 5.2.15 del Capítulo Quinto, Título X de la Circular Única de Superintendencia de Industria y Comercio.

En cumplimiento de lo dispuesto por el artículo 39 de la Decisión 486, se le requiere para que dentro del término de dos meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Única No.10 de 2001.

Continúa en la página siguiente...



Radicación No.: 9 103855



JESUS FERNEL GARCIA GARCIA
Director de Nuevas Creaciones (E)

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de
fecha 08 ENE. 2010
adpall