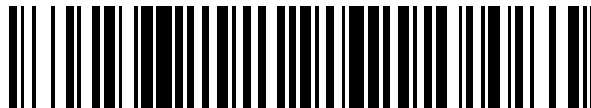


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 432 246**

51 Int. Cl.:

**C08F 2/38** (2006.01)

**C08F 10/00** (2006.01)

**C08F 4/6592** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.12.2003 E 03814661 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.05.2013 EP 1578809**

54 Título: **Proceso para realizar una transición entre catalizadores incompatibles que utiliza un lecho de siembra sustancialmente exento de contaminantes**

30 Prioridad:

**31.12.2002 US 437696 P**

**24.11.2003 US 720511**

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

**02.12.2013**

73 Titular/es:

**UNIVATION TECHNOLOGIES LLC (100.0%)  
SUITE 1950, 5555 SAN FELIPE  
HOUSTON, TX 77056, US**

72 Inventor/es:

**SAVATSKY, BRUCE J.;  
TILSTON, KELLI L. y  
VEARIEL, THOMAS R.**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 432 246 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

Proceso para realizar una transición entre catalizadores incompatibles que utiliza un lecho de siembra sustancialmente exento de contaminantes

5

### CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención está dirigida en general a un método para realizar una transición en un reactor de fase gaseosa desde una primera reacción de polimerización a una segunda reacción de polimerización incompatible con la primera reacción de polimerización. En particular, el método proporciona conducir una primera reacción de polimerización y retirar sustancialmente todo el contenido de la primera reacción de polimerización sin introducir contaminantes en el reactor, seguido por la conducción de polimerizaciones múltiples para formar lechos de siembra múltiples sustancialmente exentos de contaminantes y almacenar los lechos en una atmósfera inerte para mantenerlos como sustancialmente exentos de contaminantes y añadir luego un lecho de siembra seleccionado compatible y sustancialmente exento de contaminantes y otros componentes para una segunda reacción de polimerización en el reactor, sin introducir contaminantes y sin purgar el reactor, y conducir la segunda reacción de polimerización.

10

15

### ANTECEDENTES

20

Procesos en fase gaseosa para la homopolimerización y copolimerización de monómeros, especialmente monómeros olefínicos, son bien conocidos en la técnica. Tales procesos pueden conducirse, por ejemplo, por introducción del monómero o monómeros gaseosos en un lecho agitado y/o fluidizado de partículas de resina y catalizador.

25

En la polimerización de olefinas en lecho fluidizado, la polimerización se conduce en un reactor de lecho fluidizado, en donde un lecho de partículas de polímero se mantiene en un estado fluidizado por medio de una corriente ascendente de gas que incluye monómero de reacción gaseoso. La polimerización de olefinas en un reactor de lecho agitado difiere de la polimerización en un reactor de lecho gaseoso fluidizado por la acción de un agitador mecánico en la zona de reacción, que contribuye a la fluidización del lecho. Como se utiliza en esta memoria, el término "reactor de fase gaseosa" incluirá reactores de lecho fluidizado y de lecho agitado.

30

La puesta en marcha de un reactor de fase gaseosa utiliza generalmente un lecho de partículas de polímero preformadas, es decir, un "lecho de siembra". Después que se inicia la polimerización, se hace referencia a veces al lecho de siembra como un "lecho de reactor".

35

El lecho de reactor incluye un lecho de partículas de polímero, uno o más catalizadores, sustancias reaccionantes y gases inertes. Esta mezcla de reacción se mantiene en una condición fluidizada por el flujo ascendente continuo de una corriente de gas de fluidización desde la base del reactor que incluye una corriente de gas de reciclaje que se hace circular desde la parte superior del reactor, junto con sustancias reaccionantes añadidas de nuevo aporte y gases inertes. Una placa de distribución está posicionada típicamente en la porción inferior del reactor para ayudar a distribuir el gas de fluidización al lecho del reactor, así como para actuar como soporte para el lecho del reactor cuando se interrumpe el suministro de gas de reciclaje. A medida que se produce polímero nuevo, se retira producto polímero para mantener sustancialmente la altura del lecho del reactor. La retirada del producto se realiza generalmente por la vía de una o más salidas de descarga dispuestas en la porción inferior del reactor, cerca de la placa de distribución.

40

45

El proceso de polimerización puede emplear catalizadores de polimerización Ziegler-Natta, de metalloceno u otros catalizadores de polimerización conocidos apropiados para el proceso de fase gaseosa. Se conocen una diversidad de procesos de polimerización de fase gaseosa. Por ejemplo, la corriente de reciclaje puede enfriarse a una temperatura inferior al punto de rocío, dado como resultado la condensación de una porción de la corriente de reciclaje, como se describe en las Patentes U.S. Núms. 4.543.399 y 4.588.790. Esta introducción intencionada de un líquido en una corriente de reciclaje o directamente en el reactor durante el proceso se conoce generalmente como operación en "modo condensado".

50

55

Detalles adicionales de reactores de lecho fluidizado y su operación se dan a conocer, por ejemplo, en las Patentes U.S. Núms. 4.243.619, 4.543.399, 5.352.749, 5.436.304, 5.405.922, 5.462.999 y 6.218.484.

60

A veces, durante la producción de polímeros olefínicos en un reactor comercial, se hace deseable o necesario realizar una transición desde un tipo de sistema de catalizador que produce polímeros que tienen ciertas propiedades y características a otro sistema de catalizador capaz de producir polímeros de diferentes atributos químicos y/o físicos. La transición entre catalizadores compatibles de tipo Ziegler-Natta tiene lugar por lo general

fácilmente. Sin embargo, cuando los catalizadores son incompatibles o de tipos diferentes, el proceso se complica típicamente. Por ejemplo, en la transición entre un catalizador de tipo Ziegler-Natta tradicional y un catalizador basado en cromo (dos catalizadores incompatibles), se ha encontrado que algunos de los componentes de los catalizadores Ziegler-Natta tradicionales o el cocatalizador/activador actúan como venenos para el catalizador basado en cromo. Por consiguiente, estos venenos inhiben el catalizador de cromo en lo que respecta a promover la polimerización.

Tiempo atrás, para realizar una transición eficaz entre catalizadores incompatibles, el primer proceso de polimerización de olefinas catalizado se terminaba utilizando diversos métodos conocidos en la técnica. A continuación, el reactor se purgaba y se vaciaba. Después de añadir un nuevo lecho de siembra, pero antes de añadir nuevas sustancias reaccionantes, el reactor sufría otro paso de purga para eliminar cualesquiera contaminantes tales como venenos del catalizador, y agua y/u oxígeno que pueden haberse introducido durante el vaciado o relleno del reactor. Tales pasos de descontaminación son consumidores de tiempo y costosos, requiriendo a veces aproximadamente 4 días o más de tiempo de parada del reactor antes que pudiera reiniciarse la polimerización en una operación comercial.

Las Patentes U.S. Núms. 5.442.019; 5.672.665; 5.753.786; y 5.747.612, expedidas todas ellas a Agapiou et al., han propuesto métodos para realizar transiciones entre dos catalizadores incompatibles sin parada de la reacción de polimerización y vaciado del reactor para liberarlo del catalizador original por (a) introducción del primer catalizador en el reactor, (b) introducción de un desactivador del catalizador, y (c) introducción de un segundo catalizador en el reactor. Sin embargo, el tener el producto polímero procedente de la primera reacción de polimerización presente durante la transición puede dar como resultado producto fabricado a partir de ambos catalizadores, lo cual puede proporcionar un producto final con propiedades de polímero subóptimas.

El documento de publicación WO 00/58377 por Bybee et al. (Bybee) da a conocer un proceso para realizar una transición entre dos catalizadores de polimerización incompatibles por parada de la primera reacción de polimerización, retirada del polímero del reactor, purga del reactor con nitrógeno, adición de un lecho de siembra de partículas de polímero al reactor y polimerización de las olefinas con un segundo catalizador de polimerización. Sin embargo, Bybee da a conocer la apertura del reactor durante el paso de retirada de los polímeros procedentes de la primera reacción de polimerización, lo cual hace posible que contaminantes tales como humedad, aire u otros venenos potenciales del catalizador se introduzcan en el reactor. Además, por la apertura del reactor a las condiciones atmosféricas, puede formarse una capa delgada de compuestos oxidados en la pared del reactor que puede interferir con la continuidad de la operación subsiguiente del reactor. De acuerdo con ello, Bybee exige un paso de purga del reactor después de la introducción del lecho de siembra para eliminar el oxígeno que se ha introducido en el reactor. Bybee da a conocer también un paso de adición de un agente secante al lecho de siembra en el reactor a fin de eliminar la humedad que se ha introducido como resultado de la apertura del reactor. Estos pasos de purga y secado requieren un tiempo de parada adicional del reactor, lo que equivale a pérdida de producción y costes incrementados.

US 5.672.666 da a conocer un proceso para realización de una transición entre sistemas de catalizadores de polimerización que son incompatibles uno con otro. Particularmente, la invención se refiere a un proceso para realizar una transición desde una reacción de polimerización de olefinas que utiliza un sistema catalizador Ziegler-Natta tradicional a una reacción de polimerización metaloceno-olefina.

Lo que se necesita es un método para realizar una transición de un sistema de catalizador a otro sistema de catalizador que es incompatible con el primer sistema de catalizador, con tiempo de parada reducido del reactor de fase gaseosa. La presente invención satisface esta necesidad.

## SUMARIO DE LA INVENCIÓN

La invención se refiere a un proceso como se define en la reivindicación 1.

## BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La Figura 1 es un diagrama de flujo de una planta de polimerización en fase gaseosa de acuerdo con una realización de esta invención.

La Figura 2 es un diagrama de flujo simplificado que muestra un método para obtener y guardar un lecho de siembra de acuerdo con una realización de la invención.

La Figura 3 es un diagrama de flujo simplificado que muestra un método para obtener y guardar un lecho de siembra sustancialmente exento de contaminantes de acuerdo con una realización de esta invención.

La Figura 4 es un diagrama de flujo simplificado que muestra un método para obtener y guardar un lecho de siembra sustancialmente exento de contaminantes de acuerdo con una realización de esta invención.

5 La Figura 5 ilustra un mecanismo por el cual una línea de transporte del lecho de siembra puede fijarse al reactor durante la polimerización.

La Figura 6 ilustra un mecanismo por el cual una línea de transporte del lecho de siembra puede ser desmontable del reactor durante la polimerización, pero estar unida al reactor para transporte del lecho de siembra.

10

### **DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION**

La invención se refiere a un proceso para realizar una transición desde un primer sistema catalizador a un segundo sistema catalizador que es incompatible con el primer sistema de catalizador, en un reactor de polimerización en fase gaseosa. Para los propósitos de esta memoria descriptiva de patente y las reivindicaciones de la misma, los términos "catalizadores" y "sistemas de catalizador" se utilizan intercambiamente.

15

Como se utiliza en esta memoria, "catalizadores incompatibles" son aquellos catalizadores que tienen cinéticas similares de terminación e inserción de monómero y comonómero(s) y/o no interactúan perjudicialmente uno con otro. "Catalizadores incompatibles" son aquellos que satisfacen uno o más de los criterios siguientes: 1) aquellos catalizadores que en presencia uno de otro reducen la actividad de al menos uno de los catalizadores en más de 50%; 2) aquellos catalizadores tales que en las mismas condiciones de reacción uno de los catalizadores produce polímeros que tienen un peso molecular más de dos veces mayor que cualquier otro catalizador en el sistema; 3) aquellos catalizadores que difieren en la ratio de frecuencia o reactividad de incorporación de comonómero en las mismas condiciones en más de 30%. Las interacciones de catalizador perjudiciales pueden conducir a una calidad deficiente del producto. Por ejemplo, en la producción de resinas que deben procesarse subsiguientemente en films, los catalizadores incompatibles o las interacciones de catalizador perjudiciales pueden dar como resultado especies químicas de peso molecular alto que actúan o aparecen como geles en el film subsiguiente.

20

25

Si bien la realización preferida de la invención se refiere a transiciones desde un catalizador Ziegler-Natta tradicional a un catalizador de metalloceno, está dentro del alcance de esta invención la realización de transiciones entre cualesquiera catalizadores incompatibles. Por ejemplo, esta invención contempla la transición entre un catalizador Ziegler-Natta tradicional y un catalizador de cromo; la transición entre un catalizador de cromo y un catalizador de metalloceno; la transición entre un catalizador de titanio Ziegler-Natta tradicional y un catalizador Ziegler-Natta de vanadio; o incluso la transición entre un catalizador Ziegler-Natta tradicional o un catalizador de cromo o un sistema de metalloceno y un sistema de catalizador de Ziegler-Natta/metalloceno mixto y viceversa. Esta invención contempla que la dirección de la transición entre catalizadores incompatibles no es limitante; sin embargo, se prefiere que el proceso de la invención realice transiciones desde un catalizador incompatible con un sistema catalizador de metalloceno.

40

Los catalizadores Ziegler-Natta tradicionales comprenden un haluro de metal de transición, tal como haluro de titanio o vanadio, y un compuesto organometálico de un metal del Grupo 1, 2 ó 3, típicamente compuestos de trialkilaluminio, que sirven como activador para el haluro de metal de transición. Algunos sistemas catalíticos Ziegler-Natta incorporan un donante de electrones interno que está complejado con el alquil-aluminio o el metal de transición. El haluro del metal de transición puede estar soportado sobre un haluro de magnesio o complejado al mismo. Este catalizador Ziegler-Natta activo puede estar impregnado también sobre un soporte inorgánico tal como sílice o alúmina. Para los propósitos de esta memoria descriptiva de patente, los catalizadores de metalloceno, por ejemplo, descritos en la Patente U.S. Núm. 4.460.755, se consideran también como catalizadores Ziegler-Natta tradicionales. Para más detalles acerca de catalizadores Ziegler-Natta tradicionales, véanse por ejemplo las Patentes U.S. Núms. 3.687.920, 4.086.408, 4.376.191, 5.019.633, 4.482.687, 4.101.445, 4.560.671, 4.719.193, 4.755.495 y 5.070.055.

50

Los catalizadores de metalloceno, por ejemplo, son típicamente aquellos compuestos de metal de transición con ligandos voluminosos que pueden derivarse de la fórmula:

55



donde L es un ligando voluminoso; A es al menos un grupo halógeno lábil, M es un metal de transición y m y n son tales que la valencia total de ligandos corresponde a la valencia del metal de transición. Preferiblemente, el catalizador es tetracoordinado, de tal modo que el compuesto es ionizable a un estado de valencia 1+.

60

Los ligandos L y A pueden estar puenteados uno a otro, y si están presentes dos ligandos L y/o A, los mismos pueden estar puenteados. El compuesto de metalloceno puede ser compuestos enteramente sándwich que tienen

dos o más ligandos L, que pueden ser ligandos ciclopentadienilo o ligandos derivados de ciclopentadieno, o compuestos semi-sándwich que tienen un solo ligando L, que es un ligando ciclopentadienilo o ligando derivado.

5 Los compuestos de metalloceno contienen una multiplicidad de átomos combinados, preferiblemente átomos de carbono, formando un grupo que puede ser cíclico. El ligando voluminoso puede ser un ligando ciclopentadienilo o ligando derivado de ciclopentadienilo, que puede ser mono- o poli-nuclear, o cualquier otro ligando capaz de unirse por enlaces  $\eta^5$  al metal de transición. Uno o más ligandos voluminosos pueden estar unidos por enlaces  $\pi$  al átomo del metal de transición. El átomo del metal de transición puede ser un metal de transición del Grupo 4, 5 ó 6 y/o un metal de transición de la serie de los lantánidos y los actínidos. Otros ligandos pueden estar unidos al metal de transición, tales como al menos un halógeno como un grupo lábil que puede desprenderse del metal de transición. Ejemplos no limitantes de catalizadores y sistemas catalizadores de metalloceno así como sistemas catalizadores Ziegler-Natta/metalloceno mixtos se describen, por ejemplo, en las Patentes U.S. Núms. 4.871.705, 4.937.299, 5.017.714, 5.120.867, 5.057.475, 5.096.867, 5.055.438, 5.227.440, 5.153.157, 5.198.401, 5.241.025, 4.530.914, 4.952.716, 5.064.802, 5.124.418, 4.808.561, 4.897.455, así como en las Solicitudes de Patente U.S. Núms. 60/408.430, 60/408.431 y 60/408.480. Asimismo, ejemplos no limitantes se describen en las publicaciones de EP-A-0129.368, EP-A-0520732, EP-A-0277003, EP-A-0277004, EP-A-0420436, WO 91/04257, WO 92/00333, WO 93/08221 y WO 93/08199.

20 El catalizador de metalloceno puede estar soportado también sobre materiales soporte conocidos en la técnica, tales como óxidos inorgánicos como sílice, alúmina o magnesia o polímeros tales como polietileno. El catalizador de metalloceno o catalizadores mixtos pueden estar soportados sobre un solo soporte, o el o los catalizadores pueden estar soportados por separado sobre un soporte y un activador sobre otro soporte.

25 Haciendo ahora referencia a la Figura 1, la polimerización se conduce en un reactor de fase gaseosa 75. Como se ha indicado previamente, en los reactores de fase gaseosa la polimerización se conduce en un lecho fluidizado en el cual la mixtura de reacción (que comprende un lecho de partículas de polímero, catalizador, sustancias reaccionantes y gases inertes) se mantiene en condición fluidizada por el flujo ascendente continuo de una corriente de gas de fluidización que procede de la base del reactor. El gas de ciclo se retira de la parte superior del reactor 75 por la línea 135. El gas de ciclo circulante se comprime por un compresor 145 y es enfriado por un cambiador de calor 155 antes de ser reintroducido en la base del reactor 75 como corriente de gas de fluidización. La corriente de gas de fluidización contendrá también sustancias reaccionantes de nuevo aporte y gases inertes, que pueden introducirse en la línea 135 por la línea 160. Una placa de distribución 185 está posicionada en el extremo inferior del reactor para ayudar a distribuir el gas de fluidización en el lecho del reactor, y también para actuar como soporte para el lecho del reactor cuando el suministro de gas de fluidización o gas de ciclo se interrumpe. A medida que se produce polímero nuevo, el producto polímero se retira por una o más salidas de descarga 30 dispuestas en la porción inferior del reactor 75, cerca de la placa de distribución 185. El producto polímero puede transferirse a una cámara de producto 205 y luego a un tanque de soplado de producto 215 que hace posible la transferencia del producto polímero por la línea de transferencia 25 a una tolva de purga de producto 200. Se inyectan nitrógeno y vapor utilizando un sistema de purga 165 en la tolva de purga de producto 200 a fin de eliminar las sustancias reaccionantes y terminar o prevenir cualquier continuación de la polimerización. El producto polímero puede transferirse luego fuera de la tolva de purga de producto 200 a operaciones aguas abajo 300, que pueden incluir operaciones de extrusión o empaquetado.

45 Para iniciar la transición desde un primer sistema catalizador a un segundo sistema catalizador, la primera reacción de polimerización debe terminarse en primer lugar. Métodos para determinar una reacción de polimerización se conocen en la técnica. Ejemplos no limitantes incluyen el cese de la alimentación de catalizador y la permisión de que la reacción se extinga, introducción de un veneno del catalizador en el reactor o ajuste de las condiciones del reactor para parar la polimerización, por ejemplo por disminución de la presión y/o temperatura del reactor por debajo de las condiciones necesarias para sostener la polimerización. Se prefiere detener la polimerización por introducción de un veneno del catalizador, o "desactivadores del catalizador".

55 Para los propósitos de esta memoria descriptiva de patente, los desactivadores de catalizador no incluyen aquella porción menor de venenos o contaminantes que puede estar contenida en las corrientes de alimentación de monómero o comonómero durante las operaciones de polimerización normales. Los desactivadores del catalizador incluyen venenos reversibles tales como, pero sin carácter limitante, monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), olefinas internas, dienos internos de 2-buteno, 2,4-hexadieno, alquenos y butadienos. Los desactivadores reversibles del catalizador inhiben inicialmente por regla general la actividad del catalizador y la polimerización durante cierto período de tiempo, pero no desactivan el catalizador de modo irreversible. Estos desactivadores reversibles del catalizador pueden utilizarse en cualquier combinación u orden de introducción en el proceso de esta invención. Los desactivadores del catalizador útiles en esta invención incluyen también desactivadores irreversibles del catalizador, los cuales desactivan irreversiblemente la capacidad de un catalizador para la polimerización de olefinas. Tales desactivadores irreversibles del catalizador incluyen, pero sin carácter limitante, por ejemplo oxígeno,

agua (H<sub>2</sub>O), alcoholes, glicoles, fenoles, éteres, compuestos de carbonilo tales como cetonas, aldehídos, ácidos carboxílicos, ésteres, ácidos grasos, alquinos tales como acetileno, aminas, nitrilos, compuestos nitrosos, piridina, pirroles, sulfuro de carbonilo (COS). Estos desactivadores irreversibles del catalizador pueden utilizarse en cualquier combinación u orden de introducción en el proceso de esta invención. Pueden utilizarse también mezclas de uno o más desactivadores reversibles del catalizador y desactivadores del catalizador irreversibles; sin embargo, una persona con experiencia ordinaria en la técnica reconocerá que algunos de estos desactivadores podrían reaccionar entre sí y por consiguiente se introducen preferiblemente por separado.

Haciendo de nuevo referencia a la Figura 1, después de terminar la primera reacción de polimerización, el contenido del reactor 75 se vacía por descarga continua o intermitente. El contenido del reactor incluye alimentación del monómero o comonómero sin reaccionar, catalizador sin reaccionar, productos polimerizados, el lecho del reactor, sub-productos de la reacción de polimerización y venenos del catalizador, en su caso. La manera de retirar los contenidos de la primera reacción de polimerización no es crítica; sin embargo, se requiere que el paso de retirada se conduzca para prevenir la introducción de contaminantes adicionales o sustanciales. De acuerdo con ello, se prefiere que el reactor 75 se mantenga como un sistema sustancialmente cerrado a lo largo de este paso de retirada. Como se utiliza en esta memoria, "contaminantes" significa aire, humedad u otros venenos del catalizador. Como se utiliza en esta memoria, "sistema sustancialmente cerrado" significa que el reactor no está expuesto a la atmósfera de tal manera que permita la entrada de contaminantes adicionales o sustanciales en el reactor.

En una realización preferida, el reactor se vacía convencionalmente por descargas normales de producto a través de la salida de descarga 30. Durante la polimerización, a medida que se forma producto, se realizan intermitentemente descargas de producto a fin de retirar producto polímero y mantener el volumen de producto en el reactor, como se ha expuesto previamente. Después que ha terminado la reacción de polimerización, este mismo sistema de descarga de producto puede utilizarse para vaciar sustancialmente el reactor de su contenido. Típicamente, estas descargas de producto convencionales pueden conducirse para retirar un exceso de aproximadamente 95% del contenido del reactor en volumen, preferiblemente más de 99%, más preferiblemente más de 99,5%. En otra realización, un gas inerte tal como nitrógeno puede alimentarse al reactor 75 para ayudar a la fluidización del lecho del reactor a fin de contribuir a la retirada del contenido del reactor.

Después que se ha retirado el contenido de la primera reacción de polimerización, se añade un lecho de siembra al reactor de fase gaseosa de una manera que previene la introducción de contaminantes en el reactor, es decir mientras se mantiene un sistema sustancialmente cerrado. El lecho de siembra propiamente dicho está sustancialmente exento de contaminantes después de la introducción en el reactor, por lo que no se requiere purga del reactor después de la introducción del lecho de siembra.

Por "sustancialmente exento de contaminantes" se entiende que el lecho de siembra contiene menos de 200 partes por millón en peso (ppmp) de contaminantes, más preferiblemente menos de 100 ppmp, y aún más preferiblemente 50 ppmp. Las cantidades de contaminantes iguales a o mayores que 200 ppmp se conocen en esta memoria como contaminación o contaminantes adicionales o sustanciales. Por introducción de un lecho de siembra sustancialmente exento de contaminantes en el reactor mientras se mantiene un sistema sustancialmente cerrado, la necesidad de purgar el reactor se evitará y el gas de fluidización (en operaciones de purificación de monómero convencionales) no comprenderá contaminante o veneno alguno que pueda afectar desfavorablemente a la operabilidad y/o la actividad del segundo catalizador de polimerización. Más específicamente, en las polimerizaciones catalizadas por catalizadores Ziegler-Natta convencionales, el gas de ciclo o de fluidización debería comprender menos de o igual a 20 ppmp de agua para operabilidad y actividad satisfactorias del catalizador y para las polimerizaciones catalizadas por catalizadores basados en cromo o catalizadores de metaloceno, el gas de ciclo o gas de fluidización debería comprender menos de o igual a 10 ppmp de agua, lo cual puede conseguirse por la presente invención.

Vistas de conjunto diagramáticas de varias realizaciones de obtención y transferencia de un lecho de siembra sustancialmente exento de contaminantes al reactor se muestran en las Figuras 2-4.

Haciendo ahora referencia a la Figura 2, en una realización, el producto polímero se descarga del reactor 75 durante las operaciones normales, y se transfiere a través de la línea 25 a la tolva de producto 200. El lecho de siembra se purga en la tolva de purga de producto 200 por un sistema de purga de gas inerte 165 para desactivar las especies químicas del catalizador y retirar las sustancias reaccionantes, tales como un sistema de purga de nitrógeno y/o de vapor. El producto se transfiere luego por la línea de transferencia 35 al contenedor del lecho de siembra 100, en donde el lecho de siembra 100 se guarda para uso subsiguiente durante una transición a un segundo catalizador de polimerización. Cuando es necesario, el lecho de siembra puede transferirse por la vía de la línea de transferencia 45 a una segunda tolva de purga de producto en donde el lecho de siembra se purga para proporcionar un lecho de siembra sustancialmente exento de contaminantes y se transfiere luego por la vía de la línea de transferencia 45 al reactor 75. Alternativamente, para pre-purgar el producto almacenado y formar un lecho de siembra sustancialmente exento de contaminantes, en lugar de purgar el producto almacenado utilizando la tolva de purga de producto, el

producto almacenado puede purgarse suficientemente durante la transferencia directa al reactor 75 (utilizando, por ejemplo, una transferencia como la línea de transferencia 45 en la Figura 3) por utilización de un gas inerte seco (v.g. nitrógeno seco) como el medio de transferencia o transporte o, como otra alternativa, utilizando la tolva de purga de producto 200 en donde, en cualquier caso, la tolva de purga de producto se salva en derivación mediante líneas apropiadas.

Haciendo referencia a la Figura 3, en una realización, el producto polímero se descarga del reactor 75 durante las operaciones normales y se transfiere directamente a través de la línea 25 al recipiente del lecho de siembra 100. Se utiliza un sistema de purga de gas inerte, tal como un sistema de purga de nitrógeno y agua, para eliminar las sustancias reaccionantes del lecho de siembra y desactivar las especies químicas del catalizador. El lecho de siembra puede guardarse en el recipiente 100 bajo una capa protectora de gas inerte proporcionada por un sistema de gas inerte 65. En caso necesario, el lecho de siembra puede transferirse al reactor 75 por la vía de la línea de transferencia 45.

Haciendo ahora referencia a la Figura 4, en otra realización, el producto polímero se descarga del reactor 75 durante las operaciones normales y se transfiere a través de la línea de transferencia 25 a una unidad de agotamiento y purga equipada con una válvula de purga, en donde las sustancias reaccionantes se desprenden y/o se eliminan del producto por purga, y en donde o bien en la unidad de desprendimiento y purga o, después de transferencia por la vía de una línea de transferencia, preferiblemente a una unidad de desactivación equipada con una purga, las especies químicas del catalizador contenidas con las partículas del producto se desactivan sin introducir contaminantes sustanciales en el producto tal como, por ejemplo, por inyección de una combinación de vapor y nitrógeno seco procedente de un sistema de desactivación 175 en una cantidad suficiente para desactivar cualquier especie química del catalizador pero no en una cantidad excesiva de tal modo que la humedad u otro desactivador adecuado esté disponible para actuar como un desactivador del catalizador o contaminante en una polimerización subsiguiente. Después de ello, el material del lecho de siembra sustancialmente exento de contaminantes se transfiere por la vía de una línea de transferencia a un recipiente de almacenamiento 100 en donde se proporciona una atmósfera o manta protectora de gas inerte por medio de un sistema de gas inerte 65 para mantener el lecho de siembra sustancialmente exento de contaminantes. El lecho de siembra está listo para introducción subsiguiente en el reactor a través de la línea de transferencia 45, sin necesidad de purga antes o después de la introducción en el reactor 75. La transferencia debería conducirse para prevenir la introducción de contaminantes adicionales o sustanciales en el lecho de siembra y el reactor 65. Preferiblemente, la transferencia (que puede tener lugar en fase diluida o en fase densa) se realiza utilizando un gas inerte seco tal como nitrógeno.

Por el término "agotamiento y purga" se entiende que las sustancias reaccionantes se retiran o se separan completa o sustancialmente del producto polímero y se dejan escapar a la unidad de agotamiento y purga como resultado de una caída de presión (es decir, que existe una presión suficientemente reducida para separar gases y cualesquiera líquidos de las partículas sólidas de polímero) en la unidad de agotamiento y purga, unidad que incluye la aplicación de un vacío. Por eliminación o separación completa o sustancial de las sustancias reaccionantes del producto polímero se entiende que el límite inferior de explosividad (LEL) está comprendido en el intervalo de 0-5% en la unidad de agotamiento y purga. La caída de presión o el vacío pueden realizarse por cualquier medio adecuado conocido en la técnica, con inclusión del empleo de valores de extrusión y bombas de vacío.

El recipiente de almacenamiento 100 es preferiblemente una tolva de almacenamiento vertical susceptible de cierre hermético de tal modo que se haga estanca al aire, aunque puede utilizarse cualquier recipiente apropiado, tal como vagones tolva, bolsas semi-granel, y bidones. El lecho de siembra puede almacenarse en el recipiente de almacenamiento 100 bajo una atmósfera de gas inerte 55 para mantener el lecho de siembra 10 sustancialmente exento de contaminantes para introducción en el reactor 75.

Haciendo de nuevo referencia a la Figura 1, en una realización preferida, para introducir un lecho de siembra sustancialmente exento de contaminantes en el reactor, se utiliza una línea de transporte del lecho de siembra 45 para transferir el lecho de siembra desde el recipiente 100 al reactor 75. La línea de transporte del lecho de siembra 45 puede estar unida permanentemente al reactor 75, o puede ser desmontable, por ejemplo por la vía de un carrete de conexión de tubo. La conexión de la línea de transporte 45 y el reactor 75 se hace en un punto de llenado del lecho de siembra 15.

La línea de transporte del lecho de siembra 45 está unida al reactor 75 durante la polimerización. La línea de transporte del lecho de siembra 45 debe purgarse continuamente a fin de prevenir que los polímeros o sustancias reaccionantes se depositen en la línea de transporte 45, o la línea de transporte 45 debería purgarse antes de introducir el lecho de siembra sustancialmente exento de contaminantes en el reactor para eliminar cualesquiera polímeros o sustancias reaccionantes depositados previamente en la línea de transporte 45, y/o, pueden utilizarse toberas salientes para minimizar o prevenir la deposición de cantidades excesivas de producto en las líneas de transporte. Haciendo referencia a la Figura 5, una corriente secundaria 20 de gas circulante del reactor se introduce

- continuamente en la línea de transporte 45 cerca del reactor y se recircula de nuevo al reactor 75 a fin de evitar que se depositen partículas de catalizador/polímero en crecimiento activo en la línea de transporte 45. Pueden utilizarse otras corrientes de purga; sin embargo, es más favorable utilizar una corriente de purga cuya composición no impacte negativamente en la reacción de polimerización. Asimismo, es preferible mantener la línea de transporte del lecho de siembra 45 conectada al reactor 75 a fin de contribuir a minimizar las operaciones y el esfuerzo de mantenimiento para rellenar el reactor 75. Una válvula 80, tal como una válvula de abertura total, puede estar posicionada cerca del extremo del reactor de la línea de transporte del lecho de siembra 45 a fin de conseguir el aislamiento del reactor 75 respecto al recipiente 100 durante la operación normal del reactor.
- 5
- 10 En lugar de estar unida permanentemente al reactor 75, la línea de transporte del lecho de siembra 45 puede desprenderse también del reactor 75 cuando la línea no está siendo utilizada para transferir el lecho de siembra. Haciendo referencia a Fig. 6 en esta realización, puede estar dispuesta una válvula de purga 85 en la línea de transporte del lecho de siembra 45 cerca de la entrada de la válvula 80, con un carrete de conexión de tubo 90 que conecta la válvula 80 y la válvula de purga 85. El carrete de conexión de tubo 90 puede retirarse después del cierre de la válvula 80 y la válvula de purga 85. Antes de transferir el lecho de siembra, el carrete de conexión 90 puede fijarse, y la línea de transporte del lecho de siembra 45 y el carrete de conexión purgarse (con la válvula 80 cerrada) con un gas inerte, tal como nitrógeno procedente de la fuente 70, a fin de asegurar que no se introduce contaminante alguno en el reactor 75 durante la transferencia del lecho de siembra.
- 15
- 20 Aunque en la Figura 1, el punto de llenado del lecho de siembra 15 se ilustra como estando localizado en la porción cilíndrica del reactor 75, no debe entenderse que esto limita el alcance de la invención como tal. El posicionamiento del punto de llenado del lecho de siembra 15 en relación con el reactor 75 puede ser seleccionado por una persona con experiencia ordinaria en la técnica. Por ejemplo, el punto de llenado del lecho de siembra 15 puede estar localizado también convenientemente, entre otros lugares, cerca del domo del reactor 75, por ejemplo en el punto de llenado 130 o en una línea de transferencia existente.
- 25
- El suministro del lecho de siembra 10 al reactor 75 puede realizarse por cualquier método común, con la condición de que el lecho de siembra 10 se suministre al reactor 75 a una presión final que excede de la presión que se mantiene en el reactor durante este paso de llenado o introducción. Por ejemplo, el lecho de siembra puede transferirse al reactor por succión, aspiración o por soplado del lecho de siembra en el reactor a presión por medio de un gas inerte. La presión cero en el reactor durante el llenado con el lecho de siembra 10 es posible; sin embargo, se prefiere una presión ligeramente positiva en el reactor 75 a fin de evitar la posible entrada de aire y/o humedad. A este respecto, el reactor puede abrirse a la atmósfera con tal que el reactor se mantenga a una presión suficiente para prevenir la intrusión de contaminantes, es decir, que el sistema está todavía sustancialmente cerrado.
- 30
- 35 El gas inerte en fase densa puede utilizarse como un portador para transferir el lecho de siembra 10 del recipiente 100 al reactor 75, a través de la línea de transporte 45. Haciendo nuevamente referencia a la Figura 1, puede utilizarse un equipo de transferencia comúnmente conocido 110 tal como un sistema de tanque de soplado o un alimentador rotativo que se evalúa por el diferencial de presión requerido. Puede utilizarse también el suministro de gas inerte en fase diluida con tal que el mismo suministre el lecho de siembra 10 al reactor 75 a presiones que exceden de la presión del reactor durante el llenado. El equipo de transferencia 110 tal como un sistema de suministro basado en alimentador rotativo estándar puede utilizarse también para el sistema de fase diluida. Otras opciones incluyen la utilización de un sistema de suministro de flujo por gravedad para tasas de descarga altas desde el recipiente de almacenamiento, posicionado encima de la abertura de llenado del reactor en fase gaseosa.
- 40
- 45 En cada uno de estos sistemas, el reactor 75 puede estar equipado con una válvula de purga 50 a la antorcha a fin de acomodar la adición del lecho de siembra a presión.
- La tasa de transferencia del lecho de siembra 10 al reactor 75 puede seleccionarse basándose en el tiempo de llenado deseado del reactor. El requerimiento de flujo volumétrico de gas inerte para la transferencia puede ajustarse a fin de mantener la ratio gas/sólidos apropiada. Una ratio másica sólidos/gas preferida está comprendida en el intervalo de 1-10:1 para la fase diluida y mayor que 25:1 para la fase densa. La velocidad del gas inerte en el punto de captación del lecho de siembra para la fase de gas diluido estaría comprendida normalmente en el intervalo de 20-40 metros/segundo (m/s) y, más típicamente, en el intervalo de 25-30 m/s.
- 50
- 55 El sistema de alimentación para la reacción de polimerización subsiguiente, v.g. monómero (o comonómero) e hidrógeno, se introduce en el reactor después de la introducción del lecho de siembra. Las concentraciones de monómero, comonómero e hidrógeno son seleccionadas por una persona con experiencia ordinaria en la técnica basándose en el segundo sistema catalizador a introducir en el reactor. Después que se obtienen las condiciones de proceso deseadas en el reactor y se fluidiza el lecho de siembra, el segundo catalizador puede introducirse para comenzar la segunda reacción de polimerización.
- 60



5 Debería reconocerse que esta invención contempla también el uso de uno o más recipientes de almacenamiento adicionales, conteniendo cada recipiente un lecho de siembra sustancialmente exento de contaminantes, como se ha descrito arriba, para suministro al reactor 75 durante la transición entre catalizadores incompatibles como se ha descrito anteriormente. Con preferencia, los recipientes de almacenamiento se proporcionan con polímero de lecho de siembra almacenado en ellos para cada producto polímero que el fabricante de polímeros vaya a producir en sus operaciones de polimerización.

10 Un aspecto importante de esta invención es proporcionar una transición "continua" o "volante" desde un catalizador a un segundo catalizador en un sistema de polimerización en fase gaseosa, en tanto que se minimiza la cantidad del segundo producto de baja calidad producido por el segundo catalizador. Preferiblemente, el tiempo de parada del reactor, es decir el tiempo entre la retirada del primer catalizador y la introducción del segundo catalizador, es menor que 48 horas, más preferiblemente menor que 24 horas.

## REIVINDICACIONES

1. Un proceso en un reactor de fase gaseosa (75) para realizar una transición desde una primera reacción de polimerización que utiliza un primer sistema de catalizador para producir un primer producto de polimerización a una segunda reacción de polimerización que utiliza un segundo sistema de catalizador para producir un segundo producto de polimerización en donde el segundo sistema de catalizador de polimerización es incompatible con el primer sistema de catalizador de polimerización, que comprende:
- (a) después de la primera reacción de polimerización, conducir reacciones de polimerización múltiples en el reactor de fase gaseosa utilizando sistemas catalíticos de polimerización múltiples, condiciones múltiples del reactor y/o corrientes de alimentación múltiples para formar productos de polimerización múltiples;
  - (b) formar un lecho de siembra, que contiene menos de 200 partes por millón en peso de aire, humedad u otros venenos del catalizador, de cada reacción de polimerización por retirada de una porción del producto de polimerización de cada reacción de polimerización y agotamiento o purga de las sustancias reaccionantes y aire, humedad y otros venenos del catalizador de cada producto de polimerización;
  - (c) desactivar las especies químicas del catalizador arrastradas o contenidas en cada producto de polimerización sin poner en contacto el producto de polimerización con un exceso de desactivador;
  - (d) opcionalmente, después del paso de desactivación, agotar o purgar las sustancias reaccionantes y el aire, humedad u otros medios del catalizador de cada producto de polimerización;
  - (e) almacenar cada lecho de siembra que contiene menos de 200 partes por millón en peso de aire, humedad u otros venenos del catalizador por separado en un recipiente de almacenamiento en atmósfera de gas inerte seco a fin de mantener cada lecho de siembra de modo que tenga menos de 200 partes por millón en peso de aire, humedad u otros venenos del catalizador;
  - (f) detener cada reacción de polimerización múltiple;
  - (g) retirar los contenidos de cada reacción de polimerización múltiple del reactor en fase gaseosa mientras se previene la introducción de cantidades adicionales o sustanciales de aire, humedad u otros venenos del catalizador;
  - (h) seleccionar un lecho de siembra almacenado que contiene menos de 200 partes por millón en peso de aire, humedad u otros venenos del catalizador que es compatible con la segunda reacción de polimerización en lo que respecta al producto de polimerización o el sistema catalizador de polimerización;
  - (i) introducir el lecho de siembra seleccionado en el reactor de fase gaseosa mientras se previene la introducción de cantidades adicionales o sustanciales de aire, humedad u otros venenos del catalizador en el lecho de siembra y el reactor;
  - (j) introducir un segundo sistema de alimentación en el reactor de fase gaseosa;
  - (k) introducir un segundo sistema de catalizador en el reactor de fase gaseosa; y
  - (l) conducir la segunda reacción de polimerización;
- en donde el término sistema de catalizadores incompatible designa aquéllos que satisfacen uno o más de los criterios siguientes:
- (1) aquellos catalizadores que en presencia uno de otro reducen la actividad de al menos uno de los catalizadores en más de 50%;
  - (2) aquellos catalizadores tales que en las mismas condiciones de reacción uno de los catalizadores produce polímeros que tienen un peso molecular más de dos veces mayor que cualquier otro catalizador en el sistema;
  - (3) aquellos catalizadores que difieren en la ratio de frecuencia o reactividad de incorporación de comonomeros en las mismas condiciones en más de 30%; y
- en donde el reactor se mantiene como un sistema sustancialmente cerrado durante la introducción de dicho lecho de siembra seleccionado; y en donde una corriente secundaria (20) de gas circulante del reactor se introduce continuamente en una línea de transporte (45) cerca del reactor y se recircula al reactor (75) para evitar que las partículas de catalizador/polímero en crecimiento activo se depositen en la línea de transporte (45).
2. El proceso de la reivindicación 1, en donde cada múltiplo o el primer sistema catalizador de polimerización comprende un sistema catalizador Ziegler-Natta y el segundo sistema catalizador de polimerización comprende un componente catalizador de metaloceno.
3. El proceso de la reivindicación 1, en donde el paso de retirar el contenido de cada múltiplo o el primer sistema de polimerización comprende retirar más del 95% en volumen del contenido del reactor a través de una salida de descarga.
4. El proceso de la reivindicación 1, en donde el paso de parar cada múltiplo o la primera reacción de polimerización comprende añadir un desactivador del catalizador a la reacción de polimerización.

5. El proceso de la reivindicación 1, en donde cada lecho de siembra comprende menos de 100 partes por millón de aire, humedad u otros venenos del catalizador.
- 5 6. El proceso de la reivindicación 1, en donde el agotamiento o la purga de las sustancias reaccionantes y la desactivación de las especies químicas del catalizador se realizan en unidades de proceso o equipo separados.
7. El proceso de la reivindicación 1, en donde el reactor se mantiene como un sistema sustancialmente cerrado por la ausencia de apertura del reactor a la atmósfera o por proporcionar suficiente presión en el reactor a fin de prevenir la entrada de aire, humedad u otros venenos del catalizador durante la introducción de dicho lecho de siembra seleccionado.
- 10 8. El proceso de la reivindicación 1, en donde el reactor se mantiene como un sistema sustancialmente cerrado durante la retirada del producto de cada múltiplo o la primera reacción de polimerización y durante la introducción de dicho lecho de siembra seleccionado por la ausencia de apertura del reactor a la atmósfera.
- 15 9. El proceso de la reivindicación 1, en donde el reactor se mantiene como un sistema sustancialmente cerrado durante la retirada del producto de cada múltiplo o la primera reacción de polimerización y durante la introducción de dicho lecho de siembra seleccionado por proporcionar presión suficiente en el reactor para prevenir la entrada de contaminantes procedentes de la atmósfera.
- 20 10. El proceso de la reivindicación 1, en donde los pasos (a) a (e) se realizan continuamente, sin interrupción hasta que se almacenan cantidades suficientes de cada lecho de siembra para la segunda polimerización.
11. El proceso de la reivindicación 1, en donde el paso (d) se realiza después del paso (c), o los pasos (b) y (c) se realizan simultáneamente y el paso (d) no se realiza.
- 25 12. El proceso de la reivindicación 1, en donde la segunda polimerización comprende el primer catalizador de polimerización.
- 30 13. El proceso de la reivindicación 1, en donde la segunda polimerización comprende el primer producto de polimerización.

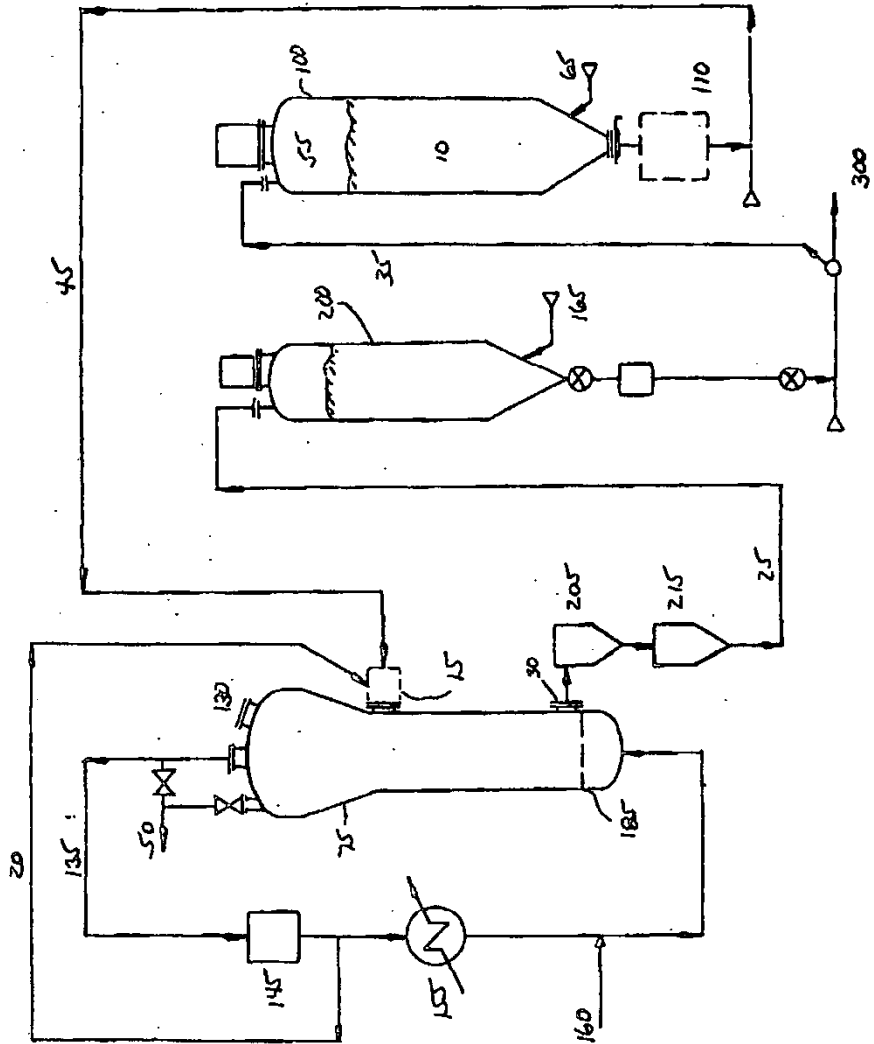


FIGURA 1

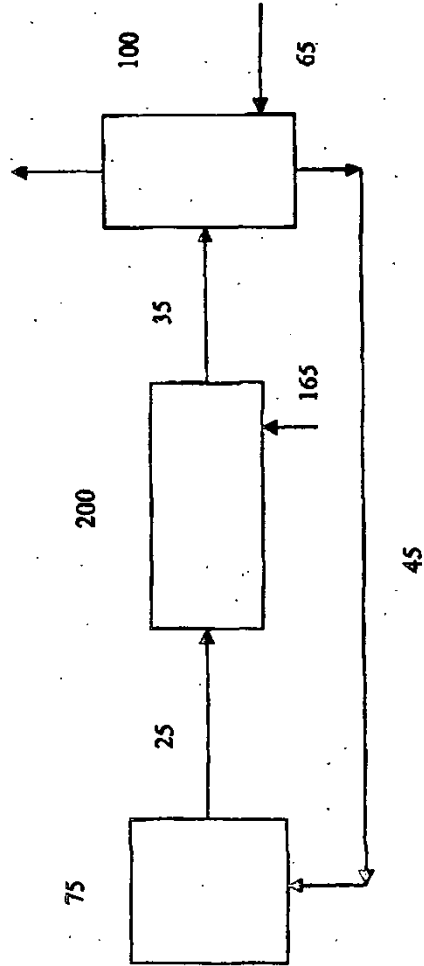


FIGURA 2

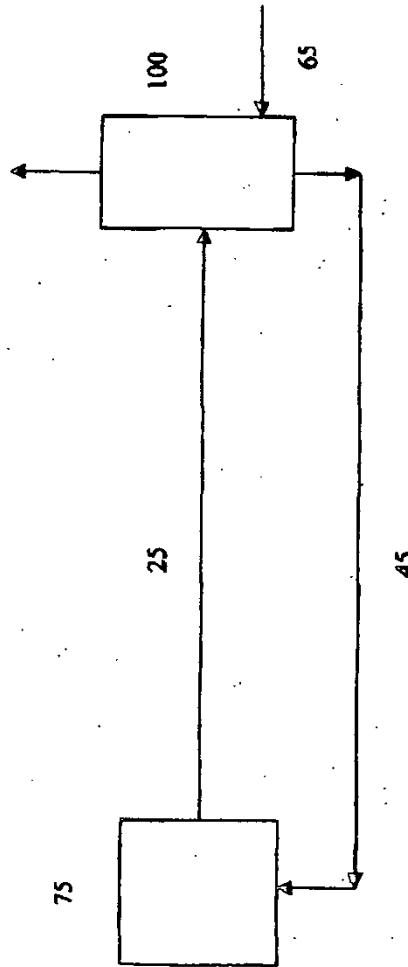


FIGURA 3

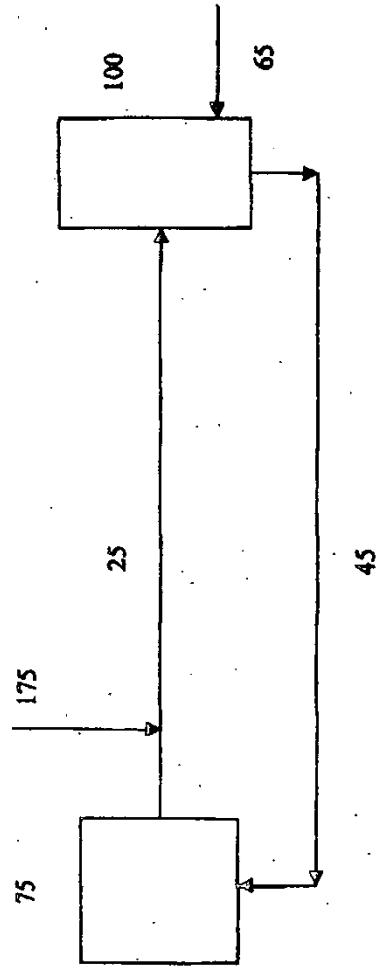


FIGURA 4

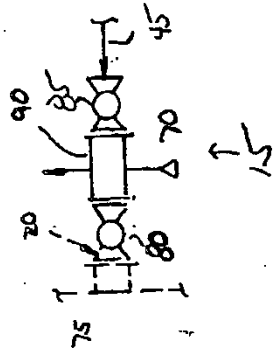


FIGURA 6

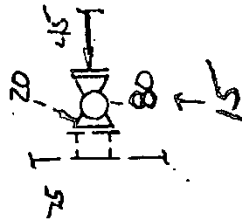


FIGURA 5