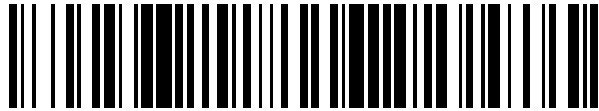


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 403 315**

51 Int. Cl.:

**C08F 10/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.12.2010 E 10795677 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.02.2013 EP 2387590**

54 Título: **Procedimiento de reemplazo de catalizadores para la polimerización de etileno compatibles**

30 Prioridad:

**18.12.2009 EP 09179864**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**17.05.2013**

73 Titular/es:

**TOTAL RESEARCH & TECHNOLOGY FELUY  
(100.0%)  
Zone Industrielle C  
7181 Seneffe , BE**

72 Inventor/es:

**DEWACHTER, DAAN y  
SLAWINSKI, MARTINE**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 403 315 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento de reemplazo de catalizadores para la polimerización de etileno compatibles

**Campo de la invención**

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para sustituir un catalizador para la polimerización de etileno con otro catalizador para la polimerización de etileno que es compatible con el catalizador para la polimerización de etileno usado previamente. La presente invención se puede usar ventajosamente en la producción de productos químicos, específicamente en la producción de polietileno.

**Antecedentes de la invención**

10 El polietileno (PE) es sintetizado mediante la polimerización de monómeros de etileno ( $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ). Debido a que es barato, seguro, estable en la mayoría de los entornos y fácil de procesar, los polímeros de polietileno son útiles en muchas aplicaciones. De acuerdo con las propiedades, el polietileno se puede clasificar en varios tipos, tales como, pero no limitado a, LDPE (Polietileno de Baja Densidad), LLDPE (Polietileno Lineal de Baja Densidad), y HDPE (Polietileno de Alta de Densidad). Cada tipo de polietileno tiene propiedades y características diferentes.

15 Las polimerizaciones de etileno se realizan frecuentemente en un reactor de bucle que usa monómero de etileno, diluyente líquido y catalizador, opcionalmente uno o más co-monómeros, e hidrógeno. La polimerización en un reactor de bucle se realiza normalmente en condiciones de suspensión, con el polímero producido normalmente en una forma de partículas sólidas que se suspenden en el diluyente. La suspensión en el reactor se hace circular continuamente con una bomba para mantener una suspensión eficaz de las partículas sólidas de polímero en el diluyente líquido. La suspensión de polímero se descarga del reactor de bucle por medio de etapas de sedimentación, que funcionan en un procedimiento por lotes para recuperar la suspensión. La sedimentación en las etapas se usa para aumentar la concentración de sólidos de la suspensión recuperados finalmente como suspensión del producto. La suspensión del producto se descarga adicionalmente a un recipiente de vaporización instantánea a través de líneas calentadas de vaporización instantánea, donde la mayoría del diluyente y de los monómeros sin reaccionar se retiran por vaporización instantánea y se reciclan.

25 Como alternativa, la suspensión del producto se puede suministrar a un segundo reactor de bucle conectado en serie con el primer reactor de bucle en el que se puede producir una segunda fracción de polímero. Típicamente, cuando se usan dos reactores en serie de esta manera, el producto de polímero resultante es un producto de polímero bimodal, que comprende una primera fracción de polímero producida en el primer reactor y una segunda fracción de polímero producida en el segundo reactor, y tiene una distribución de peso molecular bimodal.

30 Después de recoger el producto de polímero del reactor y de retirar los restos de hidrocarburos, el producto de polímero se seca, se pueden añadir aditivos y, finalmente, el polímero se puede extruir y peletizar.

35 Durante el procedimiento de extrusión, los ingredientes que incluyen el producto de polímero, aditivos opcionales, etc, se mezclan íntimamente para obtener un compuesto tan homogéneo como sea posible. Normalmente, esta mezcla se realiza en una extrusora en la que los ingredientes se mezclan juntos y el producto de polímero y opcionalmente algunos de los aditivos se funden de manera que se puede producir una mezcla íntima. La masa fundida se extruye después en una varilla, se enfría y se granula, por ejemplo, para formar pelets. De esta forma, el compuesto resultante se puede usar después para la fabricación de diferentes objetos.

40 La polimerización de etileno implica la polimerización del monómero de etileno en el reactor en presencia de un catalizador de polimerización y opcionalmente, y si fuera necesario dependiendo del catalizador usado, de un agente de activación. Los catalizadores adecuados para la preparación de polietileno, comprenden catalizadores de tipo cromo, catalizadores de Ziegler-Natta y catalizadores de metaloceno. Típicamente, el catalizador se usa en forma de partículas. El polietileno se produce en forma de una resina/polvo con una partícula dura de catalizador en el núcleo de cada grano de polvo.

45 Se han desvelado varios sistemas que implican la preparación y el suministro de suspensión de catalizador a una reacción de polimerización. En general, para preparar una suspensión de catalizador, una mezcla de partículas secas de catalizador sólido y de diluyente se distribuyen en un recipiente para la mezcla de catalizador y se mezclan minuciosamente. Después dicha suspensión de catalizador se transfiere típicamente a un reactor de polimerización para la puesta en contacto con los reactivos de monómero, generalmente en condiciones de alta presión.

50 En la técnica se conoce que para la producción de polímeros de etileno que tienen propiedades adecuadas es importante la transición adecuada entre las campañas de producción que usan diferentes catalizadores de polimerización. El cambio inadecuado de un primer catalizador a un segundo catalizador puede dar como resultado perturbaciones en un régimen de estado estable del reactor de polimerización, largos periodos de transición, producción de material de transición inadecuado para su uso posterior, por ejemplo en una aplicación.

55 En vista de lo mencionado anteriormente, sigue existiendo la necesidad en la técnica para optimizar el suministro secuencial de al menos dos catalizadores para la polimerización de etileno a un reactor para la polimerización de

etileno. La presente invención tiene por objeto proporcionar un procedimiento que permita que un procedimiento de transición de catalizador se pueda mejorar adicionalmente.

### **Sumario de la invención**

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para optimizar el suministro secuencial de al menos dos catalizadores para la polimerización de etileno a un reactor para la polimerización de etileno, como se proporciona mediante la reivindicación 1.

Específicamente, la presente invención proporciona un procedimiento para optimizar el suministro secuencial de al menos dos catalizadores para la polimerización de etileno a un reactor para la polimerización de etileno que comprende:

- 10 - transferir a un recipiente de mezclado un primer catalizador para la polimerización de etileno y un primer diluyente,  
 - disminuir la concentración de dicho primer catalizador para la polimerización de etileno en dicho recipiente de mezclado,  
 15 - transferir a dicho recipiente de mezclado un segundo catalizador para la polimerización de etileno y un segundo diluyente,  
 - sustituir progresivamente dicho primer catalizador para la polimerización de etileno con dicho segundo catalizador para la polimerización de etileno y dicho primer diluyente con dicho segundo diluyente,  
 - aumentar la concentración de dicho segundo catalizador para la polimerización de etileno en dicho recipiente de mezclado,  
 20 - transferir secuencialmente dicho primer catalizador para la polimerización de etileno y dicho segundo catalizador para la polimerización de etileno a partir de dicho recipiente de mezclado a un reactor para la polimerización de etileno.

25 El procedimiento que se ha proporcionado anteriormente permite la transición de un tipo de catalizador a otro en la producción de polímero de etileno en un reactor comercial. Por lo tanto, los polímeros que tienen propiedades y características diferentes tal y como se obtienen usando otro sistema de catalizador se pueden producir en el mismo equipo. La transición entre catalizadores similares o compatibles se consigue fácilmente.

30 Una transición a partir de una reacción de polimerización catalizada por un primer catalizador a una reacción de polimerización catalizada por un segundo catalizador normalmente se realiza deteniendo el procedimiento de polimerización, vaciando el reactor, recargando y después introduciendo el segundo catalizador en el reactor. Dichos cambios de catalizador requieren mucho tiempo y son costosos ya que durante la transición es necesaria una parada del reactor durante un periodo de tiempo prolongado. El procedimiento de la presente invención permite que una reacción de polimerización se ejecute sin ser inhibida o sin ser detenida para cambiar el catalizador.

35 La optimización del suministro de catalizador a un reactor para la polimerización de etileno permite que el tiempo de transición se reduzca al mínimo. Esto es ventajoso para la reducción de la cantidad del producto de transición producido. Como el producto de transición es material de desecho, es de interés económico reducirlo al mínimo, incluso evitarlo.

Estos y otros aspectos y realizaciones adicionales de la invención se explican adicionalmente en las secciones siguientes y en las reivindicaciones, así como se ilustra mediante los ejemplos no limitantes.

### **Breve descripción de las figuras**

40 La Figura 1 ilustra esquemáticamente un dispositivo adecuado para realizar un procedimiento de acuerdo con una realización de la invención.

### **Descripción detallada de la invención**

45 Antes de describir el presente procedimiento usado en la invención, se debe entender que la presente invención no está limitada a procedimientos, componentes o dispositivos particulares descritos, ya que dichos procedimientos, componentes, y dispositivos, por supuesto, pueden variar. También se debe entender que la terminología usada en el presente documento no pretende ser limitante, ya que el alcance de la presente invención estará limitado solamente por las reivindicaciones adjuntas.

50 Como se usa en el presente documento, las formas en singular "un", "uno", y "el" incluyen referentes tanto en singular como en plural a menos que el contexto lo indique claramente de otro modo.

Los términos "que comprende", "comprende" y "compuesto de" como se usan en el presente documento son sinónimos de "que incluye", "incluyen" o "que contiene", "contiene", e incluyen o están abiertos y no excluyen miembros no citados, elementos o etapas del procedimiento adicionales.

Los términos "que comprende", "comprende" y "compuesto de" también incluyen el término "que consiste en".

55 La enumeración de intervalos numéricos mediante criterios de valoración incluye todos los números y fracciones incluidos dentro de los respectivos intervalos, así como los criterios de valoración enumerados.

El término "aproximadamente" tal como se usa en el presente documento cuando se hace referencia a un valor mensurable tal como un parámetro, una cantidad, una relación temporal, y similares, se refiere a que incluye variaciones de +/- un 10% o inferiores, preferentemente +/- un 5% o inferiores, más preferentemente +/- un 1% o inferiores, y aún más preferentemente +/- un 0,1% o inferiores a y desde un valor especificado, en la medida en que dichas variaciones sean apropiadas para realizar la invención desvelada. Se debe entender que el valor al que se refiere el modificador "aproximadamente" también se desvela en sí mismo específicamente, y preferentemente. Todos los documentos enumerados en la presente memoria descriptiva se incorporan por la presente por referencia en su totalidad.

A menos que se defina de otro modo, todos los términos usados en la divulgación de la invención, incluyendo términos técnicos y científicos, tienen el significado tal como normalmente lo entiende alguien experto en la materia a la que pertenece la presente invención. Por medio de directrices adicionales, se incluyen las definiciones de los términos usados en la descripción para comprender mejor la enseñanza de la presente invención.

La referencia a través de la presente memoria descriptiva a "la realización" o a "una realización" se refiere a que un aspecto, estructura o característica particular descrita en conexión con la realización se incluye en al menos una realización de la presente invención. Por lo tanto, las apariciones de las expresiones "en la realización" o "en una realización" en diversos lugares a lo largo de la presente memoria descriptiva no todas se refieren necesariamente a la misma realización, pero pueden hacerlo. Además, los aspectos, estructuras o características particulares se pueden combinar de cualquier forma adecuada, como sería evidente para alguien experto en la materia para la presente divulgación, en una o más realizaciones. Además, mientras que algunas realizaciones descritas en el presente documento incluyen algunos, pero no todos los aspectos incluidos en otras realizaciones, se hace referencia a que las combinaciones de aspectos de diferentes realizaciones están dentro del alcance de la invención, y forman diferentes realizaciones, como lo entenderían los expertos en la materia. Por ejemplo, en las siguientes reivindicaciones, se puede usar cualquiera de las realizaciones reivindicadas en cualquier combinación.

La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento para optimizar el suministro secuencial de al menos dos catalizadores para la polimerización de etileno a un reactor para la polimerización de etileno.

Como se usa en el presente documento, el "catalizador" se refiere a una sustancia que produce un cambio en la velocidad de una reacción de polimerización sin que el mismo se consuma en la reacción. En la presente invención se aplica especialmente a catalizadores adecuados para la polimerización de etileno a polietileno. Estos catalizadores se denominarán "catalizadores para la polimerización de etileno". En la presente invención es especialmente aplicable a catalizadores para la polimerización de etileno tales como catalizadores de metaloceno y catalizadores de cromo.

El término "catalizador de metaloceno" se usa en el presente documento para describir cualquier complejo de metal de transición que consiste en átomos de metal unidos a uno o más ligandos. Los catalizadores de metaloceno son compuestos de metales de transición del Grupo IV de la Tabla Periódica tales como titanio, zirconio, hafnio, etc., y tienen una estructura coordinada con un compuesto de metal y ligandos compuestos de uno o dos grupos de ciclopentadienilo, indenilo (IND), fluorenilo o sus derivados. El uso de catalizadores de metaloceno en la polimerización de olefinas presenta diversas ventajas. Los catalizadores de metaloceno tienen altas actividades y son capaces de preparar polímeros con propiedades físicas potenciadas en comparación con los polímeros preparados usando catalizadores de Ziegler-Natta. La clave de los metalocenos es la estructura del complejo. Se puede variar la estructura y la geometría del metaloceno para adaptarla a la necesidad específica del productor dependiendo del polímero deseado. Los metalocenos comprenden un sitio único del metal, que permite mayor control de la ramificación y de la distribución del peso molecular del polímero. Los monómeros se insertan entre el metal y la cadena creciente de polímero.

En una realización preferente, el catalizador de metaloceno tiene una fórmula general (I) o (II):



o



en la que los metalocenos de acuerdo con la fórmula (I) son metalocenos no unidos por puente y los metalocenos de acuerdo con la fórmula (II) son metalocenos unidos por puente;

en la que dicho metaloceno de acuerdo con la fórmula (I) o (II) tiene dos Ar unidos a M que pueden ser iguales o diferentes entre sí;

en las que Ar es un anillo, grupo o resto aromático y en las que cada Ar está seleccionado independientemente entre el grupo que consiste en ciclopentadienilo (Cp), indenilo (IND), tetrahidroindenilo (THI) o fluorenilo, en las que cada uno de dichos grupos puede estar opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes, cada uno seleccionado independientemente entre el grupo que consiste en halógeno, un hidrosililo, un grupo SiR<sub>3</sub> en el que R es un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, y un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, y en el

que dicho hidrocarbilo contiene opcionalmente uno o más átomos seleccionados entre el grupo que comprende B, Si, S, O, F, Cl y P;

en las que M es un metal de transición seleccionado entre el grupo que consiste en titanio, zirconio, hafnio y vanadio; y preferentemente es zirconio;

5 en las que cada Q está seleccionado independientemente entre el grupo que consiste en halógeno; un hidrocarboxi que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; y un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y en las que dicho hidrocarbilo contiene opcionalmente uno o más átomos seleccionados entre el grupo que comprende B, Si, S, O, F, Cl y P; y

10 en la que R" es un grupo o un resto divalente que une los dos grupos Ar y está seleccionado entre el grupo que consiste en un alquileo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, un germanio, un silicio, un siloxano, una alquilfosfina y una amina, y en la que dicho R" está opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes, cada uno seleccionado independientemente entre el grupo que consiste en halógeno, un hidrosililo, un grupo SiR<sub>3</sub> en el que R es un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, y un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y en la que dicho hidrocarbilo contiene opcionalmente uno o más átomos seleccionados entre el grupo que comprende B, Si, S, O, F, Cl y P.

15 El término "hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono" como se usa en el presente documento pretende hacer referencia a un resto seleccionado entre el grupo que comprende un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineal o ramificado; cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>; arilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>; alquilarilo C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> y arilalquilo C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>, o cualquier combinación de los mismos. Los grupos hidrocarbilo ejemplares son metilo, etilo, propilo, butilo (Bu), amilo, isoamilo, hexilo, isobutilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, cetilo, 2-etilhexilo, y fenilo. Los átomos de halógeno ejemplares incluyen cloro, bromo, flúor y yodo y de estos átomos son preferentes halógeno, flúor y cloro. Los ejemplos de los grupos alquileo son metilideno, etilideno y propilideno.

25 Ejemplos ilustrativos de catalizadores de metalloceno comprenden, pero sin limitación, dicloruro de bis(ciclopentadienil) zirconio (Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>), dicloruro de bis(ciclopentadienil) titanio (Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>), dicloruro de bis(ciclopentadienil) hafnio (Cp<sub>2</sub>HfCl<sub>2</sub>); dicloruro de bis(tetrahidroindenil) zirconio, dicloruro de bis(indenil) zirconio, y dicloruro de bis(n-butilciclopentadienil) zirconio; dicloruro de etilenbis(4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil) zirconio, dicloruro de etilenbis(1-indenil) zirconio, dicloruro de dimetilsililen bis(2-metil-4-fenil-inden-1-il) zirconio, dicloruro de difenilmetilen (ciclopentadienil)(fluoren-9-il) zirconio, y dicloruro de dimetilmetilen [1-(4-terc-butil-2-metilciclopentadienil)](fluoren-9-il) zirconio.

30 en general, los catalizadores de metalloceno se proporcionan sobre un soporte sólido. El soporte deberá ser un sólido inerte, que químicamente no sea reactivo con cualquiera de los componentes del catalizador de metalloceno convencional. El soporte es preferentemente un compuesto de sílice. En una realización preferente, el catalizador de metalloceno se proporciona sobre un soporte sólido, preferentemente un soporte de sílice.

35 El término "**catalizadores de cromo**" se refiere a catalizadores obtenidos por deposición de óxido de cromo sobre un soporte, por ejemplo un soporte de sílice o de aluminio. Los ejemplos ilustrativos de catalizadores de cromo comprenden, pero sin limitación, CrSiO<sub>2</sub> o CrAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

40 Mediante el término "**polimerización de etileno**" se hace referencia al suministro a un reactor de reactivos que incluyen monómeros de etileno, un diluyente, un catalizador y opcionalmente un co-monómero, un agente de activación y un agente de terminación tal como hidrógeno. Se produce un homo-polímero o un co-copolímero. El término "**co-polímero**" se refiere a un polímero, que se produce mediante la unión de dos tipos diferentes de polímeros en la misma cadena polimérica. El término "homo-polímero" se refiere a un polímero que se produce mediante la unión de monómeros de etileno, en ausencia de co-monómeros.

45 Como se usa en el presente documento, el término "**diluyente**" se refiere a diluyentes en forma líquida que están en estado líquido, líquido a temperatura ambiente. Los diluyentes que son adecuados para su uso de acuerdo con la presente invención pueden comprender, pero sin limitación, diluyentes de hidrocarburo tales como disolventes hidrocarburo alifático, cicloalifático y aromático, o las versiones halogenadas de dichos disolventes. Los disolventes preferentes son hidrocarburos saturados, de cadena lineal o ramificada, C<sub>12</sub> o inferior, hidrocarburos aromáticos o alicíclicos saturados de C<sub>5</sub> a C<sub>9</sub> o hidrocarburos halogenados de C<sub>2</sub> a C<sub>6</sub>. Los ejemplos ilustrativos no limitantes de disolventes son butano, isobutano, pentano, hexano, heptano, ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano, metil ciclopentano, metil ciclohexano, isooctano, benceno, tolueno, xileno, cloroformo, clorobencenos, tetracloroetileno, dicloroetano y tricloroetano. En una realización preferente de la presente invención, el diluyente es isobutano. Sin embargo, debería quedar claro a partir de la presente invención que también se pueden aplicar otros diluyentes de acuerdo con la presente invención.

55 El término "**co-monómero**" se refiere a co-monómeros de olefina que son adecuados para su polimerización con monómeros de etileno. Los co-monómeros pueden comprender, pero sin limitación, alfa-olefinas alifáticas C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>. Los ejemplos de alfa-olefinas alifáticas C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> adecuadas incluyen propileno, 1-buteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno y 1-icoseno.

El término "**agente de activación**" se refiere a los materiales que se pueden usar en conjunto con un catalizador para mejorar la actividad del catalizador durante la reacción de polimerización. En la presente invención, se refiere particularmente a un compuesto de organoaluminio, estando opcionalmente halogenado, que tiene la fórmula general AIR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub> o AIR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>Y, en las que R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> es un alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono y Y, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> pueden ser iguales o diferentes y en la que Y es hidrógeno o un halógeno.

Los inventores han encontrado un procedimiento mejorado para cuando una reacción de polimerización catalizada por un primer catalizador se va a cambiar por una reacción de polimerización catalizada por un segundo catalizador. El procedimiento incluso se puede usar ventajosamente cuando el segundo catalizador es compatible con el primer catalizador. El procedimiento es ventajoso ya que evita tener que detener la reacción de polimerización existente, vaciar el reactor, recargar y comenzar de nuevo con un nuevo catalizador. El beneficio de este procedimiento es que la cantidad del material restante en la planta a partir de la ejecución previa será pequeña. Otra ventaja es que no tendrán que pasar varias horas para el desarrollo de los niveles deseados de sólido dentro de un reactor que no ha recibido catalizador de polimerización durante varias horas. El procedimiento no se ve obstaculizado por trazas de material "viejo", o por la necesidad de limpieza del reactor de polimerización.

Como se usa en el presente documento, el "**suministro secuencial**" se refiere a una secuencia de suministro de catalizadores, a través de la cual se suministra un segundo catalizador a un reactor para la polimerización de etileno después de un primer catalizador. Es típico en la presente invención que el suministro secuencial permita una producción continua de polímero durante la transición del catalizador; es decir, sin interrumpir la reacción de polimerización.

La transición a partir de un primer a un segundo catalizador se ejecuta usando un recipiente de mezclado. El uso de un recipiente de mezclado permite la preparación de una suspensión inicial de catalizador a una alta concentración. Esto es ventajoso para ahorrar espacio y por consiguiente para el mantenimiento de las inversiones en equipos para una planta media de polímeros. El uso de un recipiente de mezclado como intermedio entre un recipiente para los lodos y el reactor de polimerización también es ventajoso para proporcionar flexibilidad en la preparación de una suspensión de catalizador. Se puede diluir por debajo de una concentración deseada justo antes de la inyección en un reactor. La concentración se puede ajustar fácilmente a los requisitos del reactor de polimerización en cualquier momento dado.

En un primer aspecto, la invención proporciona un procedimiento para optimizar el suministro secuencial de al menos dos catalizadores para la polimerización de etileno a un reactor para la polimerización de etileno, y comprende las siguientes etapas: transferir a un recipiente de mezclado un primer catalizador para la polimerización de etileno y un primer diluyente, disminuir la concentración de dicho primer catalizador para la polimerización de etileno en dicho recipiente de mezclado, transferir a dicho recipiente de mezclado un segundo catalizador para la polimerización de etileno y un segundo diluyente, sustituir progresivamente dicho primer catalizador para la polimerización de etileno con dicho segundo catalizador para la polimerización de etileno y dicho primer diluyente por dicho segundo diluyente, aumentar la concentración de dicho segundo catalizador para la polimerización de etileno en dicho recipiente de mezclado, y transferir secuencialmente dicho primer catalizador para la polimerización de etileno y dicho segundo catalizador para la polimerización de etileno desde dicho recipiente de mezclado a un reactor para la polimerización de etileno.

Los inventores han encontrado que modificando la velocidad del diluyente usado para la preparación de una suspensión de catalizador para la polimerización de etileno, la concentración de los catalizadores transportados en una corriente de diluyente a un recipiente de mezclado, se puede modificar y adoptar fácilmente. El uso de un procedimiento a través del cual los niveles de diluyente se modifican para transferir cantidades variables de catalizador es ventajoso para optimizar el suministro secuencial de al menos dos catalizadores para la polimerización de etileno a un reactor para la polimerización de etileno. Esto permite el vaciado de los recipientes de mezclado a una velocidad constante. Esto proporciona un procedimiento sencillo y directo para el intercambio entre catalizadores lejanos desde el reactor de polimerización. Permite la producción continua de polietileno.

En una primera etapa, el procedimiento de la invención comprende la transferencia, a un recipiente de mezclado, de un primer catalizador para la polimerización de etileno y de un primer diluyente. Se forma una suspensión de catalizador que comprende el primer catalizador para la polimerización de etileno y el primer diluyente. En el caso en el que se añaden separadamente la suspensión de catalizador y el catalizador para la polimerización de etileno al recipiente de mezclado, la suspensión de catalizador se forma en el recipiente de mezclado. En el caso en el que el catalizador se transfiere al recipiente de mezclado por medio de un conducto al que se añade el diluyente antes de alcanzar el recipiente de mezclado, la suspensión se forma en el transporte del primer catalizador para la polimerización de etileno al recipiente de mezclado.

Después, la concentración del primer catalizador para la polimerización de etileno en el recipiente de mezclado, disminuye. La concentración del primer catalizador para la polimerización de etileno en el recipiente de mezclado puede disminuir mediante la adición de diluyente adicional directamente al recipiente de mezclado o mediante el aumento del caudal de diluyente en el conducto que transporta el primer catalizador para la polimerización de etileno al recipiente de mezclado.

Después de la dilución del primer catalizador para la polimerización de etileno en dicho recipiente de mezclado, un segundo catalizador para la polimerización de etileno se transfiere al recipiente de mezclado. Además, un segundo diluyente se transfiere al recipiente de mezclado. La transferencia del segundo catalizador puede estar separada de la transferencia del segundo diluyente. Preferentemente el segundo catalizador se transfiere al recipiente de mezclado en el segundo diluyente.

El segundo catalizador para la polimerización de etileno va sustituyendo progresivamente al primer catalizador para la polimerización de etileno en el recipiente de mezclado.

Después, se eleva la concentración del segundo catalizador para la polimerización de etileno en dicho recipiente de mezclado. Esto se puede conseguir disminuyendo la cantidad del segundo diluyente comprendido en una suspensión que comprende el segundo catalizador para la polimerización de etileno. Preferentemente, la velocidad a la que se suministra el segundo diluyente al recipiente de mezclado se disminuye para conseguir un diluyente con una elevada concentración del segundo catalizador para la polimerización de etileno.

En una realización preferente, se obtiene el aumento o la disminución de una concentración al aumentar o disminuir el primer diluyente o el segundo diluyente transferido al recipiente de mezclado. Preferentemente, se obtiene la dilución de una suspensión de catalizador mediante la adición de diluyente a un conducto que transfiere dicha suspensión de catalizador desde dicho recipiente de mezclado a dicho recipiente de mezclado. Esto es ventajoso ya que la adición de diluyente a un conducto proporciona limpieza. El aclarado de los conductos con diluyente evita la sedimentación de partículas de catalizador en los conductos. Esto es económicamente más eficaz. También es más seguro ya que evita la exposición de las partículas restantes de catalizador al aire después de la apertura de los conductos para inspección o reparaciones.

El primer catalizador para la polimerización de etileno en el recipiente de mezclado se va a sustituir progresivamente con el segundo catalizador para la polimerización de etileno.

Durante la transición del primer al segundo catalizador para la polimerización de etileno, se va a suministrar una suspensión de catalizador a un reactor para la polimerización de etileno. Esto tiene como ventaja que se va a suministrar continuamente el catalizador necesario para la polimerización de etileno en el reactor. El uso de un recipiente de mezclado para la transición entre catalizadores tiene la ventaja de que en el caso en el que se produzca una manipulación errónea, el procedimiento de polimerización que tiene lugar en el reactor no se ve afectado inmediatamente. La transición entre catalizadores que usan un recipiente de mezclado proporciona una etapa de tamponamiento.

En una realización preferente, el primer diluyente es el mismo que el segundo diluyente. Esto es ventajoso ya que solo será necesario retirar un diluyente de polietileno. En una realización preferente de un procedimiento de acuerdo con la invención, el primer y el segundo diluyente que se han mencionado anteriormente es un diluyente de hidrocarburos, preferentemente isobutano. El isobutano es compatible con los disolventes usados en un procedimiento de polimerización de etileno. Esto es ventajoso ya que no se necesita la retirada del disolvente antes de la inyección de catalizador en el reactor de polimerización. Preferentemente, el procedimiento de la invención permite la transición entre catalizadores que son compatibles.

Mediante el término "**catalizadores compatibles**" se quiere decir, catalizadores que tienen básicamente los mismos rendimientos hacia los reguladores del peso molecular, tales como hidrógeno y co-monómeros. Las reacciones de polimerización de etileno que se realizan usando catalizadores compatibles dan como resultado distribución de peso molecular y/o incorporación de co-monómeros similares. La mezcla de dos calidades de polímeros preparados en las mismas condiciones no generará geles.

Los ejemplos de pares de catalizadores compatibles son catalizadores de cromo con catalizadores de cromo, catalizadores de cromo con catalizadores de Ziegler-Natta; catalizadores de Ziegler-Natta con catalizadores de Ziegler-Natta, y algunos catalizadores de metaloceno con algunos otros catalizadores de metaloceno. Los catalizadores de metaloceno que se consideran compatibles son Et(THI)2ZrCl2 y Et(IND) 2ZrCl2. También se consideran compatibles Et(THI)2ZrCl2 y (nBuCp)2ZrCl2.

En una realización preferente, los primeros catalizadores para la polimerización de etileno y el segundo catalizador para la polimerización de etileno se seleccionan entre una lista que consiste en un catalizador de metaloceno, un catalizador de Ziegler-Natta y un catalizador de cromo, y a través de la cual el primer catalizador para la polimerización de etileno es diferente del segundo catalizador para la polimerización de etileno; preferentemente los primeros catalizadores para la polimerización de etileno o el segundo catalizador para la polimerización de etileno es un catalizador de sitio único, más preferentemente un catalizador de metaloceno, mas preferentemente un catalizador de metaloceno soportado sobre un vehículo.

Los catalizadores de tipo metaloceno actualmente tienen gran importancia económica. Siendo capaces de usarlos en una campaña antes y/o después de un catalizador a base de cromo o un catalizador de tipo Ziegler-Natta, en el mismo equipo de polimerización, el uso de un procedimiento que proporciona un ahorro del tiempo de transición es altamente ventajoso.

- 5 En una realización preferente, el primer catalizador para la polimerización de etileno y el primer diluyente o el segundo catalizador para la polimerización de etileno y el segundo diluyente son un catalizador de metaloceno en isobutano. La selección de un catalizador de metaloceno en un diluyente de isobutano es ventajosa ya que se encontró que los catalizadores de metaloceno mezclados con un diluyente de isobutano proporcionan suspensiones de flujo libre. Se pueden manipular y transportar fácilmente. El isobutano es un disolvente relativamente barato. Después de la polimerización del etileno, el isobutano se puede retirar fácilmente, debido a su punto de ebullición relativamente bajo. Para la retirada del isobutano a partir del polietileno, se pueden usar medios para purgar isobutano.
- 10 En el caso de transición a partir de un catalizador de cromo, la transición es seguida de medidas de infrarrojos en el polímero producido para determinar cuando el sistema está libre de cualquier polímero a base de cromo, es decir, para determinar cuando el polímero producido está dentro de las especificaciones para los polímeros de metaloceno. La transición también puede estar seguida de medidas del índice de fusión de la pasta de polímero producida.
- 15 En una realización preferente, la disminución de la concentración del primer catalizador para la polimerización de etileno en el recipiente de mezclado se obtiene al aumentar la cantidad relativa del primer diluyente al primer catalizador para la polimerización de etileno en el recipiente de mezclado.
- 20 En una realización preferente, el aumento de la concentración del segundo catalizador para la polimerización de etileno en el recipiente de mezclado, se obtiene al disminuir la cantidad relativa del segundo diluyente al segundo catalizador para la polimerización de etileno en el recipiente de mezclado.
- 25 En una realización preferente, el primer y/o el segundo diluyente se inyectan en un conducto para transferir el primer catalizador para la polimerización de etileno y/o el segundo catalizador para la polimerización de etileno al recipiente de mezclado.
- 30 Preferentemente, se obtiene una dilución de la suspensión de catalizador por dilución de la suspensión de catalizador a partir del recipiente de mezclado por medio de diluyentes de hidrocarburos a una concentración entre un 0,1% y un 10% en peso. Más preferentemente la suspensión se diluye en un diluyente de hidrocarburos a una concentración comprendida entre un 0,1% y un 4% en peso, más preferente entre un 0,1 y un 1%, e incluso más preferente de un 0,5% en peso. El recipiente de mezclado está provisto preferentemente con un agitador para mantener la homogeneidad de la suspensión. Esto es ventajoso para la estabilidad de las condiciones del reactor en el reactor de polimerización que recibe dicha suspensión diluida de catalizador. Preferentemente dicho diluyente para la dilución de la suspensión a partir del recipiente de mezclado es isobutano.
- 35 En una realización preferente, el primer catalizador para la polimerización de etileno se sustituye con el segundo catalizador para la polimerización de etileno después de alcanzar una concentración de catalizador establecida previamente en el recipiente de mezclado adecuada para la polimerización de etileno.
- 40 En una realización preferente, la concentración de catalizador establecida previamente es una concentración de catalizador, expresada en peso del diluyente en el recipiente de mezclado, de entre un 0,05 y un 2,9 por ciento en peso, más preferentemente entre un 0,1 y un 0,3 por ciento en peso, más preferentemente un 0,2 por ciento en peso. Esta selección proporciona un reactor para la polimerización de etileno con una concentración mínima de catalizador para la polimerización de etileno. Esto es ventajoso ya que el reactor no necesitará ser apagado.
- 45 En una realización preferente, un procedimiento de acuerdo con la invención comprende adicionalmente la etapa de disminuir la cantidad de etileno en el reactor para la polimerización de etileno antes de sustituir progresivamente el primer catalizador para la polimerización de etileno con el segundo catalizador para la polimerización de etileno. En el caso en el que el segundo catalizador para la polimerización es más activo, una sustitución del catalizador no dará lugar a un aumento de la reactividad ya que el nivel del material de partida se redujo. La etapa de disminuir la cantidad de etileno antes de suministrar un catalizador con otro catalizador de polimerización es una precaución de seguridad.
- 50 En una realización preferente, un procedimiento de acuerdo con la invención comprende adicionalmente la etapa de transferir el primer catalizador para la polimerización de etileno y/o el segundo catalizador para la polimerización de etileno desde el recipiente de mezclado al reactor para la polimerización de etileno a un caudal ajustado al etileno. Es ventajoso hacer coincidir la cantidad de catalizador suministrada a un reactor de polimerización con la cantidad de reactivos, aquí etileno, presente en un reactor. Esto es económicamente ventajoso ya que se evita un exceso de etileno. Se evitan las condiciones de fuga. Un reactor de polimerización se puede mantener en condiciones de funcionamiento en estado estable.
- 55 En una realización preferente el etileno se reduce a al menos un dos por ciento, preferentemente al menos un 5 por ciento, más preferentemente como máximo un 10 por ciento. Tener que reducir el suministro de etileno a un reactor de polimerización solamente mediante un pequeño incremento, tiene como ventaja que las condiciones de reacción apenas cambian. Esto es ventajoso para mantener las condiciones de estado estable en el reactor.
- Mediante el término "**condición de estado estable**" se hace referencia a que la reacción de polimerización se puede mantener en una condición estable que no cambia con el tiempo o en la que el cambio en una dirección se



equilibra continuamente con el cambio en la otra. En la presente invención, se refiere a que la reacción de polimerización en particular solamente presenta cambios insignificantes.

5 En una realización preferente, un procedimiento de acuerdo con la invención comprende adicionalmente la etapa de disminución de hidrógeno y/o co-comonómero en el reactor para la polimerización de etileno. Esto es ventajoso ya que se evitan reactivos en exceso; por tanto, las corrientes de residuos se reducen a un mínimo.

En una realización preferente, el primer catalizador para la polimerización de etileno se sustituye con el segundo catalizador para la polimerización de etileno dentro, como máximo, de 2 horas, preferentemente como máximo de 1,5 horas, más preferentemente como máximo de 1 hora. Un período corto de transición, en particular en el intervalo de horas, es ventajoso ya que reduce la pérdida de capacidad al mínimo.

10 La presente invención es aplicable a cualquier polimerización de una suspensión en un medio líquido. La invención es particularmente aplicable a polimerizaciones de olefinas en un diluyente líquido en el que el polímero resultante es, en su mayoría, insoluble en las condiciones de polimerización. Más particularmente la invención es aplicable a cualquier polimerización de olefinas que usa un diluyente para producir una suspensión de sólidos de polímero y diluyente líquido. Los monómeros de olefina adecuados son 1-olefinas que tienen hasta 8 átomos de carbono por  
15 cada molécula y ninguna ramificación más cerca del doble enlace que de la posición 4.

En una realización preferente de la invención, la suspensión de catalizador que se ha mencionado anteriormente se transfiere a un reactor para la polimerización de etileno. En una realización preferente de la invención, la suspensión de catalizador que se ha mencionado anteriormente se transfiere a un reactor para la copolimerización de etileno.

20 La invención es particularmente adecuada para la copolimerización de etileno y una 1-olefina superior tal como 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno y 1-deceno. Por ejemplo, se pueden preparar copolímeros a partir de etileno y de un 0,01 a un 10 por ciento en peso, como alternativa de un 0,01 a un 5 por ciento en peso, como alternativa de un 0,1 un 4 por ciento en peso más alto de olefina en base al peso total de etileno y de co-monómero. Como alternativa, se puede usar co-monómero suficiente para dar las cantidades que se han descrito anteriormente para la incorporación de co-monómero en el polímero. Los diluyentes adecuados para su uso como el medio líquido en un  
25 reactor de bucle son bien conocidos en la técnica e incluyen hidrocarburos, que son inertes y líquidos en las condiciones de reacción. Los hidrocarburos adecuados incluyen isobutano, propano, n-pentano, i-pentano, neopentano y n-hexano, siendo especialmente preferente el isobutano.

30 En una realización preferente, la transferencia secuencialmente del primer catalizador para la polimerización de etileno y del segundo catalizador para la polimerización de etileno se proporciona al reactor para la polimerización de etileno, preferentemente un reactor de doble bucle, con una concentración de catalizador adecuada para la producción de polietileno, preferentemente polietileno bimodal, cuando se produce el polietileno.

35 La presente invención es particularmente aplicable a cualquier reacción de polimerización de etileno en un reactor de bucle. El así llamado reactor de bucle es bien conocido y se describe en la Encyclopaedia of Chemical Technology, 3ª edición, vol. 16, página 390. Los detalles adicionales con respecto al aparato reactor de bucle y a los procedimientos de polimerización se pueden encontrar en el documento US 2009/0143546. Un reactor de bucle consiste en un conducto largo, colocado en uno o más, típicamente dos bucles, teniendo cada bucle decenas de metros de altura. El diámetro de los conductos es típicamente alrededor de 60 cm. Dicha disposición tiene una gran área superficial: relación de volumen en comparación con un matraz convencional o con una disposición de recipientes. Esto asegura que existe suficiente área superficial en el recipiente de reacción para permitir el  
40 intercambio de calor con el entorno externo, reduciendo de este modo la temperatura en el interior del reactor. Esto lo hace particularmente adecuado para las reacciones de polimerización que son exotérmicas y que necesitan refrigeración exhaustiva. La configuración también es ventajosa ya que proporciona una gran cantidad espacio para la instalación de un sistema de refrigeración, normalmente camisas de agua. Esto sirve para eliminar eficazmente el calor de la superficie del reactor, para aumentar la eficacia de la refrigeración.

45 Los reactores de bucle se pueden conectar en paralelo o en serie. La presente invención es particularmente aplicable a un par de reactores de bucle conectados en serie. Cuando los dos reactores se conectan en serie, se pueden usar diferentes condiciones de reacción en los reactores permitiendo la producción de varios tipos de productos que usan la misma instalación. Los polímeros bimodales se pueden producir mediante la producción de una alta fracción de peso molecular del polímero en el primer reactor de bucle y una baja fracción de peso molecular del polímero en un segundo reactor de bucle.  
50

55 La suspensión diluida del catalizador se retira del recipiente de mezclado a través de uno o más conductos y se proporciona a través de estos conductos a un reactor para la polimerización. Cada conducto se proporciona con un medio de bombeo, que controla la transferencia y la inyección de la suspensión de catalizador en los reactores. En una realización preferente, dicho bombeo se refiere a bombas de membrana. El uso de bombas de membrana para la transferencia de una suspensión de catalizador a un reactor de polimerización es ventajoso ya que permite el uso de una diferencia de presión entre el recipiente de la suspensión de catalizador y el reactor de polimerización. La instalación de una presión más baja en el recipiente de la suspensión de catalizador en comparación con el reactor para la polimerización evitará que la suspensión de catalizador se transfiera innecesariamente y/o de una forma

incontrolada al reactor de polimerización. Esto proporciona un medio de seguridad para evitar reacciones de fuga en el reactor de polimerización.

5 Preferentemente, existe una descarga continua del conducto corriente abajo de la bomba de membrana al reactor a través de medios de descarga del diluyente, preferentemente medios para la descarga de isobutano. El conducto corriente arriba de la bomba se puede descargar discontinuamente, a través de medios de descarga de isobutano. Se pueden proporcionar diferentes conductos para conectar el recipiente de mezclado al reactor.

10 La presente invención es particularmente aplicable al funcionamiento de un recipiente de mezclado presurizados. Un recipiente de mezclado se puede presurizar protegiendo la suspensión de catalizador para la polimerización de etileno con una atmósfera de gas inerte tal como nitrógeno. La protección de la suspensión de catalizador para la polimerización de etileno con una atmósfera de gas inerte es ventajosa ya que evita que las trazas de oxígeno hagan reaccionar a las partículas sólidas de catalizador o que las chispas hagan que el diluyente explote. El desarrollo de una presión con un gas inerte en el recipiente de mezclado es ventajoso ya que facilita al transporte de la suspensión de polimerización de etileno. Proporciona un efecto pistón. En una realización preferente de un procedimiento de acuerdo con la invención, se obtiene una presión de entre 400 kPa y 1600 kPa en el recipiente de mezclado mencionado anteriormente para proteger dicha suspensión de catalizador con una atmósfera de nitrógeno. En una realización más preferente de un procedimiento de acuerdo con la invención, se obtiene una presión de entre 700 kPa y 1100 kPa en el recipiente de mezclado mencionado anteriormente para proteger dicha suspensión de catalizador con una atmósfera de nitrógeno. En una realización lo más preferente de un procedimiento de acuerdo con la invención, se obtiene una presión de aproximadamente 900 kPa en el recipiente de mezclado mencionado anteriormente para proteger dicha suspensión de catalizador con una atmósfera de nitrógeno.

Los conductos se proporcionan adicionalmente con medios descarga de diluyente, preferentemente medios para la descarga de isobutano, en la parte interna, en la parte externa o a ambos lados de las bombas de membrana. Los medios de descarga de isobutano permiten la descarga de isobutano a través del conducto y mantener los conductos y los medios de bombeo desactivados.

## 25 Ejemplos

Los aspectos y las realizaciones anteriores se ven apoyados adicionalmente por los siguientes ejemplos no limitantes como se ilustra mediante la **Figura 1**.

### Ejemplo 1

30 El presente ejemplo describe la transición a partir de un primer catalizador de metaloceno a un segundo catalizador de metaloceno en la polimerización de etileno. Estos catalizadores de metaloceno son compatibles.

Un primer recipiente de mezclado capaz de contener 300 kg de catalizador se cargó con un primer catalizador de metaloceno. Se usó catalizador disponible en el mercado. El catalizador se suministró a un recipiente de mezclado en forma de una suspensión. La suspensión se preparó por mezcla del catalizador de metaloceno proveniente del recipiente de mezclado con un primer diluyente, en particular isobutano. Se realizó una polimerización en un reactor de doble bucle para la polimerización de etileno. La reacción de polimerización se ejecutó usando catalizador de metaloceno durante un periodo de 1 día. El suministro de etileno a los reactores de polimerización se redujo para reducir la concentración de etileno en los reactores en un 20%, antes de la introducción de un segundo catalizador de metaloceno. La concentración de catalizador en el recipiente de mezclado se ajustó mediante el aumento del suministro de isobutano hasta el valor máximo de 170 kg/h. La concentración de catalizador obtenida en el recipiente de mezclado fue como máximo un 0,6%. Se cargó un segundo recipiente de mezclado con el segundo catalizador de metaloceno. Se usó catalizador disponible en el mercado. El segundo catalizador se suministró al recipiente de mezclado en forma de una suspensión concentrada. La suspensión se preparó mediante la mezcla del segundo catalizador de metaloceno a partir del segundo recipiente de mezclado con un segundo diluyente, en particular isobutano. El suministro de la primera suspensión de catalizador al recipiente de mezclado se detuvo. El primer catalizador de metaloceno no se desactivó antes de la introducción del catalizador de metaloceno. El segundo catalizador se suministró al reactor de polimerización. El etileno suministrado se elevó a la capacidad nominal.

### Ejemplo 2

50 El dispositivo que se describe a continuación, ilustrado por la **Figura 1**, corresponde a un equipo adecuado para realizar el procedimiento de la invención. El Ejemplo 2 ilustrará el uso de un procedimiento de la invención para el suministro secuencial de al menos dos catalizadores compatibles para la polimerización de etileno en una planta de reactor para la polimerización de etileno.

Un catalizador de metaloceno es sólido y generalmente se proporciona en una forma seca en un envase disponible en el mercado. Dependiendo del diluyente usado, puede ser necesario el transporte del catalizador en condiciones de presión más altas que las presentes en el envase en los que se suministra. Este es por ejemplo el caso cuando se usa isobutano, ya que este diluyente solamente es líquido a niveles más altos de presión. En el caso en el que por ejemplo se usa hexano como diluyente, no se necesita presurización, ya que este diluyente es líquido a bajas presiones. Se usan preferentemente envases presurizables. Los envases presurizables **47** pueden ser adecuados

para su uso directo y acoplamiento a una entrada proporcionada en el recipiente de mezclado. Por lo tanto es preferente el uso de los envases presurizables **47**, de un tamaño más grande, para el transporte y suministro.

De acuerdo con una realización preferente, el catalizador de metaloceno se proporciona directamente a partir del envase **47** en el que se transportó a un recipiente de mezclado **2**. Dicho recipiente para suministro del catalizador es un envase comercial que es adecuado para la manipulación a presiones más elevadas entre 110 kPa y 1600 kPa, y preferentemente de 1000 kPa. En una realización preferente, el catalizador se puede retirar por descarga desde el envase mediante la aplicación de fuerza gravitacional. En otras palabras, se proporciona una abertura de salida en dicho envase en el fondo de dicho envase que es adecuada para la conexión de la apertura de entrada en dicho recipiente de mezclado. La purga se realiza preferentemente por medio de nitrógeno y de ventilación a una antorcha (no se ilustra).

Una suspensión de catalizador se prepara en un recipiente de mezclado **2**. La suspensión de catalizador comprende un catalizador sólido en un diluyente de hidrocarburos. Cuando se usa un catalizador de metaloceno, se pueden usar hidrocarburos tales como hexano o isobutano para diluir el catalizador y para obtener una suspensión de catalizador. Sin embargo, una desventaja principal del uso de hexano como diluyente para preparar el catalizador es que una parte de hexano generalmente acaba en el producto polimérico final, que es indeseable. Por otra parte, el isobutano es más fácil de manipular, purificar y volver a usar en el procedimiento de la polimerización que el hexano. Por ejemplo, ya que en el procedimiento de polimerización de etileno se aplica isobutano como diluyente en la reacción, el isobutano usado como diluyente del catalizador se puede volver a usar fácilmente en el procedimiento de polimerización. Por lo tanto, en una realización preferente, el isobutano se usa como diluyente del catalizador de metaloceno. En una realización particularmente preferente, se usa isobutano puro para preparar el catalizador. El isobutano generalmente está presente en forma gaseosa a una temperatura de aproximadamente 20 °C y una presión atmosférica. Para obtener isobutano líquido para la preparación de la suspensión de catalizador, se necesita obtener presiones aumentadas. Por lo tanto, las partículas sólidas de catalizador se suministran a un recipiente de mezclado **2**, y posteriormente a un recipiente de mezclado **3**, en el que se puede aplicar una presión aumentada en el recipiente de mezclado, comprendida preferentemente entre 200 y 1600 kPa, y más preferentemente entre 300 y 700 kPa, y lo más preferentemente de 500 kPa.

Todavía haciendo referencia a la Figura 1, la transferencia del catalizador de metaloceno desde el recipiente para el suministro de catalizador **47** al recipiente de mezclado **2** se hace preferentemente por gravedad. Antes de transferir el catalizador de metaloceno desde el recipiente para el suministro de catalizador **47** al recipiente de mezclado **2**, se admite isobutano en el recipiente de mezclado **2**. El recipiente de mezclado **2** está provisto con una entrada **17** para el suministro de este diluyente. El diluyente se introduce en el recipiente de mezclado **2**, y el recipiente para el suministro de catalizador **47** se vacía. Para evitar que quede catalizador en el recipiente para el suministro de catalizador **47**, el recipiente se purga con isobutano, de modo que catalizador restante se transfiere al recipiente de mezclado **2**. El recipiente de mezclado **2** no se agita a través de medios de agitación o de mezcla para permitir que el catalizador de metaloceno se asiente. La preparación de una suspensión concentrada de catalizador permite ventajosamente el uso de recipientes de mezclado de tamaño pequeño manteniendo los gastos de la inversión limitados.

Después de haber preparado la suspensión sedimentada de catalizador de metaloceno en el recipiente de mezclado **2**, la suspensión de catalizador se transfiere desde el recipiente de mezclado **2** al recipiente de mezclado **3**. La transferencia se puede producir manualmente o automáticamente. Preferentemente la transferencia de la suspensión de catalizador desde el recipiente de mezclado **2** al recipiente de mezclado **3** se realiza por medio de conductos **6** controlados mediante medios para la transferencia. Dichos medios para la transferencia comprenden preferentemente una válvula de medida **9**. El recipiente de mezclado **3** se mantiene lleno de líquido de la suspensión de catalizador.

La cantidad de catalizador incluida en el recipiente de mezclado **3** puede variar. En una realización preferente, se suministra con catalizador de metaloceno en el recipiente de mezclado **3** desde el recipiente de mezclado **2**, y se diluye con diluyente recién preparado para obtener una concentración de catalizador adecuada para el suministro a un reactor para la polimerización de etileno. Preferentemente la suspensión de catalizador que comprende catalizador sólido en un diluyente de hidrocarburos tiene una concentración comprendida entre un 0,1 y un 10% en peso, e incluso más preferentemente que tiene una concentración comprendida entre un 0,5 y un 5% en peso, e incluso más preferente entre un 1 y un 3% en peso de catalizador en peso del diluyente.

El nivel de la suspensión de catalizador en el recipiente de mezclado **2** se determina midiendo la posición del nivel de diluyente en el recipiente de mezclado **2**, por ejemplo usando un Reflectómetro de Dominio de Tiempo **80** provisto con medios de guía **83**. Por medio de este dispositivo, se puede medir el nivel de diluyente **34** así como el nivel de la interfase formada entre el diluyente y la suspensión de catalizador sedimentada **35**. El recipiente de mezclado **2** tiene preferentemente un cuerpo cilíndrico **39** y una parte de fondo troncocónico **36** con un ángulo de apertura  $\alpha$ . Esta geometría es ventajosa para aumentar la sedimentación de un catalizador sólido en el diluyente líquido. Se proporciona una entrada de diluyente líquido **32** en forma de un tubo que se extiende dentro del cuerpo cilíndrico **39** del recipiente de mezclado. Se proporciona un tubo para la entrada de catalizador **27** en la mitad de la parte superior del recipiente de mezclado.

El recipiente de mezclado **2** es preferentemente lo suficientemente grande como para contener suficiente suspensión de catalizador y lo suficientemente grande de modo que la capacidad del recipiente de un día es equivalente al tiempo para preparar un nuevo lote. Esto permite asegurar la producción continua y la disponibilidad del catalizador en la reacción de polimerización. Además, en otra realización preferente, la presión en el recipiente de mezclado **2** se mantiene preferentemente entre 400 y 1600 kPa, preferentemente entre 700 y 1100 kPa y preferentemente a aproximadamente 900 kPa.

Los conductos **6**, **7** están interconectados por medio de líneas de conexión **8**. Dichas líneas **8** permiten que los diferentes recipientes de almacenamiento **2** se puedan usar de acuerdo con todos los conductos proporcionados **6**, **7**. Por ejemplo, como se representa en la Figura 1, en el caso en el que se proporcionan dos recipientes de almacenamiento **2**, cada uno con un conducto **6** o **7**, el conducto **6** para la transferencia de dicho catalizador desde un primer recipiente de almacenamiento **2** hasta un recipiente de mezclado **3** se puede intercambiar con un segundo conducto **7** para la transferencia de dicho catalizador desde un segundo recipiente de almacenamiento **2** hasta un recipiente de mezclado **3** a través de las líneas **8** que conectan dicho primer conducto **6** con dicho segundo conducto **7**. Dicha interconexión permite, en el caso de interrupción de la transferencia de catalizador a través de un conducto **6**, la descarga del catalizador al recipiente de mezclado **13** a través de un segundo conducto **7**.

Continuando con referencia a la Figura 1, la suspensión de catalizador de metaloceno se transfiere posteriormente desde el recipiente de mezclado **3** hasta el reactor para la polimerización de etileno **1** a través de uno o más conductos **4**. Los conductos **4** tienen preferentemente un diámetro comprendido entre 0,3 y 2 cm, y preferentemente entre 0,6 y 1 cm. Cada conducto **4** está provisto con un medio de bombeo **5**, que controla la transferencia y la inyección de la suspensión de catalizador de metaloceno en el reactor para la polimerización de etileno **1**. En una realización preferente, dichos medios de bombeo son bombas de diafragma. En otra realización preferente, dicho reactor es un reactor de doble bucle con dos reactores de bucle que están conectados en serie.

Continuando con referencia a la Figura 1, se incrementa el suministro de diluyente desde el conducto **24** al conducto **6**, disminuyendo la concentración del catalizador de metaloceno transportado al recipiente de mezclado **3** y al reactor para la polimerización **1**.

Un segundo recipiente de mezclado **2**, cargado con un segundo catalizador de metaloceno está conectado por medio del conducto **7** al recipiente de mezclado **3**.

El suministro de diluyente desde el conducto **24** hasta el conducto **6** se incrementa. El segundo catalizador de metaloceno se transfiere desde el recipiente de mezclado **2** al recipiente de mezclado **3**. El suministro de catalizador de metaloceno se interrumpe. El segundo catalizador de metaloceno gradualmente sustituye al catalizador de metaloceno. El suministro de diluyente desde el conducto **24** al conducto **6** se reduce, aumentando por lo tanto el caudal del catalizador de metaloceno al recipiente de mezclado **3**. La concentración de catalizador en el recipiente de mezclado se mantiene en un mínimo de un 0,1% en peso.

Se suministra continuamente una suspensión de catalizador para la polimerización de etileno en el reactor para la polimerización de etileno **1** desde el recipiente de mezclado. No existe ningún requisito para una etapa de dilución o de concentración antes de la inyección de la suspensión de catalizador en el reactor **1**. La suspensión de catalizador se prepara al poner en contacto un diluyente líquido y un catalizador sólido en una concentración adecuada para su uso en un reactor de polimerización. Una concentración adecuada para su uso en una reacción de polimerización de etileno está comprendida preferentemente entre un 0,1% y un 10%, más preferentemente comprendida entre un 0,5% y un 5%, lo más preferentemente entre un 1% y un 3%, expresado en peso de catalizador por peso de diluyente.

Los conductos **4** están provistos adicionalmente con medios para la purga de isobutano, en la entrada **30**, en la salida **33** o en ambos lados de las bombas de membrana **5**, como se ilustra en la Figura 1. Los medios para la purga de isobutano **30**, **33** permiten la purga de isobutano a través del conducto **4** y mantener los conductos **4** y los medios de bombeo **5** desconectados. Preferentemente, existe una purga continua del conducto **4** corriente abajo de la bomba de membrana **5** hasta el reactor **1** a través de medios para la purga de isobutano **33**. El conducto **4** corriente arriba de la bomba **5** se puede purgar discontinuamente, a través de medios para la purga de isobutano **30**. Cuando se proporcionan diferentes conductos **4** para conectar el recipiente de mezclado **3** al reactor **1**, generalmente, un conducto que tiene un medio de bombeo activo **5** estará operativo, mientras que el otro conducto **4** y los medios de bombeo **5** no estarán operativos pero se mantendrán en modo de espera. En este último caso, el conducto **4** corriente abajo de la bomba **5** se purgará preferentemente con una corriente adecuada de diluyente. El conducto **4** corriente abajo de la bomba **5** se puede purgar discontinuamente. Además, se pueden instalar en los conductos **4** válvulas de dos vías **31**, con el fin de no detener nunca los medios de bombeo **5**.

Es importante controlar correctamente el caudal del catalizador de metaloceno hasta el reactor y bombear la suspensión de catalizador en el reactor a un caudal controlado y limitado. Un caudal inesperado hacia el reactor podría conducir hacia una reacción de fuga. Un flujo fluctuante hacia el reactor podría conducir hacia la reducción de la eficacia y de las fluctuaciones en la calidad del producto. Por lo tanto, en una realización particularmente preferente, los caudales de la bomba de inyección **5** se controlan mediante la actividad del reactor **1**.

Los medios de bombeo se pueden controlar en particular en función de la concentración de un reactivo en dicho reactor. Preferentemente dicho reactivo es la concentración de monómero, es decir etileno, en el reactor. Sin embargo, debería quedar claro que las bombas de membrana se pueden controlar en función de la concentración de otros reactivos también, tales como, por ejemplo, las concentraciones de co-monómero o hidrógeno en el reactor. Mediante el uso de bombas de membrana **5**, la invención proporciona un buen control del flujo del catalizador. En particular, el caudal de catalizador de metaloceno hacia los reactores se controla mediante el ajuste del recorrido y/o la frecuencia de las bombas de membrana.

Además, los caudales de la bomba se controlan mediante la concentración de etileno en el reactor. En el caso en el que la concentración de etileno en el reactor sea elevada, se añadirá más catalizador al reactor y viceversa. De esta manera, se tienen en cuenta las variaciones en la velocidad de polimerización de etileno y la velocidad de producción real y las propiedades del producto no fluctúan significativamente. Se tienen en cuenta las variaciones en la velocidad de polimerización de etileno y se pueden obtener las reacciones de polimerización en condiciones óptimas de suministro de catalizador.

El sistema de transición del catalizador puede estar provisto adicionalmente con un sistema de distribución del agente de activación, para poner en contacto una cantidad adecuada de agente de activación con la suspensión de catalizador durante un período de tiempo adecuado antes de suministrar dicha suspensión de catalizador a dicho reactor. Cuando se usa un catalizador de metaloceno, se usa preferentemente tri isobutil aluminio (TIBAL) como agente de activación. Cuando se usa un catalizador de Ziegler-Natta, se usa preferentemente tri isobutil aluminio (TIBAL) como agente de activación.

Los residuos del catalizador se pueden enviar a un recipiente para descarga **28**, que está provisto preferentemente con medios de agitación **25** y que contiene aceite mineral para la neutralización y la eliminación. La descarga está provista con un recipiente calentado, por ejemplo una camisa de vapor, en la que el isobutano se evapora y se envía a destilación o a la antorcha. Los residuos del catalizador se pueden enviar a través de un conducto **29**, **23**, que está provisto con una válvula de control, a uno o más recipientes de descarga **28**.

Los agentes de activación se proporcionan generalmente en envases comerciales. En un recipiente de almacenamiento del sistema de distribución del agente de activación **11**, el agente de activación TIBAL se proporciona generalmente en una solución de hexano o de heptano, pero también se puede proporcionar en la forma pura. El agente de activación TIBAL se transfiere desde el recipiente de almacenamiento a través de un conducto para la inyección del agente de activación **12**, en el conducto **4**, que conecta el recipiente de mezclado **3** con el reactor **1**. El conducto **12** hace intersección con el conducto **4**, corriente abajo de las bombas de diafragma **5** y corriente arriba del reactor **1**. En el caso en el que se proporcionan adicionalmente medios para la medida del flujo **10** en los conductos **4**, el conducto para el suministro del agente de activación **12** hace intersección preferentemente con el conducto **4**, corriente abajo de dicho medidor de flujo **10** y corriente arriba del reactor **1**.

En el caso en el que el agente de activación TIBAL se inyecta en el conducto **4**, el punto de inyección está a una distancia desde el reactor que permite un determinado tiempo de contacto previo con el catalizador antes de ser suministrado al reactor. Para tener un tiempo suficiente de contacto previo, preferentemente entre 5 segundos y 1 minuto, entre la suspensión de catalizador de metaloceno y el agente de activación TIBAL, cada conducto **4** está provisto con un recipiente de contacto **13**, preferentemente corriente abajo del punto de inyección del sistema de distribución del co-catalizador, para aumentar el tiempo de contacto de dicho agente de activación con dicha suspensión de catalizador en los conductos **4**. Estos recipientes de contacto **13** se pueden agitar o no. En otra realización preferente, los conductos **4** tienen un diámetro interno comprendido entre 0,3 y 2 cm, y preferentemente comprendido entre 0,6 y 1 cm mientras que el diámetro de los recipientes de contacto **13** está preferentemente comprendido entre 1 y 15 cm y preferentemente entre 6 y 9 cm.

La suspensión de catalizador se inyecta en el reactor con un caudal controlado. Los conductos **4** para la transferencia de la suspensión de catalizador al reactor están equipados con una o más válvulas, preferentemente válvulas de pistón **22**. Las válvulas de pistón **22** son capaces de cerrar herméticamente el orificio a través del cual el conducto **4** está conectado al reactor **1**. Cuando se usan diferentes conductos **4** para la transferencia de la suspensión de catalizador a un reactor, solamente en un conducto **4** las bombas bombean activamente la suspensión de catalizador al reactor, mientras que en otros conductos **4** las bombas no son activas y los conductos se purgan preferentemente con isobutano.

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento para optimizar el suministro secuencial de al menos dos catalizadores para la polimerización de etileno a un reactor para la polimerización de etileno, que comprende:
  - 5           - transferir a un recipiente de mezclado un primer catalizador para la polimerización de etileno y un primer diluyente,
  - disminuir la concentración de dicho primer catalizador para la polimerización de etileno en dicho recipiente de mezclado,
  - transferir a dicho recipiente de mezclado un segundo catalizador para la polimerización de etileno y un segundo diluyente,
  - 10           - sustituir progresivamente dicho primer catalizador para la polimerización de etileno con dicho segundo catalizador para la polimerización de etileno y dicho primer diluyente por dicho segundo diluyente,
  - aumentar la concentración de dicho segundo catalizador para la polimerización de etileno en dicho recipiente de mezclado,
  - 15           - transferir secuencialmente dicho primer catalizador para la polimerización de etileno y dicho segundo catalizador para la polimerización de etileno desde dicho recipiente de mezclado a un reactor para la polimerización de etileno.
  
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, mediante el cual dicho primer diluyente es el mismo que dicho segundo diluyente y preferentemente comprende isobutano.
  
- 20    3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, mediante el cual el aumento o la disminución de una concentración se obtiene mediante el aumento o la disminución de dicho primer diluyente o de dicho segundo diluyente transferido a dicho recipiente de mezclado.
  
- 25    4. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, mediante el cual la disminución de dicha concentración de dicho primer catalizador para la polimerización de etileno en dicho recipiente de mezclado, se obtiene mediante el aumento de una cantidad relativa de dicho primer diluyente a dicho primer catalizador para la polimerización de etileno en dicho recipiente de mezclado.
  
- 30    5. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, mediante el cual el aumento de dicha concentración de dicho segundo catalizador para la polimerización de etileno en dicho recipiente de mezclado, se obtiene mediante la disminución de la cantidad relativa de dicho segundo diluyente a dicho segundo catalizador para la polimerización de etileno en dicho recipiente de mezclado.
  
- 35    6. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, mediante el cual la transferencia secuencialmente de dicho primer catalizador para la polimerización de etileno y dicho segundo catalizador para la polimerización de etileno es proporcionado a dicho reactor para la polimerización de etileno, preferentemente un reactor de doble bucle, con una concentración adecuada de catalizador para la producción de polietileno, preferentemente polietileno bimodal, cuando se produce dicho polietileno.
  
- 40    7. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, mediante el cual dicho primer y/o dicho segundo diluyente es inyectado en un conducto para transferir dicho primer catalizador para la polimerización de etileno y/o dicho segundo catalizador para la polimerización de etileno a dicho recipiente de mezclado.
  
- 45    8. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, mediante el cual dicho primer catalizador para la polimerización de etileno es sustituido con dicho segundo catalizador para la polimerización de etileno después de alcanzar una concentración de catalizador establecida previamente en dicho recipiente de mezclado adecuada para la polimerización de etileno.
  
- 50    9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, mediante el cual dicha concentración de catalizador establecida previamente es una concentración de catalizador, expresada en peso de diluyente en dicho recipiente de mezclado, de entre un 0,05 y un 2,9 por ciento en peso, más preferentemente entre un 0,1 y un 0,3 por ciento en peso, más preferentemente un 0,2 por ciento en peso.
  
- 55    10. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende adicionalmente la etapa de reducción de etileno en dicho reactor para la polimerización de etileno antes de sustituir progresivamente dicho primer catalizador para la polimerización de etileno con dicho segundo catalizador para la polimerización de etileno.
  
11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, que comprende adicionalmente la etapa de: transferir dicho primer catalizador para la polimerización de etileno y/o dicho segundo catalizador para la polimerización de etileno desde dicho recipiente de mezclado a dicho reactor para la polimerización de etileno a un caudal ajustado a dicho etileno.
  
12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10 o 11, mediante el cual dicho etileno es disminuido en al menos un dos por ciento, preferentemente al menos un 5 por ciento, más preferentemente como máximo un 10 por ciento.

13. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, que comprende adicionalmente la etapa de: disminuir el hidrógeno y/o el co-monómero en dicho reactor para la polimerización de etileno.

5 14. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, mediante el cual dichos primeros catalizadores para la polimerización de etileno y dicho segundo catalizador para la polimerización de etileno son seleccionados entre una lista que consiste en un catalizador de metaloceno, un catalizador de Ziegler-Natta y un catalizador de cromo, y mediante el cual dicho primer catalizador para la polimerización de etileno es diferente de dicho segundo catalizador para la polimerización de etileno; preferentemente cualquiera de dichos primeros catalizadores para la polimerización de etileno o dicho segundo catalizador para la polimerización de etileno es un catalizador de sitio único, más preferentemente un catalizador de metaloceno, lo más preferentemente un catalizador de metaloceno soportado por vehículo.

10 15. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, mediante el cual dicho primer catalizador para la polimerización de etileno es sustituido con dicho segundo catalizador para la polimerización de etileno dentro, como máximo, de 2 horas, preferentemente como máximo de 1,5 horas, lo más preferentemente como máximo de 1 hora.

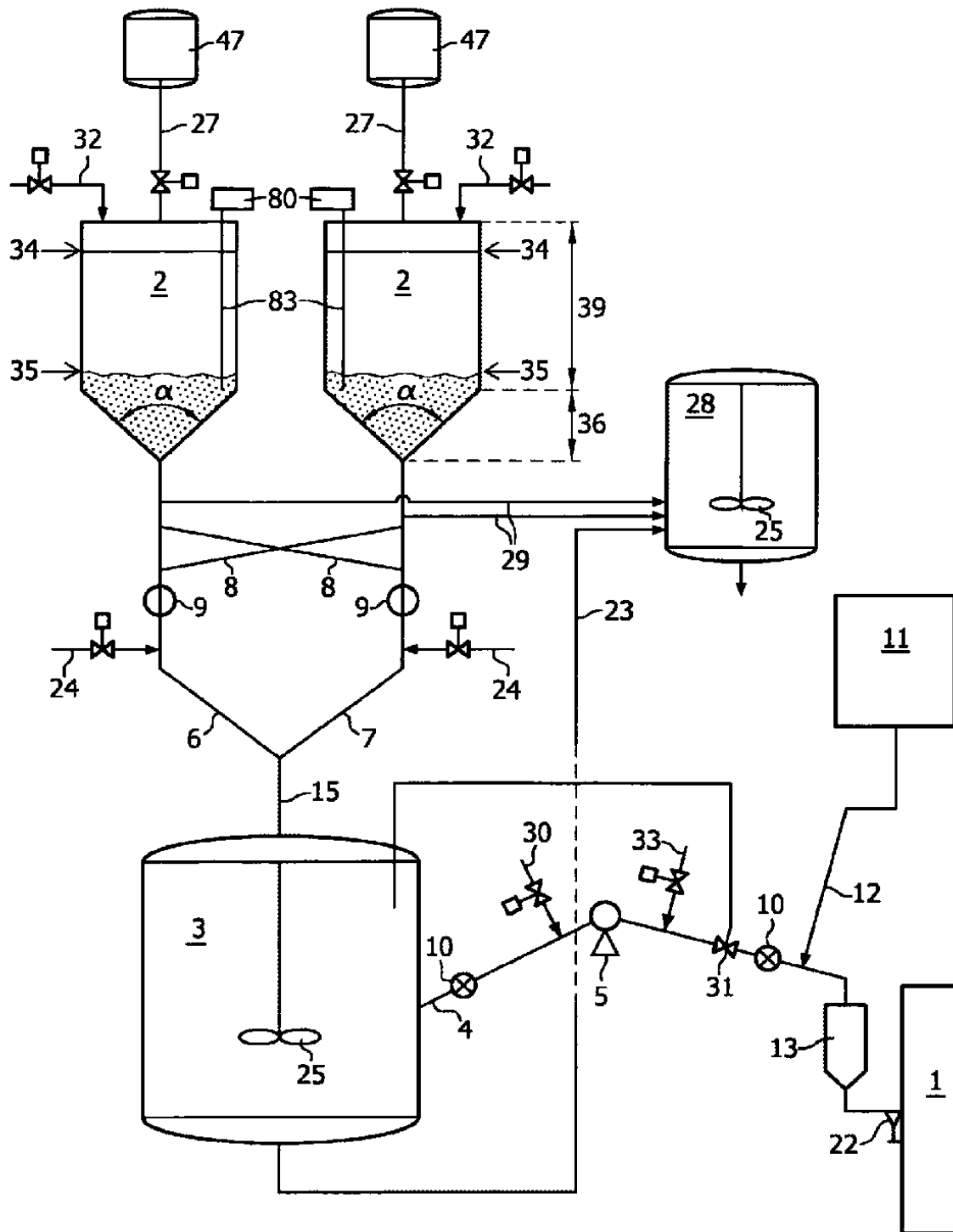


FIG. 1