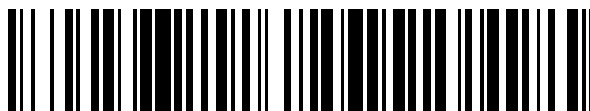


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 464 130**

51 Int. Cl.:

C08F 2/42 (2006.01)

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 10795345 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.03.2014** **EP 2513156**

54 Título: **Procedimiento de sustitución de catalizadores incompatibles de polimerización de etileno**

30 Prioridad:

18.12.2009 EP 09179870

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
30.05.2014

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 2 464 130 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 sustitución de catalizadores incompatibles de polimerización de etileno

Campo de la invención

5 La presente invención versa acerca de un procedimiento de sustitución de un catalizador de polimerización de etileno con otro catalizador de polimerización de etileno, mediante el cual el segundo catalizador es incompatible con el primer catalizador. La presente invención puede ser utilizada de forma ventajosa en la fabricación de productos químicos, específicamente en la producción de polietileno.

Antecedentes de la invención

10 El polietileno (PE) se sintetiza al polimerizar monómeros de etileno ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$). Debido a que son baratos, seguros, estables en la mayoría de entornos y sencillos de ser procesados los polímeros de polietileno son útiles en muchas aplicaciones. Según las propiedades se puede clasificar el polietileno en varios tipos, tales como, sin limitación, LDPE (polietileno de baja densidad), LLDPE (polietileno de baja densidad lineal) y el HDPE (polietileno de alta densidad). Cada tipo de polietileno tiene distintas propiedades y características.

15 Las polimerizaciones de etileno se llevan a cabo frecuentemente en un reactor de bucle utilizando monómero de etileno, diluyente líquido y catalizador, opcionalmente uno o más comonómeros e hidrógeno. Normalmente, se lleva a cabo la polimerización en un reactor de bucle en condiciones de suspensión espesa, con el polímero producido normalmente en forma de partículas sólidas que están suspendidas en el diluyente. Se hace circular continuamente la suspensión espesa en el reactor con una bomba para mantener una suspensión eficaz de las partículas sólidas poliméricas en el diluyente líquido. Se descarga suspensión espesa polimérica del reactor de bucle por medio de patas de sedimentación, que operan en un principio de lotes para recuperar la suspensión espesa. La sedimentación en las patas se utiliza para aumentar la concentración de sólidos de la suspensión espesa recuperada finalmente como un producto de suspensión espesa. El producto de suspensión espesa es descargada adicionalmente a través de líneas de evaporación instantánea calentadas hasta un depósito de evaporación instantánea, en el que se evaporan instantáneamente y se reciclan la mayor parte del diluyente y de los monómeros que no han entrado en reacción.

25 De forma alternativa, se puede suministrar el producto de suspensión espesa a un segundo reactor de bucle conectado en serie con el primer reactor de bucle en el que se puede producir una segunda fracción polimérica. Normalmente, cuando se emplean dos reactores en serie de esta forma, el producto polimérico resultante es un producto polimérico bimodal, que comprende una primera fracción polimérica producida en el primer reactor y una segunda fracción polimérica producida en el segundo reactor y tiene una distribución bimodal del peso molecular.

30 Después de que se recoge el producto polimérico del reactor y se eliminan los residuos de hidrocarburos, se seca el producto polimérico, se pueden añadir aditivos y finalmente se puede extrudir y granular el polímero.

35 Durante el procedimiento de extrusión se mezclan íntimamente ingredientes, incluyendo el producto polimérico, aditivos opcionales, etc. para obtener un compuesto tan homogéneo como sea posible. Normalmente, este mezclado se lleva a cabo en un extrusor en el que se mezclan entre sí los ingredientes y se funden el producto polimérico y opcionalmente algunos de los aditivos, de forma que pueda producirse un mezclado íntimo. Entonces, se extruye el la masa fundida formando una varilla, se enfría y se granula, por ejemplo, para formar microgránulos. De esta forma se puede utilizar entonces el compuesto resultante para la fabricación de distintos objetos.

40 La polimerización de etileno implica la polimerización de un monómero de etileno en el reactor en presencia de un catalizador de polimerización y, opcionalmente, si se requiere, dependiendo del catalizador utilizado, un agente activante. Los catalizadores adecuados para la preparación de polietileno comprenden catalizadores de cromo, catalizadores de Ziegler-Natta y catalizadores de metalloceno. Normalmente, se utiliza el catalizador en forma de material particulado. Se produce el polietileno como una resina/polvo con una partícula catalizadora dura en el núcleo de cada grano del polvo.

45 Se han dado a conocer varios sistemas que implican la preparación y el suministro de suspensión espesa catalizadora a una reacción de polimerización. En general, para preparar una suspensión espesa catalizadora, se reparte en un recipiente de mezcla de catalizador una mezcla de catalizador de particulado sólido seco y diluyente y son mezclados completamente. Entonces, normalmente se transfiere tal suspensión espesa catalizadora a un reactor de polimerización para un contacto con los reactivos monoméricos, en general en condiciones de presión elevada.

50 En la técnica se conoce que para la producción de polímeros de etileno que tengan propiedades adecuadas es importante pasar de forma adecuada entre campañas de producción utilizando distintos catalizadores de polimerización. Un cambio inadecuado de un primer catalizador a un segundo catalizador puede tener como resultado perturbaciones de un régimen de estado estable del reactor de polimerización, periodos prolongados de transición, una producción de material de transición inapropiado para un uso adicional, por ejemplo en una

aplicación. Esta transición es especialmente delicada y lleva mucho tiempo si los catalizadores implicados son incompatibles.

El documento WO 97/32905 da a conocer un procedimiento para realizar una transición entre dos catalizadores distintos en polimerizaciones de olefina, un primer catalizador y un segundo catalizador, que comprende las etapas de interrumpir el suministro del primer catalizador al reactor de polimerización, y luego introducir el segundo catalizador en el reactor, caracterizado porque la transición se lleva a cabo entre un catalizador a base de cromo y un catalizador de metaloceno.

En vista de lo que antecede, sigue existiendo la necesidad en la técnica para optimizar la alimentación secuencial de al menos dos catalizadores incompatibles de polimerización de etileno a un reactor de polimerización de etileno. La presente invención tiene como objetivo proporcionar un procedimiento que permita que se pueda mejorar adicionalmente un procesamiento de transición que implica catalizadores incompatibles.

Sumario de la invención

La presente invención versa acerca de un procedimiento para optimizar la alimentación secuencial de al menos dos catalizadores incompatibles de polimerización de etileno a un reactor de polimerización de etileno, según proporciona la reivindicación 1.

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

- transferir a un recipiente de mezcla un primer catalizador de polimerización de etileno y un primer diluyente, proporcionando, de ese modo, una primera suspensión espesa catalizadora,
- transferir dicha primera suspensión espesa catalizadora de dicho recipiente de mezcla a un reactor de bucle de polimerización de etileno con una concentración adecuada para polimerizar etileno,
- aumentar la relación de dicho diluyente con respecto a dicho primer catalizador de polimerización de etileno en dicha primera suspensión espesa catalizadora,
- detener el suministro de dicha primera suspensión espesa catalizadora a dicho recipiente de mezcla,
- detener el suministro de dicha primera suspensión espesa catalizadora a dicho reactor de bucle de polimerización de etileno,
- detener el suministro de etileno a dicho reactor de bucle de polimerización de etileno (preferentemente de forma simultánea con la detención del suministro del primer catalizador a dicho recipiente de mezcla),
- retirar dicha primera suspensión espesa catalizadora de dicho reactor de bucle de polimerización de etileno,
- vaciar dicho recipiente de mezcla,
- aclarar opcionalmente dicho recipiente de mezcla con diluyente nuevo,
- transferir a dicho recipiente de mezcla un segundo catalizador de polimerización de etileno y un segundo diluyente, proporcionando, de ese modo, una segunda suspensión espesa catalizadora,
- reducir la relación de dicho segundo diluyente con respecto a dicho segundo catalizador de polimerización de etileno en dicho recipiente de mezcla para obtener una concentración de dicho segundo catalizador de polimerización de etileno en dicho segundo diluyente adecuado para polimerizar etileno,
- transferir dicha segunda suspensión espesa catalizadora de polimerización de etileno desde dicho recipiente de mezcla hasta dicho reactor de polimerización de etileno,
- restablecer el suministro de etileno a dicho reactor de bucle de polimerización de etileno,
- reanudar la polimerización de etileno en dicho reactor de bucle de polimerización de etileno.

El procedimiento 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 distintas propiedades y características obtenidas utilizando otro sistema catalizador pueden ser producidos en el mismo equipo.

En un segundo aspecto, la invención permite utilizar una instalación de reactor de polimerización de etileno de un procedimiento según la invención para el uso secuencial de al menos dos catalizadores de polimerización de etileno.

La presente invención reduce las complicaciones encontradas normalmente cuando se utilizan catalizadores de distintos tipos y/o catalizadores incompatibles. Por ejemplo, para cambiar de un catalizador tradicional a base de cromo a un catalizador de metaloceno, o viceversa, normalmente se requiere un periodo prolongado de transición. Además, el polietileno producido durante este periodo de transición cambiará continuamente en cuanto a propiedades. Si la transición de un sistema catalizador a otro requiere cambios sustanciales en condiciones del reactor, son probables los riesgos de encontrar problemas de producción y de producir polímeros que tengan propiedades extremas.

La optimización del suministro de catalizador a un reactor de polimerización de etileno permite que se mantenga a un mínimo el tiempo de transición. Esto es ventajoso para reducir la cantidad de producto de transición producido. Dado que el producto de transición es material de desecho, es de interés económico mantenerlo a un mínimo, incluso evitarlo.

Estos y otros aspectos y realizaciones de la invención son explicados adicionalmente en las siguientes secciones y en las reivindicaciones, al igual que ilustrados por los ejemplos no limitantes.

Breve descripción de las figuras

- 5 La **Figura 1** ilustra de forma esquemática una realización de un sistema de preparación de suspensión espesa catalizadora adecuado para preparar suspensiones espesas catalizadoras que comprenden catalizadores incompatibles y suministrar secuencialmente estas suspensiones espesas catalizadoras a un reactor de polimerización de etileno.

Descripción detallada de la invención

- 10 Antes de que se describa el presente procedimiento utilizado en la invención, se debe comprender que la presente invención no está limitada a los procedimientos, componentes o dispositivos particulares descritos, dado que los procedimientos, los componentes y los dispositivos pueden variar, por supuesto. También se debe comprender que no se pretende que la terminología utilizada en el presente documento sea limitante, dado que el alcance de la presente invención solo estará limitado por las reivindicaciones adjuntas.

- 15 A no ser que se defina de otra manera, todos los términos utilizados para divulgar la invención, incluyendo los términos técnicos y científicos, tienen el significado normalmente entendido por una persona con un nivel normal de dominio de la técnica a la que pertenece la presente invención. A modo de orientación adicional, se incluyen definiciones para los términos utilizados en la descripción para apreciar mejor la enseñanza de la presente invención.

- 20 Según se utiliza en el presente documento, “**alimentación secuencial**” se refiere a una secuencia de alimentación de catalizadores, mediante la cual se suministra un segundo catalizador a un reactor de polimerización de etileno después de un primer catalizador. Dado que el segundo catalizador es incompatible con el primer catalizador utilizado en el reactor de polimerización, se elimina en primer lugar la reacción de polimerización de etileno y se purga el reactor, antes de reanudar la reacción de nuevo incluyendo la alimentación del segundo catalizador al reactor de polimerización de etileno.

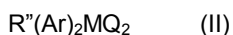
- 25 Según se utiliza en el presente documento, “**catalizador**” se refiere a una sustancia que provoca un cambio en la tasa de una reacción de polimerización sin que sea consumido él mismo en la reacción. En la presente invención es especialmente aplicable a catalizadores adecuados para la polimerización de etileno formando polietileno. Estos catalizadores serán denominados “**catalizadores de polimerización de etileno**”.

- 30 Con la expresión “**catalizadores incompatibles**” se quiere significar catalizadores que tienen distintos rendimientos como reguladores del peso molecular, tales como hidrógeno y comonómeros. El uso de catalizadores incompatibles en una reacción de polimerización de etileno no ajustada a un cambio en el catalizador tiene como resultado una distinta incorporación de comonómeros. Sus relaciones de reactividad puede diferir en más de un 30%. Se pueden producir polímeros que difieren en peso molecular en un factor de al menos dos. Estas diferencias tendrían como resultado una mezcla de polietilenos que son incompatibles. La mezcla de dos calidades poliméricas incompatibles
35 realizadas con catalizadores incompatibles bajo las mismas condiciones de reacción generará geles.

- Ejemplos de pares de catalizadores incompatibles son los catalizadores de metaloceno con catalizadores de cromo y los catalizadores de metaloceno con catalizadores de Ziegler-Natta. Un ejemplo de catalizadores incompatibles de tipo metaloceno es el $\text{Et}(\text{THf})_2\text{ZrCl}_2$ (dimetilmetileno [1-(4-terc-butil-2-metil-ciclopentadienil)] (3,6-diterc-butil-fluoren-9-il) dicloruro de circonio). Otro ejemplo es el $\text{Et}(\text{THf})_2\text{ZrCl}_2$ (dimetilsilileno bis(2-metil-4-fenil-inden-1-il) dicloruro de circonio).
40

- En el presente documento se utiliza la expresión “**catalizador de metaloceno**” 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, circonio, hafnio y tienen una estructura coordinada con un compuesto metálico y ligandos compuestos por uno o dos grupos de ciclopentadienilo, indenilo, fluorenilo o sus derivados. El uso de catalizadores de metaloceno en la polimerización de olefinas tiene diversas ventajas. Los catalizadores de metaloceno tienen actividades elevadas y son capaces de preparar polímeros con propiedades físicas mejoradas en comparación con los polímeros preparados utilizando catalizadores de Ziegler-Natta. La clave de los metalocenos es la estructura del complejo. Se pueden variar la estructura y la geometría del metaloceno para adaptarlo a la necesidad específica del productor dependiendo del polímero deseado. Los metalocenos comprenden un único emplazamiento metálico, que permite un mayor control de la ramificación y de la distribución del peso molecular del polímero. Se insertan monómeros entre el metal y la cadena polimérica creciente.

En una realización preferente, el catalizador de metaloceno tiene una fórmula general (I) o (II): $(\text{Ar})_2\text{MQ}_2$ (I); o



en la que los metallocenos según la fórmula (I) son metallocenos no puenteados y los metallocenos según la fórmula (II) son metallocenos puenteados;

en la que dicho metalloceno según la fórmula (I) o (II) tiene dos Ar unidos a M que pueden ser iguales o distintos entre sí;

- 5 en la que Ar es un anillo, grupo o resto aromáticos y en la que cada Ar está seleccionado independientemente del grupo que consiste en ciclopentadienilo (Cp), indenilo (IND), tetrahidroindenilo (THI) o fluorenilo, en la que cada uno de dichos grupos puede ser sustituido, opcionalmente, con uno o más sustituyentes, cada uno seleccionado independientemente del grupo que consiste en halógeno, un hidrosililo, un grupo SiR_3 en el que R es un hidrocarbilo que tiene desde 1 hasta 20 átomos de carbono, y un hidrocarbilo que tiene desde 1 hasta 20 átomos de carbono, y en la que dicho hidrocarbilo contiene, opcionalmente, uno o más átomos seleccionados del grupo que comprende B, Si, S, O, F, Cl y P;

en la que M es un metal de transición seleccionado del grupo que consiste en titanio, circonio, hafnio y vanadio; y preferentemente es circonio;

- 15 en la que cada Q está seleccionado independientemente del grupo que consiste en halógeno; un hidrocarbóxido que tiene desde 1 hasta 20 átomos de carbono; y un hidrocarbilo que tiene desde 1 hasta 20 átomos de carbono y en la que dicho hidrocarbilo contiene, opcionalmente, uno o más átomos seleccionados del grupo que comprende B, Si, S, O, F, Cl y P; y

- 20 en la que R" es un grupo o resto divalente que puentea los dos grupos Ar y está seleccionado del grupo que consiste en un alquileo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, germanio, silicio, siloxano, una alquifosfina y una amina, y en la que dicho R" es sustituido opcionalmente con uno o más sustituyentes seleccionados independientemente cada uno del grupo que consiste en halógeno, un hidrosililo, un grupo SiR_3 en el que R es un hidrocarbilo que tiene desde 1 hasta 20 átomos de carbono y un hidrocarbilo que tiene desde 1 hasta 20 átomos de carbono y en la que dicho hidrocarbilo contiene, opcionalmente, uno o más átomos seleccionados del grupo que comprende B, Si, S, O, F, Cl y P.

- 25 Según se utiliza en el presente documento, se pretende que la expresión "hidrocarbilo que tiene desde 1 hasta 20 átomos de carbono" haga referencia a un resto seleccionado del grupo que comprende un alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$; un cicloalquilo $\text{C}_3\text{-C}_{20}$; un arilo $\text{C}_6\text{-C}_{20}$; un alquilarilo $\text{C}_7\text{-C}_{20}$ y un arilalquilo $\text{C}_7\text{-C}_{20}$ lineales o ramificados o cualquier combinación de los mismos. Son grupos ejemplares de hidrocarbilo el metilo, etilo, propilo, butilo (Bu), amilo, isoamilo, hexilo, isobutilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, cetilo, 2-etilhexilo y fenilo. Los átomos halógenos ejemplares de incluyen cloro, bromo, flúor y yodo y de estos átomos halógenos, son preferentes el flúor y el cloro. Los grupos ejemplares hidrocarbóxidos son metoxi, etoxi, propoxi, butoxi y amiloxi. Son ejemplares de los grupos alquileo el metilideno, etilideno y propilideno.

- 35 Los ejemplos ilustrativos de catalizadores de metalloceno comprenden, sin limitación, bis(ciclopentadienil) dicloruro de circonio (Cp_2ZrCl_2), bis(ciclopentadienil) dicloruro de titanio (Cp_2TiCl_2), bis(ciclopentadienil) dicloruro de hafnio (Cp_2HfCl_2); bis(tetrahidroindenil) dicloruro de circonio, bis(indenil) dicloruro de circonio, y bis(n-butil-ciclopentadienil) dicloruro de circonio; etileno bis(4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil) dicloruro de circonio, etileno bis(1-indenil) dicloruro de circonio, dimetilsilileno bis(2-metil-4-fenil-inden-1-il) dicloruro de circonio, difenilmetileno (ciclopentadienil)(fluoren-9-il) dicloruro de circonio y dimetilmetileno [1-(4-terc-butil-2-metil-ciclopentadienil)](fluoren-9-il) dicloruro de circonio.

- 40 En general, se proporcionan los catalizadores de metalloceno en un soporte sólido. El soporte debería ser un sólido inerte, que no reaccione químicamente con cualquiera de los componentes del catalizador convencional de metalloceno. Preferentemente, el soporte es un compuesto de sílice. En una realización preferente, se proporciona el catalizador de metalloceno en un soporte sólido, preferentemente un soporte de sílice.

La expresión "**catalizadores de cromo**" se refiere a catalizadores obtenidos mediante la deposición de óxido de cromo sobre un soporte, por ejemplo un soporte de sílice o de aluminio. Ejemplos ilustrativos de catalizadores de cromo comprenden, sin limitación, CrSiO_2 o CrAl_2O_3 .

- 45 La expresión "**catalizadores de Ziegler-Natta**" se refiere a catalizadores que tienen, preferentemente, la fórmula general MX_n , en la que M es un compuesto de metal de transición seleccionado del grupo IV a VII, en la que X es un halógeno, y en la que n es la valencia del metal. Preferentemente, M es un metal del grupo IV, grupo V o grupo VI, más preferentemente titanio, cromo o vanadio y lo más preferentemente titanio. Preferentemente, X es cloro o bromo, y lo más preferentemente, cloro. Ejemplos ilustrativos de los compuestos de metal de transición comprenden, sin limitación, TiCl_3 , TiCl_4 .

- 50 Mediante la expresión "**polimerización de etileno**" se quiere significar suministrar a un reactor reactivos que incluyen monómero de etileno, un diluyente, un catalizador y, opcionalmente, un comonómero, un agente activante y un agente de terminación tal como hidrógeno. Resulta un homopolímero o un copolímero. El término "**copolímero**" se refiere a un polímero, que está fabricado enlazando dos tipos distintos de polímero en la misma cadena polimérica. El término "homopolímero" se refiere a un polímero que se fabrica enlazando monómeros de etileno, en ausencia de comonómeros.

Según se utiliza en el presente documento, el término “**diluyente**” se refiere a diluyentes en forma líquida que se encuentra en un estado líquido, líquido a temperatura ambiente. Los diluyentes que son adecuados para ser utilizados según la presente invención pueden comprender, sin limitación, hidrocarburos diluyentes tales como hidrocarburos disolventes alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos, o versiones halogenadas de tales disolventes. Los disolventes preferentes son hidrocarburos saturados C12 o inferiores de cadena recta o cadena ramificada, hidrocarburos alicíclicos o aromáticos saturados C5 a C9 o hidrocarburos halogenados C2 a C6. Ejemplos ilustrativos no limitantes de disolventes son el butano, isobutano, pentano, hexano, heptano, ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano, ciclopentano de metilo, ciclohexano de metilo, isooctano, benceno, tolueno, xileno, cloroformo, clorobenzenos, tetracloroetileno, dicloroetano y tricloroetano. En una realización preferente de la presente invención, el diluyente es isobutano. Sin embargo, debería ser evidente a partir de la presente invención que también se pueden aplicar otros diluyentes según la presente invención.

El término “**comonómeros**” se refiere a comonómeros de olefina que son adecuados para ser polimerizados con monómeros de etileno. Los comonómeros pueden comprender, sin limitación, alfaolefinas C3-C20 alifáticas. Ejemplos de alfaolefinas C3-C20 alifáticas incluyen propileno, 1-buteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno y 1-eicoseno.

La expresión “**agente activante**” se refiere a materiales que pueden ser utilizados junto con un catalizador para mejorar la actividad del catalizador durante la reacción de polimerización. En la presente invención, se refiere, en particular, a un compuesto de organoaluminio, que está halogenado opcionalmente, que tiene una fórmula general $\text{AlR}^1\text{R}^2\text{R}^3$ o $\text{AlR}^1\text{R}^2\text{Y}$, en la que R^1 , R^2 , R^3 es un alquilo que tiene desde 1 hasta 6 átomos de carbono y R^1 , R^2 , R^3 pueden ser iguales o distintos y en la que Y es hidrógeno o un halógeno.

En un primer aspecto, la invención proporciona un procedimiento para optimizar el uso secuencial de al menos dos catalizadores de polimerización de etileno a un reactor de bucle de polimerización de etileno.

En una realización, un procedimiento de la invención comprende: transferir a un recipiente de mezcla un primer catalizador de polimerización de etileno y un primer diluyente, proporcionando, de ese modo, una primera suspensión espesa catalizadora. En caso de que se añadan la suspensión espesa catalizadora y el catalizador de polimerización de etileno al recipiente de mezcla por separado, se forma la suspensión espesa catalizadora en el recipiente de mezcla. En caso de que se transfiera el catalizador al recipiente de mezclado por medio de un conducto al que se añade diluyente antes de alcanzar el recipiente de mezcla, se forma la suspensión espesa durante el transporte del primer catalizador de polimerización de etileno al recipiente de mezcla.

Preferentemente, una suspensión espesa catalizadora que comprende un catalizador de polimerización de etileno diluido en un diluyente tiene una concentración, expresada como peso de catalizador por peso de diluyente, de entre un 0,1% y un 10% en peso. Más preferentemente, se diluye la suspensión espesa en un hidrocarburo diluyente hasta una concentración comprendida entre un 0,1% y un 4% en peso, más preferentemente entre un 0,1% y un 1%, y aún más preferentemente de un 0,5% en peso.

El primer catalizador de polimerización de etileno puede ser un catalizador de Ziegler-Natta, un catalizador de cromo o un catalizador de metalloceno. Preferentemente, el diluyente es un hidrocarburo diluyente, más preferentemente isobutano.

El uso de un recipiente de mezcla permite que se prepare una disolución en línea de una primera suspensión espesa catalizadora y un almacenamiento de concentración elevada en la marmita. Preferentemente, un recipiente de mezcla tiene una capacidad de 500 l de diluyente.

El uso de un recipiente de mezcla como etapa intermedia entre la marmita y el reactor de polimerización también es ventajoso para proporcionar flexibilidad a la preparación de una suspensión espesa catalizadora. Puede ser diluida hasta una concentración deseada inmediatamente antes de la inyección en un reactor. La concentración puede ajustarse fácilmente a los requerimientos del reactor de polimerización en cualquier momento dado.

Preferentemente, se agita la suspensión espesa catalizadora en el recipiente de mezcla. Para ello, se proporciona el recipiente de mezcla, preferentemente, con un agitador. Se puede mantener la homogeneidad de la suspensión espesa. Esto es ventajoso para la estabilidad de las condiciones del reactor en el reactor de polimerización que recibe dicha suspensión espesa catalizadora diluida.

Un procedimiento de la invención comprende, además: aumentar la relación de dicho diluyente con respecto a dicho primer catalizador de polimerización de etileno en dicha primera suspensión espesa catalizadora. Se puede obtener el aumento de la relación de dicho diluyente con respecto a dicho primer catalizador de polimerización de etileno al aumentar el caudal de diluyente enviado a un conducto para transportar dicho catalizador. Esta etapa es ventajosa dado que permite que se pueda utilizar en el procedimiento un primer catalizador de polimerización de etileno suministrado con cualquier concentración o forma dadas. De forma alternativa, se puede reducir la concentración del primer catalizador de polimerización de etileno en el recipiente de mezcla al añadir diluyente adicional directamente al recipiente de mezcla.

Al modificar la tasa de diluyente utilizado para preparar una suspensión espesa catalizadora de polimerización de etileno, se puede modificar y adaptar la concentración de catalizadores transportados en una corriente de diluyente hasta un recipiente de mezcla. El uso de un procedimiento mediante el cual se modifican niveles de diluyente para transferir cantidades variables de catalizador es ventajoso para optimizar la alimentación secuencial de al menos dos catalizadores de polimerización de etileno a un reactor de polimerización de etileno. Permite un vaciado de las marmitas a una velocidad constante.

Un procedimiento de la invención puede comprender, además, la etapa de: vaciar el recipiente de mezcla tras alcanzar una concentración umbral del primer catalizador de polimerización de etileno en el recipiente de mezcla. Usar una concentración umbral como desencadenante para vaciar el recipiente de mezcla tiene la ventaja de que se puede mantener breve el procedimiento de transición. Tras alcanzar una disolución suficientemente elevada del primer catalizador de polimerización de etileno en dicho recipiente de mezcla, se vacía el recipiente de mezcla.

En una realización preferente, la concentración umbral mencionada anteriormente es una concentración catalítica, expresada en peso de diluyente en el recipiente de mezcla, 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, lo más preferentemente un 0,2 por ciento en peso. En una realización preferente, la concentración umbral mencionada anteriormente es inferior a un 0,2 por ciento en peso de catalizador por peso de diluyente. Esta selección proporciona un reactor de polimerización de etileno con una concentración mínima de catalizador para la polimerización de etileno. Se puede mantener mínimo el periodo de parada del reactor.

Se puede retirar el catalizador del diluyente y puede ser reciclado o el catalizador de polimerización de etileno y el diluyente que fueron retirados del recipiente de mezcla pueden ser tratados como desecho, por ejemplo quemados.

Se puede conseguir el vaciado del recipiente de mezcla al verter el contenido en un recipiente de vertido. En una realización preferente, el vaciado de dicho recipiente de mezcla se lleva a cabo en un periodo de entre 15 minutos y 120 minutos, preferentemente entre 15 y 90 minutos, más preferentemente entre 15 y 60 minutos.

Opcionalmente, se aclara el recipiente de mezcla con diluyente nuevo. Puede ser beneficiosa una etapa de aclarado para eliminar trazas de catalizador del recipiente antes de introducir catalizador nuevo.

En otra etapa, un procedimiento de la invención comprende, además: transferir a dicho recipiente de mezcla un segundo catalizador de polimerización de etileno y un segundo diluyente.

En una realización preferente, el segundo diluyente es el mismo que el primer diluyente. Esto es ventajoso dado que solo se tendrá que eliminar un diluyente del polietileno. En una realización preferente de un procedimiento según la invención, los diluyentes primero y segundo mencionados anteriormente son un hidrocarburo diluyente, preferentemente isobutano. El isobutano es compatible con disolventes utilizados en un procedimiento de polimerización de etileno. Esto es ventajoso dado que no se requiere la eliminación del disolvente antes de la inyección del catalizador en el reactor de polimerización. Preferentemente, el procedimiento de la invención permite la transición entre catalizadores que son incompatibles.

En otra etapa, un procedimiento de la invención comprende, además, eliminar dicho primer catalizador de polimerización de etileno y sustituirlo por dicho segundo catalizador de polimerización de etileno en dicho recipiente de mezcla, proporcionando, de ese modo, una segunda suspensión espesa catalizadora.

En una realización preferente, el primer catalizador de polimerización de etileno y/o el segundo catalizador de polimerización de etileno es un catalizador de metaloceno. En la actualidad los catalizadores de metaloceno tienen una gran importancia económica. Poder utilizarlos en una campaña antes y/o después de un catalizador de cromo o un catalizador de Ziegler-Natta, en el mismo equipo de polimerización, utilizando un procedimiento que proporciona una transición que ahorre tiempo es muy ventajoso.

En una realización preferente, bien el primer catalizador de polimerización de etileno y el primer diluyente o bien el segundo catalizador de polimerización de etileno y el segundo diluyente son un catalizador de metaloceno en isobutano. La selección de un catalizador de metaloceno en isobutano diluyente es ventajoso dado que se ha descubierto que los catalizadores de metaloceno mezclados con isobutano diluyente proporcionan suspensiones espesas fluidas. Pueden ser manipuladas y transportadas fácilmente. El isobutano es un disolvente relativamente barato. Después de la polimerización de etileno, el isobutano puede ser eliminado fácilmente, debido a su temperatura de ebullición relativamente baja. Para la eliminación de isobutano del polietileno, se puede utilizar un medio de lavado con isobutano.

En otra etapa, un procedimiento de la invención comprende, además, reducir la relación de dicho segundo diluyente con respecto a dicho segundo catalizador de polimerización de etileno en dicho recipiente de mezcla. Se puede obtener la reducción de la relación del segundo diluyente con respecto al segundo catalizador de polimerización de etileno al reducir el caudal de diluyente enviado a un conducto para transportar el segundo catalizador de polimerización de etileno. Esta etapa es ventajosa dado que permite que se pueda utilizar un segundo catalizador de polimerización de etileno con cualquier concentración o forma dadas en el procedimiento.

En una realización preferente, el primer diluyente es el mismo que el segundo diluyente. En una realización más preferente, los diluyentes primero y segundo son isobutano.

En una realización preferente, se inyectan el diluyente primero y/o segundo en un conducto para transferir el primer catalizador de polimerización de etileno y/o el segundo catalizador de polimerización de etileno al recipiente de mezcla.

En una realización preferente, el procedimiento de la invención comprende, además, la etapa de aclarar un conducto que transfiere dicho primer catalizador de polimerización de etileno a dicho recipiente de mezcla con diluyente. El aclarado de conductos con diluyente evita la sedimentación de partículas catalíticas en los conductos. Esto es económicamente más eficaz. También es más seguro dado que evita una exposición de las partículas catalíticas restantes al aire tras abrir los conductos para una inspección o reparaciones.

En otra etapa, un procedimiento de la invención comprende, además: transferir secuencialmente las suspensiones espesas catalizadoras primera y segunda de polimerización de etileno desde dicho recipiente de mezcla hasta el reactor de polimerización de etileno, proporcionando, de ese modo, el catalizador primero o segundo de polimerización de etileno con una concentración adecuada para polimerizar etileno.

Se retira una suspensión espesa catalizadora diluida del recipiente de mezcla a través de uno o más conductos y se proporciona a través de estos conductos a un reactor de polimerización. Cada conducto está dotado de un medio de bombeo, que controla la transferencia y la inyección de la suspensión espesa catalizadora en los reactores. En una realización preferente, dichos medios de bombeo son bombas de membrana. El uso de bombas de membrana para transferir una suspensión espesa catalizadora a un reactor de polimerización es ventajoso dado que permite el uso de una diferencia de presión entre el recipiente de la suspensión espesa catalizadora y el reactor de polimerización. La instalación de una presión inferior en el recipiente de suspensión espesa catalizadora en comparación con el reactor de polimerización evitará que la suspensión espesa catalizadora sea transferida innecesariamente y/o de forma descontrolada al reactor de polimerización. Esto proporciona un medio de seguridad para evitar reacciones inestables en el reactor de polimerización.

Preferentemente, existe una descarga continua del conducto corriente abajo desde la bomba de membrana hasta el reactor mediante medios de descarga de diluyente, preferentemente medios de descarga de isobutano. El conducto corriente arriba desde la bomba puede ser lavado de forma discontinua, mediante medios de descarga de isobutano. Se pueden proporcionar distintos conductos para conectar el recipiente de mezcla al reactor.

Los conductos están dotados, además, de medios de descarga de diluyente, preferentemente medios de descarga de isobutano, bien en la entrada, en la salida o en ambos lados de las bombas de membrana. Los medios de descarga de isobutano permiten descargar isobutano a través del conducto y mantener los conductos y los medios de bombeo no taponados.

La presente invención es aplicable a cualquier polimerización de suspensión espesa en un medio líquido. La invención es particularmente aplicable a polimerizaciones de olefina en un diluyente líquido en el que el polímero resultante es casi insoluble en condiciones de polimerización. Más particularmente, la invención es aplicable a cualquiera polimerización de olefina utilizando un diluyente, de forma que se produzca una suspensión espesa de sólidos poliméricos y de diluyente líquido. Los monómeros adecuados de olefina son 1-olefinas que tienen hasta 8 átomos de carbono por molécula y ninguna ramificación más cerca del enlace doble que la posición 4.

En una realización preferente de la invención, se transfiere la suspensión espesa catalizadora mencionada anteriormente a un reactor de polimerización de etileno. En una realización preferente de la invención, se transfiere la suspensión espesa catalizadora mencionada anteriormente a un reactor de copolimerización de etileno.

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, los copolímeros pueden estar fabricados de etileno y desde un 0,01 hasta un 10 por ciento en peso, alternativamente desde un 0,01 hasta un 5 por ciento en peso, alternativamente desde un 0,1 hasta un 4 por ciento en peso de olefina superior en función del peso total de etileno y de comonómero. De forma alternativa, se puede utilizar suficiente comonómero para dar las cantidades descritas anteriormente de incorporación de comonómeros en el polímero. Los diluyentes adecuados para ser utilizados como el medio líquido en un reactor de bucle son bien conocidos en la técnica e incluyen hidrocarburos, que son inertes y líquidos en condiciones de reacción. Los hidrocarburos adecuados incluyen isobutano, propano, n-pentano, i-pentano, neopentano y n-hexano, siendo especialmente preferente el isobutano.

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

La presente invención es particularmente aplicable a cualquier reacción de polimerización de etileno en un reactor de bucle. Es bien conocido un denominado reactor de bucle y se describe en la Encyclopaedia of Chemical

Technology, 3ª edición, tomo 16, página 390. Se pueden encontrar detalles adicionales relativos a un aparato de reactor de bucle y procedimientos de polimerización en el documento US 2009/0143546. Un reactor de bucle consiste en una tubería larga, dispuesta en uno o más bucles, normalmente dos, teniendo cada bucle una altura de decenas de metros. Normalmente, el diámetro de las tuberías es de aproximadamente 60 cm. Tal disposición tiene una gran relación de área superficial:volumen en comparación con una disposición convencional de matraz o recipiente. Esto garantiza que haya un área superficial suficiente hasta el recipiente de reacción para permitir un intercambio térmico con el entorno exterior, reduciendo, de esta manera, la temperatura en el interior del reactor. Esto hace que sea particularmente adecuado para reacciones de polimerización que son exotérmicas y requieren una amplia refrigeración. La configuración también es ventajosa dado que proporciona mucho espacio para la instalación de un sistema de refrigeración, normalmente camisas de agua. Esto sirve para alejar de forma eficaz el calor de la superficie del reactor, para aumentar la eficacia de la refrigeración.

Se pueden conectar los reactores de bucle 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 están conectados en serie, se pueden utilizar distintas condiciones de reacción en los reactores, lo que permite la producción de varios tipos de productos utilizando la misma instalación. Se pueden producir polímeros bimodales al producir una fracción polimérica de peso molecular elevado en un primer reactor de bucle y una fracción polimérica de peso molecular reducido en un segundo reactor de bucle.

En una realización preferente, el procedimiento de la invención comprende, además, la etapa de liberar sustancialmente dicho reactor de polimerización de etileno de dicho primer catalizador de polimerización de etileno antes de alimentar dicho reactor con dicho segundo catalizador de polimerización de etileno. Se puede conseguir liberar un reactor de polimerización de etileno del catalizador al detener la reacción de polimerización, aclarando el reactor con diluyente y reiniciando.

En caso de que queden trazas de catalizadores inactivados en el reactor de polimerización de etileno, la reacción de polimerización puede tener una menor eficacia y producir resinas poliméricas de menor calidad y de propiedades no deseadas. Preferentemente, la etapa de aclarado comprende añadir un agente eliminador al reactor de polimerización de etileno. En una realización preferente, el procedimiento de la invención comprende, además, la etapa de: añadir un agente eliminador al reactor de polimerización de etileno para eliminar el primer catalizador de polimerización de etileno del reactor mencionado anteriormente.

Según se utiliza en el presente documento la expresión “**agente eliminador**” se refiere a un “**agente de inactivación de catalizador**” para la inactivación o desactivación de un catalizador, preferentemente un catalizador de metaloceno, de Ziegler-Natta o de cromo. Los términos eliminador, desactivación o inactivación hacen referencia a la acción de eliminar la actividad catalítica del catalizador. El uso del agente de inactivación de catalizador en el procedimiento de la presente invención proporciona la oportunidad para eliminar cualquier traza de catalizador que permanezca en el reactor de polimerización de etileno.

Preferentemente, el agente de inactivación de catalizador según la presente invención es un agente “acuoso” de inactivación de catalizador, por lo que “acuoso” se refiere al hecho de que el agente de inactivación (composición) contiene al menos un 10% en peso de agua. En una realización, la invención proporciona un procedimiento en el que dicho agente acuoso de inactivación de catalizador consiste en agua.

En una realización, el procedimiento según la presente invención contempla que dicho agente acuoso de inactivación de catalizador comprenda al menos un 10% en peso de agua, preferentemente dicho agente acuoso de inactivación de catalizador comprende al menos un 20%, un 30%, un 40%, un 50%, un 60%, un 70%, un 80%, un 90% o un 100% en peso de agua. Según aumenta la cantidad de agua en dicho agente acuoso de inactivación de catalizador, aumenta la tasa con el que se desactiva el catalizador. Por lo tanto, mayores cantidades de agua en dicho agente acuoso de inactivación de catalizador proporcionan mayores tasas de desactivación catalítica. Por otra parte, un agente acuoso de inactivación de catalizador con una pequeña cantidad de agua proporciona tasas muy altas mediante las cuales se puede eliminar el agente acuoso de inactivación de catalizador del sistema de preparación de suspensión espesa catalizadora, sin dejar trazas significativos de dicho agente acuoso de inactivación de catalizador. Según la invención, la cantidad de agua en el agente acuoso de inactivación de catalizador varía, preferentemente, entre un 10% y un 90%, preferentemente entre un 25% y un 75% y, más preferentemente, entre un 45% y un 55% en peso de la composición. Tales composiciones proporcionan un buen equilibrio entre una eliminación rápida del agente acuoso de inactivación de catalizador y una desactivación rápida del catalizador presente en el sistema de preparación de suspensión espesa catalizadora. Dicho agente acuoso de inactivación de catalizador es particularmente adecuado para inactivar catalizadores de metaloceno y de Ziegler-Natta.

En una realización preferente dicho agente acuoso de inactivación de catalizador comprende un agente anticongelante tal como un alcohol. Dicho alcohol se refiere a un compuesto orgánico en el que un grupo hidroxilo está unido a un átomo de carbono de un grupo alquilo o alquilo sustituido tal como, por ejemplo, sin limitación, metanol, etanol, propanol, butanol, isopropanol y/o alcohol de terc-butilo. La adición de un alcohol a dicho agente acuoso de inactivación de catalizador permite reducir la temperatura de congelación del agente, permitiendo que el

agente permanezca en forma líquida en condiciones de temperatura reducida. Por lo tanto, el agente acuoso de inactivación de catalizador no se congelará a temperaturas inferiores a 0°C, lo que permite que el sistema de preparación permanezca operativo a temperaturas sumamente bajas.

- 5 En una realización preferente, dicho agente acuoso de inactivación de catalizador comprende al menos un 10% en peso de alcohol, preferentemente al menos un 20%, un 30%, un 40%, un 50%, un 60%, un 70%, un 80% o un 90% en peso de alcohol. En una realización preferente, el alcohol es isopropanol. En un ejemplo, dicho agente acuoso de inactivación de catalizador es una mezcla de un 50% en peso de isopropanol y un 50% en peso de agua. En otro ejemplo, dicho agente acuoso de inactivación de catalizador es una mezcla de un 90% en peso de agua y no más de un 10% en peso de isopropanol. En una realización preferente, el agente eliminador mencionado anteriormente
- 10 comprende agua, que comprende, opcionalmente, hasta un 50% en peso de isopropanol. El uso de un alcohol en la etapa de aclarado es ventajoso dado que proporciona propiedades anticongelantes. Esto puede ser beneficioso para limpiar un reactor en el invierno.

En otra realización preferente, dicho agente de inactivación de catalizador es oxígeno. El oxígeno es particularmente adecuado para inactivar un catalizador de cromo.

- 15 En otra realización preferente, dicho agente de inactivación de catalizador es monóxido de carbono (CO). El monóxido de carbono es particularmente adecuado para inactivar catalizadores de metalloceno y de Ziegler-Natta.

En una realización preferente, dicho agente de inactivación de catalizador está seleccionado de una lista que consiste en agua, monóxido de carbono y oxígeno.

- 20 En una realización preferente, un procedimiento según la invención comprende, además, la etapa de transferir el primer catalizador de polimerización de etileno o el segundo catalizador de polimerización de etileno desde el recipiente de mezcla hasta el reactor de polimerización de etileno con un caudal ajustado al etileno en el reactor. Es ventajoso igualar la cantidad de catalizador suministrada a un reactor de polimerización a las cantidades de reactivos, aquí etileno, presentes en un reactor. Esto es económicamente ventajoso dado que se evita un exceso de etileno. Se evitan las condiciones inestables. Se puede mantener un reactor de polimerización en una condición
- 25 operativa de estado estable.

Con la expresión “**condición de estado estable**” se quiere significar que se puede mantener la reacción de polimerización en una condición estable que no cambia con el paso del tiempo o en la que un cambio en una dirección es contrarrestado continuamente por un cambio en otra. En la presente invención, significa, en particular, que la reacción de polimerización únicamente exhibe un cambio insignificante.

- 30 Preferentemente, un procedimiento según la invención comprende, además, la etapa de reducir el etileno en el reactor de polimerización de etileno antes de sustituir progresivamente el primer catalizador de polimerización de etileno por el segundo catalizador de polimerización de etileno. En caso de que el segundo catalizador de polimerización sea más activo, una sustitución del catalizador no dará lugar a un aumento en la reactividad, dado que se redujo el nivel de materia prima. La etapa de reducción del etileno antes de alimentar un catalizador con otro
- 35 catalizador de polimerización es una precaución de seguridad. En una realización preferente, el procedimiento de la invención comprende, además, la etapa de reducir progresivamente el suministro de etileno a dicho reactor de polimerización de etileno.

- 40 En una realización preferente se reduce el etileno en al menos un dos por ciento, preferentemente al menos un 5 por ciento, más preferentemente como mucho un 10 por ciento. Tener que reducir el suministro de etileno a un reactor de polimerización únicamente en un pequeño decremento, tiene como ventaja que las condiciones de reacción apenas cambian. Esto es ventajoso para mantener unas condiciones de estado estable en el reactor.

En una realización preferente, un procedimiento según la invención comprende, además, la etapa de reducir el hidrógeno y/o el comonomero en el reactor de polimerización de etileno. Esto es ventajoso, dado que se evitan reactivos excesivos; por lo tanto, se reducen las corrientes de desecho a un mínimo.

- 45 En una realización preferente, un procedimiento según la invención comprende, además, la etapa de añadir intermitentemente etileno al reactor antes de que se introduzca la segunda suspensión espesa catalizadora de polimerización de etileno en dicho reactor de polimerización. Esta etapa permite comenzar a llenar lentamente el reactor y poner en marcha lentamente la reacción.

- 50 Un procedimiento según una realización de la invención es ventajoso dado que permite una transición muy rápida entre catalizadores incompatibles y reduce el periodo de parada del reactor a un mínimo. El beneficio del procedimiento de transición en un recipiente de volumen reducido en comparación con un reactor de gran volumen, tiene la ventaja, además, de que se puede monitorizar y controlar mejor el procedimiento. Otro beneficio es que se reducen los desechos.

En un segundo aspecto, la invención proporciona un uso en una instalación de reactor de polimerización de etileno de un procedimiento de la invención como se ha descrito anteriormente para el uso secuencial de al menos dos catalizadores de polimerización de etileno.

En una realización preferente del uso descrito anteriormente, los catalizadores primero y segundo de polimerización de etileno mencionados anteriormente no son del mismo tipo ni/o son incompatibles ni/o tienen una respuesta H2 distinta y generan polímeros que no se mezclan entre sí. En una realización preferente del uso descrito anteriormente, el primer catalizador de polimerización de etileno es un catalizador de Ziegler-Natta, un catalizador de cromo o un catalizador de metaloceno. En una realización preferente del uso descrito anteriormente, el segundo catalizador de polimerización de etileno es un catalizador de Ziegler-Natta, un catalizador de cromo o un catalizador de metaloceno.

En una realización preferente del uso descrito anteriormente, el segundo catalizador de polimerización de etileno descrito anteriormente es para producir en dicho reactor de polimerización de etileno un polietileno con un índice de flujo de fundido menor que para un polietileno obtenido en el reactor de polimerización de etileno descrito anteriormente con el catalizador de polimerización de etileno descrito anteriormente.

En una realización preferente del uso descrito anteriormente, se omite el aclarado de dicho recipiente de mezcla con diluyente nuevo. Poder saltarse una etapa de aclarado es ventajoso dado que reduce adicionalmente el tiempo requerido para realizar una transición entre catalizadores. Por ejemplo, se puede omitir una etapa de aclarado cuando los polímeros resultantes de la producción con distintos catalizadores tienen un índice de flujo de fundido que es suficientemente similar porque los polímeros son miscibles.

Ejemplos

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

Ejemplo 1

Este ejemplo describe la transición de un catalizador a base de cromo a un catalizador de metaloceno en la polimerización de etileno.

Se carga una primera marmita capaz de contener 300 kg de catalizador con un catalizador a base de cromo. Se utilizó un catalizador disponible comercialmente. Se suministró el catalizador a un recipiente de mezcla en forma de una suspensión espesa. Se preparó la suspensión espesa al mezclar el catalizador de cromo procedente de la marmita con isobutano. Se llevó a cabo una polimerización en un reactor de doble bucle de polimerización de etileno. La reacción de polimerización se realizó utilizando un catalizador a base de cromo durante un periodo de 1 día.

Se aumentó el caudal de isobutano, diluyendo, de ese modo, la concentración de catalizador de cromo en el conducto que conecta la marmita con el recipiente de mezcla. Tras alcanzar una concentración deseada de catalizador de cromo en el recipiente de mezcla, se vació el contenido del recipiente de mezcla en un recipiente de vertido.

Se detuvo el suministro de etileno al reactor. Se vació el reactor y fue aclarado con agua que comprendía isopropanol. El reactor fue llenado de nuevo con etileno y diluyente.

Se cargó una segunda marmita con un catalizador de metaloceno. Se utilizó un catalizador disponible comercialmente. Se suministró el catalizador al recipiente de mezcla en forma de una suspensión espesa. Se preparó la segunda suspensión espesa catalizadora mezclando el catalizador de metaloceno procedente de la segunda marmita con isobutano.

Se suministró la segunda suspensión espesa catalizadora al reactor de polimerización. Se reinició la reacción de polimerización.

Ejemplo 2

El dispositivo descrito a continuación, ilustrado en la **Figura 1**, se corresponde con un equipo adecuado para llevar a cabo el procedimiento de la invención. El Ejemplo 2 ilustrará el uso de un procedimiento de la invención para la alimentación secuencial de al menos dos catalizadores incompatibles de polimerización de etileno en una instalación de reactor de polimerización de etileno.

Un catalizador de metaloceno es sólido y generalmente se proporciona con una forma seca en embalajes disponibles comercialmente.

Dependiendo del diluyente utilizado, se puede requerir poner el catalizador en condiciones de presión elevada. Este es el caso, por ejemplo, cuando se utiliza isobutano, dado que este diluyente solo es líquido a niveles de presión

elevada. En caso de que se utilice, por ejemplo, hexano como diluyente, no se requiere una presurización, dado que este diluyente es líquido a presiones bajas.

Preferentemente, se utilizan recipientes presurizables de suministro de catalizador. Los recipientes presurizables pueden ser adecuados para un uso directo y un acoplamiento a una entrada proporcionada en la marmita. Por lo tanto, es preferente el uso de un recipiente presurizable de mayor tamaño para el transporte y el suministro. Preferentemente, el recipiente presurizable **47** de suministro de catalizador para soportar niveles de presión de entre 110 y 1600 kPag, preferentemente aproximadamente 1000 kPag. Preferentemente, se lleva a cabo un purgado en tal recipiente **47** de suministro de catalizador por medio de nitrógeno y se ventila hasta un proceso de combustión en antorcha (no ilustrado).

Preferentemente, se proporciona un catalizador de metaloceno directamente desde el recipiente **47** en el que fue transportado hasta una marmita **2**. En una realización preferente, el catalizador puede ser descargado del recipiente al aplicar una fuerza gravitatoria. En otros medios se proporciona una abertura de salida en dicho recipiente en la parte inferior de dicho recipiente que es adecuada para conectarse a la abertura de entrada en dicha marmita. El catalizador del recipiente **47** es transferido por medio de un conducto **27** a una marmita **2**.

Se prepara la suspensión espesa catalizadora en una marmita **2**. La suspensión espesa catalizadora comprende catalizador sólido en un hidrocarburo diluyente. Cuando se utiliza un catalizador de metaloceno, se pueden utilizar hidrocarburos tales como hexano o isobutano para diluir el catalizador y para obtener una suspensión espesa catalizadora. Sin embargo, una desventaja importante del uso de hexano como diluyente para preparar el catalizador es que una porción de hexano acaba, en general, en el producto polimérico final, lo que no es deseable. Por otra parte, el isobutano es más sencillo de manipular, de purificar y de reutilizar en el procedimiento de polimerización que el hexano. Por ejemplo, dado que en el procedimiento de polimerización de etileno, se aplica isobutano como diluyente en la reacción, el isobutano utilizado como diluyente para el catalizador puede ser reutilizado fácilmente en el procedimiento de polimerización. Por lo tanto, en una realización preferente, se utiliza isobutano como diluyente para el catalizador de metaloceno. En una realización particularmente preferente, se utiliza isobutano puro para preparar el catalizador. El isobutano está presente generalmente en forma gaseosa a una temperatura de aproximadamente 20 °C y a una presión atmosférica. Para obtener isobutano líquido para preparar la suspensión espesa catalizadora, se necesitan obtener mayores presiones. Por lo tanto, se proporcionan partículas catalizadoras sólidas a una marmita **2**, y luego a un recipiente **3** de mezcla, pudiendo aplicarse en dicho recipiente de mezcla una mayor presión, comprendida preferentemente entre 200 kPag y 1600 kPag, y más preferentemente entre 300 y 700 kPag y lo más preferentemente de 500 kPag.

Con referencia aún a la Figura 1, la transferencia del catalizador de metaloceno desde el recipiente **47** de suministro de catalizador a la marmita **2** se lleva a cabo, preferentemente, por gravedad. Antes de transferir el catalizador de metaloceno desde el recipiente **47** de suministro de catalizador a la marmita **2**, se admite isobutano en la marmita **2**. La marmita **2** está dotada de una entrada **32** para el suministro de este diluyente. Se mete el diluyente en la marmita **2**, y se vacía el recipiente **47** de suministro de catalizador. Para evitar restos de catalizador en el recipiente **47** de suministro de catalizador, se lava el recipiente con isobutano, de forma que se transfiera el catalizador restante a la marmita **2**. No se agita la marmita **2** mediante medios de agitación ni de mezcla para permitir que el catalizador de metaloceno sedimente. Preparar una suspensión espesa catalizadora concentrada de esta forma permite, de forma ventajosa, el uso de marmitas de tamaño pequeño, lo que mantiene limitados los gastos de inversión.

Después de que se ha preparado la suspensión espesa catalizadora sedimentada de metaloceno en la marmita **2**, se transfiere la suspensión espesa catalizadora desde la marmita **2** hasta el recipiente **3** de mezcla. La transferencia puede tener lugar manual o automáticamente. Preferentemente, la transferencia de la suspensión espesa catalizadora desde la marmita **2** hasta el recipiente **3** de mezcla se lleva a cabo por medio de conductos **6**, **7**, **15** controlados por medios de transferencia. Preferentemente, dichos medios de transferencia comprenden una válvula **9** de dosificación.

Preferentemente, en el recipiente de mezcla, se prepara una suspensión espesa catalizadora que comprende catalizador sólido en un hidrocarburo diluyente que tiene una concentración comprendida entre un 0,1 y un 10% en peso, y aún más preferente tiene una concentración comprendida entre un 0,5 y un 5% en peso, y aún más preferente entre un 1 y un 3% en peso.

Se mantiene la cantidad de suspensión espesa catalizadora en el recipiente **3** de mezcla a un nivel sustancialmente constante al transferir suspensión espesa catalizadora preparada en la marmita **2** al recipiente **3** de mezcla, una vez que la cantidad de suspensión espesa catalizadora en el recipiente **3** de mezcla baja de un cierto nivel. Preferentemente, se mantiene lleno de líquido el recipiente de mezcla.

Los conductos **6**, **7** están interconectados por medio de líneas **8** de conexión. Tales líneas **8** permiten que se puedan utilizar las distintas marmitas **2** con todos los conductos proporcionados **6**, **7**. Por ejemplo, como se representa en la Figura 1, en caso de que se proporcionen dos marmitas **2**, teniendo cada una un conducto **6** o **7**, el conducto **6** para transferir dicho catalizador desde una primera marmita **2** hasta un recipiente **3** de mezcla es intercambiable con un segundo conducto **7** para transferir dicho catalizador desde una segunda marmita **2** hasta un recipiente **3** de mezcla a través de las líneas **8** que conectan dicho primer conducto **6** con dicho segundo conducto **7**. Tal interconexión

permite, en caso de una interrupción de transferencia de catalizador a través de un conducto **6**, descargar el catalizador en el recipiente **13** de mezcla a través de un segundo conducto **7**.

Se mantiene sustancialmente constante la cantidad de diluyente en la marmita **2**, es decir por encima de un cierto nivel y entre ciertos intervalos adecuados. El nivel de diluyente en la marmita **2** es sustancialmente constante entre un **40** y un **100%** del volumen del recipiente, y más preferentemente entre un **60** y un **95%**, y aún más preferentemente entre un **80** y un **90%**.

Se determina el nivel de suspensión espesa catalizadora en la marmita **2** midiendo la posición del nivel de diluyente en la marmita **2**, por ejemplo utilizando un reflectómetro **80** de dominio temporal, dotado de medios **83** de guiado. Por medio de este dispositivo se puede medir el nivel de diluyente **34** al igual que el nivel de la superficie de contacto formada entre el diluyente y la suspensión espesa catalizadora sedimentada **35**. Preferentemente, la marmita **2** tiene un cuerpo cilíndrico **39** y una porción inferior troncocónica **36** con un ángulo α de abertura. Esta geometría es ventajosa para mejorar la sedimentación del catalizador sólido en el diluyente líquido.

Preferentemente, la marmita **2** es suficientemente grande como para contener suficiente suspensión espesa catalizadora y suficientemente grande, de forma que la capacidad diaria del recipiente sea equivalente al tiempo para preparar un nuevo lote. Esto permite garantizar la producción continua y una disponibilidad del catalizador en la reacción de polimerización. Además, en otra realización preferente, la presión en la marmita **2** se mantiene, preferentemente, entre **400** y **1600** kPag, preferentemente entre **700** kPag y **1100** kPag, lo más preferentemente en **900** kPag.

Con referencia aún a la Figura 1, la suspensión espesa catalizadora de metalloceno es transferida subsiguientemente desde el recipiente **3** de mezcla hasta el reactor **1** de polimerización de etileno a través de uno o más conductos **4**. Preferentemente, los conductos **4** tienen un diámetro comprendido entre **0,3** y **2** cm, y preferentemente entre **0,6** y **1** cm. Cada conducto **4** está dotado de un medio **5** de bombeo, que controla la transferencia y la inyección de la suspensión espesa catalizadora al interior del reactor **1** de polimerización de etileno. Preferentemente, dichos medios son bombas de diafragma. Preferentemente, dicho reactor es un reactor de doble bucle con dos reactores de bucle conectados en serie.

Con referencia aún a la Figura 1, se aumenta el suministro de diluyente desde el conducto **24** hasta el conducto **6**, reduciendo la concentración de catalizador de metalloceno transportado al recipiente **3** de mezcla y al reactor **1** de polimerización.

Se aumenta el suministro de diluyente desde el conducto **24** hasta el conducto **6**. Se reduce la concentración de catalizador en el recipiente de mezcla hasta un **0,3%** en peso. Se detiene el suministro de suspensión espesa catalizadora al recipiente de mezcla. Se detiene el suministro de una suspensión espesa catalizadora al reactor **1** de polimerización de etileno. Se transfiere el contenido del recipiente de mezcla a un recipiente **28** de vertido.

Este desecho de catalizador puede ser enviado a través de un conducto **29**, **23**, que está dotado de una válvula de control, a uno o más recipientes **28** de vertido. Se pueden vaciar la marmita **2** y el recipiente **3** de mezcla en un recipiente de vertido común o en recipientes de vertido separados. Preferentemente, un recipiente **28** de vertido está dotado de un agitador **25**. Preferentemente, dichos recipientes **28** de vertido son mayores que la marmita **2** y el recipiente **3** de mezcla. Preferentemente, el recipiente **28** de vertido es un recipiente calentado, que tiene una camisa de vapor, en la que se evapora diluyente, es decir, isobutano. Es preferente la camisa de vapor para desorber isobutano del catalizador sólido. El diluyente evaporado es enviado a una unidad de destilación o a un proceso de combustión en antorcha. Para evitar la transferencia de fragmentos de catalizador cuando se transfiere el diluyente evaporado, se proporcionan filtros de protección con los recipientes de vertido. Los recipientes de vertido también están dotados de medios de control de la presión para controlar la presión en dichos recipientes. El desecho de catalizador restante después de la evaporación del diluyente es retirado de los recipientes, preferentemente por medio de un sistema de drenaje, proporcionado en la parte inferior del recipiente, y se descarga el desecho eliminado en bidones y es destruido.

Se inyecta a los reactores de bucle del reactor de bucle de polimerización de etileno un agente eliminador. El agente eliminador desactiva el catalizador presente en el reactor. El reactor está fabricado libre de sólidos. Se retira continuamente producto de polimerización del reactor, retirando también, de ese modo, catalizador. El diluyente permanece en el reactor. Dado que se lo hace circular y es renovado permanentemente, la concentración de agente eliminador en el reactor se reduce. Un reactor libre de sólidos está listo para reiniciar una reacción de polimerización. Normalmente, un ciclo para la desactivación de catalizador y liberar un reactor de sólidos y dejarlo listo de nuevo para una polimerización, lleva aproximadamente **8** horas.

Una segunda marmita **2**, cargada con un catalizador a base de cromo está conectada por medio de un conducto **7** al recipiente **3** de mezcla.

El catalizador a base de cromo es transferido desde la marmita **2** al recipiente **3** de mezcla. Se reduce el suministro de diluyente desde el conducto **24** hasta el conducto **6**, aumentando de ese modo el caudal de catalizador a base de cromo hacia el recipiente **3** de mezcla.

Se restablece el suministro de una suspensión espesa catalizadora al reactor **1** de polimerización de etileno. Preferentemente, una concentración adecuada para ser utilizada en una reacción de polimerización de etileno está comprendida 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%, expresada en peso del catalizador por peso del diluyente.

Los conductos **4** están dotados, además, de medios de lavado con isobutano, bien en la entrada **30**, bien en la salida **33** o bien en ambos lados de las bombas **5** de membrana, como se ilustra en la Figura 1. Los medios **30**, **33** de lavado con isobutano permiten descargar isobutano a través del conducto **4** y mantener no taponados los conductos **4** y los medios **5** de bombeo. Preferentemente, hay una descarga continua del conducto **4** corriente abajo desde la bomba **5** de membrana hasta el reactor **1** mediante el medio **30** de descarga de isobutano. Cuando se proporcionan distintos conductos **4** para conectar el recipiente **3** de mezcla al reactor **1**, en general, un conducto que tiene un medio activo **5** de bombeo estará operativo, mientras que los otros conductos **4** y medios **5** de bombeo no estarán operativos sino que se mantendrán en modo de espera. En este caso, el conducto **4** corriente abajo desde la bomba **5** será lavado, preferentemente, con una corriente adecuada de diluyente. El conducto **4** corriente arriba desde la bomba **5** puede ser lavado de forma discontinua. Además, se pueden instalar válvulas bidireccionales **31** en los conductos **4**, para no detener nunca los medios **5** de bombeo.

Es importante controlar correctamente el caudal de catalizador al reactor y bombear la suspensión espesa catalizadora al reactor con un caudal controlado y limitado. Un caudal inesperado al interior del reactor podría dar lugar a una reacción inestable. Un flujo fluctuante al reactor podría dar lugar a una menor eficacia y a fluctuaciones en la calidad del producto. Por lo tanto, en una realización particularmente preferente, los caudales de la bomba **5** de inyección son controlados por la actividad del reactor **1**.

Los medios de bombeo son controlables, 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 ser evidente que las bombas de membrana también son controlables en función de la concentración de otros reactivos, tales como, por ejemplo, las concentraciones de comonómero o de hidrógeno en el reactor. Mediante el uso de bombas **5** de membrana, la invención permite un buen control del flujo de catalizador. En particular, el caudal de catalizador hacia los reactores es controlado ajustando la carrera y/o la frecuencia de las bombas de membrana.

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

El sistema de transición de catalizadores puede estar dotado, además, de un sistema de distribución de agente activante, para poner una cantidad adecuada de agente activante en contacto con la suspensión espesa catalizadora durante un periodo adecuado de tiempo antes de suministrar dicha suspensión espesa catalizadora a dicho reactor. Cuando se utiliza un catalizador de metaloceno, se utiliza tri isobutil aluminio (TIBAL), preferentemente, como agente activante. Cuando se utiliza un catalizador de Ziegler-Natta, se utiliza tri isobutil aluminio (TIBAL), preferentemente, como agente activante.

Se pueden enviar los desechos de agente activante a un recipiente **28** de vertido, que está dotado, preferentemente, de un medio **25** de agitación y contiene aceite mineral para una neutralización y eliminación. El recipiente de vertido está dotado de un recipiente calentado, por ejemplo una camisa de vapor, en el que se evapora el isobutano y es enviado a destilación o al proceso de combustión en antorcha.

En general, se proporcionan agentes activantes en bidones comerciales. En un recipiente de almacenamiento del sistema **11** de distribución de agente activante, el agente activante TIBAL es proporcionado, en general, en una solución de hexano o heptano, pero también puede proporcionarse en forma pura. El agente activante TIBAL es transferido desde el recipiente de almacenamiento a través de un conducto **12** de inyección de agente activante, en el conducto **4**, que conecta el recipiente **3** de mezcla con el reactor **1**. El conducto **12** intersecta al conducto **4**, corriente abajo desde las bombas de diafragma y corriente arriba desde el reactor **1**. En caso de que se proporcione, además, un medio **10** de medición del flujo en los conductos **4**, el conducto **12** de suministro de agente activante intersecta, preferentemente, el conducto **4**, corriente abajo desde dicho caudalímetro **10** y corriente arriba desde el reactor **1**.

En caso de que se inyecte el agente activante TIBAL en el conducto **4**, el punto de inyección se encuentra a una distancia desde el reactor, lo que permite un cierto tiempo de contacto previo con el catalizador antes de ser suministrado al reactor. Para tener un suficiente tiempo de contacto previo, preferentemente entre 5 segundos y 1 minuto, entre la suspensión espesa catalizadora de metaloceno y el agente activante TIBAL, cada conducto **4** está dotado de un recipiente **13** de contacto, preferentemente corriente abajo desde el punto de inyección del sistema de distribución de cocatalizador, para mejorar el tiempo de contacto de dicho agente activante con dicha suspensión espesa catalizadora en los conductos **4**. Estos recipientes **13** de contacto pueden ser agitados 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 **13** de contacto está comprendido entre 1 y 15 cm y, preferentemente, entre 6 y 9 cm.

Se inyecta la suspensión espesa catalizadora con un caudal controlado en el interior del reactor. Los conductos **4** para transferir suspensión espesa catalizadora en el interior del reactor están dotados de una o más válvulas, preferentemente válvulas **22** de pistón. Las válvulas **22** de pistón son capaces de sellar el orificio mediante el cual está conectado el conducto **4** al reactor **1**. Cuando se utilizan distintos conductos **4** para transferir suspensión espesa catalizadora a un reactor, solo bombean las bombas activamente en un conducto **4** suspensión espesa catalizadora al reactor, mientras que en los otros conductos **4** las bombas no están activas y los conductos son lavados, preferentemente, con isobutano.

Ejemplo 3: Transición de catalizadores no compatibles

1. Se produce un primer polietileno utilizando un catalizador a base de Cr en condiciones operativas normales en un reactor de bucle de suspensión espesa de polimerización con una concentración gaseosa de etileno de un 8% en peso. La suspensión espesa catalizadora en el recipiente de mezcla tenía una concentración de un 3% en peso.
- La transferencia del catalizador a base de Cr al catalizador de metaloceno se lleva a cabo como sigue:
2. Se aumenta progresivamente el isobutano diluyente al recipiente de mezcla que tiene un volumen de 500 L desde 70 hasta 150 kg/h durante un periodo de 2 horas.
3. Se mantiene constante el suministro de etileno durante la transición para reducir la descarga de etileno del reactor de bucle de suspensión espesa de polimerización.
4. Cuando se obtiene una descarga de etileno de un 3% en peso, se detiene el suministro de catalizador de Cr al recipiente de mezcla.
5. Se detiene simultáneamente el suministro de etileno al reactor de polimerización.
6. El producto polimérico y la suspensión espesa catalizadora que circulan en el reactor de bucle son eliminados durante un periodo de 6 horas.
7. Se vacía el contenido del recipiente de mezcla hacia el tanque (28) de vertido de catalizador
8. Se lava el recipiente de mezcla con 500 L de agua y luego es vaciado hacia el tanque de vertido de catalizador por gravedad.
9. 5 ciclos de presurización utilizando nitrógeno (hasta 1000 kPa) y aliviando la presión del recipiente de mezcla por medio de la válvula inferior al tanque de vertido para eliminar todas las trazas de agua libre.
10. Se llena de nuevo el recipiente de mezcla con isobutano diluyente.
11. Se resaturó el reactor de polimerización con cocatalizador de alquil aluminio y se inicia de nuevo el suministro de etileno para obtener un 3% en peso de descarga de etileno. Este suministro de etileno es un suministro intermitente para comenzar a llenar lentamente el reactor y poner en marcha lentamente la reacción.
12. Desde la segunda marmita catalítica, se suministró catalizador de metaloceno al recipiente de mezcla, y se suministró continuamente desde el recipiente de mezcla al reactor de polimerización.
13. Simultáneamente, la tasa de suministro de isobutano diluyente al recipiente de mezcla está configurada a una velocidad reducida de 30 kg/h, que se aumenta hasta 70 kg/h una vez que se alcanza la concentración nominal de 1,5% en peso de catalizador en la suspensión espesa en el recipiente de mezcla.
14. Después de 30 minutos de suministro de catalizador al reactor con una concentración controlada de descarga de etileno de un 3% en peso, se alcanzó una tasa de producción de 2 t/h.
15. Entonces, se aumenta la capacidad hasta la capacidad nominal del reactor, con una concentración gaseosa de un 8% en peso.

La transición se lleva a cabo desde el momento en el que se detiene la polimerización de catalizador a base de Cr hasta el momento en el que una nueva tasa de producción de 2 t/h con la polimerización de catalizador de metaloceno durante un periodo de 15 horas. El suministro principal de etileno de forma neta continua al reactor se produce después de haber comenzado la adición de catalizador, es decir, la etapa 14 cuando se restablece el suministro de etileno a su capacidad nominal.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para optimizar el uso secuencial de al menos dos catalizadores de polimerización de etileno en un reactor de bucle de polimerización de etileno, que comprende:
 - transferir a un recipiente de mezcla un primer catalizador de polimerización de etileno y un primer diluyente, proporcionando de ese modo una primera suspensión espesa catalizadora,
 - transferir dicha primera suspensión espesa catalizadora desde dicho recipiente de mezcla hasta un reactor de bucle de polimerización de etileno con una concentración adecuada para polimerizar etileno,
 - aumentar la relación de dicho diluyente con respecto a dicho primer catalizador de polimerización de etileno en dicha primera suspensión espesa catalizadora,
 - detener el suministro de dicha primera suspensión espesa catalizadora a dicho recipiente de mezcla,
 - detener el suministro de dicha primera suspensión espesa catalizadora a dicho reactor de bucle de polimerización de etileno,
 - detener el suministro de etileno a dicho reactor de bucle de polimerización de etileno,
 - retirar dicha primera suspensión espesa catalizadora de dicho reactor de bucle de polimerización de etileno,
 - vaciar dicho recipiente de mezcla,
 - aclarar opcionalmente dicho recipiente de mezcla con diluyente nuevo,
 - transferir a dicho recipiente de mezcla un segundo catalizador de polimerización de etileno y un segundo diluyente, proporcionando, de ese modo, una segunda suspensión espesa catalizadora,
 - reducir la relación de dicho segundo diluyente con respecto a dicho segundo catalizador de polimerización de etileno en dicho recipiente de mezcla para obtener una concentración de dicho segundo catalizador de polimerización de etileno en dicho segundo diluyente adecuada para polimerizar etileno,
 - transferir dicha segunda suspensión espesa catalizadora de polimerización de etileno desde dicho recipiente de mezcla hasta dicho reactor de polimerización de etileno,
 - restablecer el suministro de etileno a dicho reactor de bucle de polimerización de etileno,
 - reanudar la polimerización de etileno en dicho reactor de bucle de polimerización de etileno.
2. Un procedimiento según la reivindicación 1, mediante el cual el vaciado de dicho recipiente de mezcla se lleva a cabo en un periodo de entre 15 minutos y 120 minutos.
3. Un procedimiento según la reivindicación 2, mediante el cual dicho recipiente de mezcla tiene una capacidad de 500 l de diluyente.
4. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, mediante el cual dicho primer catalizador de polimerización de etileno y/o dicho segundo catalizador de polimerización de etileno es un catalizador de metalloceno.
5. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, mediante el cual dicho diluyente es isobutano.
6. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende, además, la etapa de aclarar un conducto que transfiere dicho primer catalizador de polimerización de etileno a dicho recipiente de mezcla con diluyente.
7. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende, además, la etapa de: liberar sustancialmente dicho reactor de polimerización de etileno de dicho primer catalizador de polimerización de etileno antes de alimentar dicho reactor con dicho segundo catalizador de polimerización de etileno.
8. Un procedimiento según la reivindicación 7, que comprende, además, la etapa de: añadir un agente eliminador a dicho reactor de polimerización de etileno para retirar dicho primer catalizador de polimerización de etileno de dicho reactor.
9. Un procedimiento según la reivindicación 8, mediante el cual dicho agente eliminador está seleccionado de una lista que consiste en agua, monóxido de carbono y oxígeno.
10. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende, además, la etapa de reducir progresivamente el suministro de etileno a dicho reactor de polimerización de etileno.
11. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, que comprende, además, la etapa de añadir intermitentemente etileno al reactor antes de que se introduzca la segunda suspensión espesa catalizadora de polimerización de etileno en dicho reactor de polimerización.
12. El uso en una instalación de reactor de polimerización de etileno de un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 para el uso secuencial de al menos dos catalizadores de polimerización de etileno.

13. El uso según la reivindicación 12, en el que dicho primer catalizador de polimerización de etileno es un catalizador de Ziegler-Natta, un catalizador de cromo o un catalizador de metaloceno.
14. El uso según la reivindicación 12 o 13, en el que dicho segundo catalizador de polimerización de etileno es un catalizador de Ziegler-Natta, un catalizador de cromo o un catalizador de metaloceno.
- 5 15. El uso según las reivindicaciones 12 a 14, en el que dichos catalizadores primero y segundo de polimerización de etileno son incompatibles.
- 10 16. El uso según la reivindicación 12 o 13, mediante el cual dicho segundo catalizador de polimerización de etileno es para producir en dicho reactor de polimerización de etileno un polietileno con un índice de flujo de fundido menor que para un polietileno obtenido en dicho reactor de polimerización de etileno con dicho primer catalizador de polimerización de etileno.
17. El uso según la reivindicación 14, mediante el cual se omite el aclarado de dicho recipiente de mezcla con diluyente nuevo.

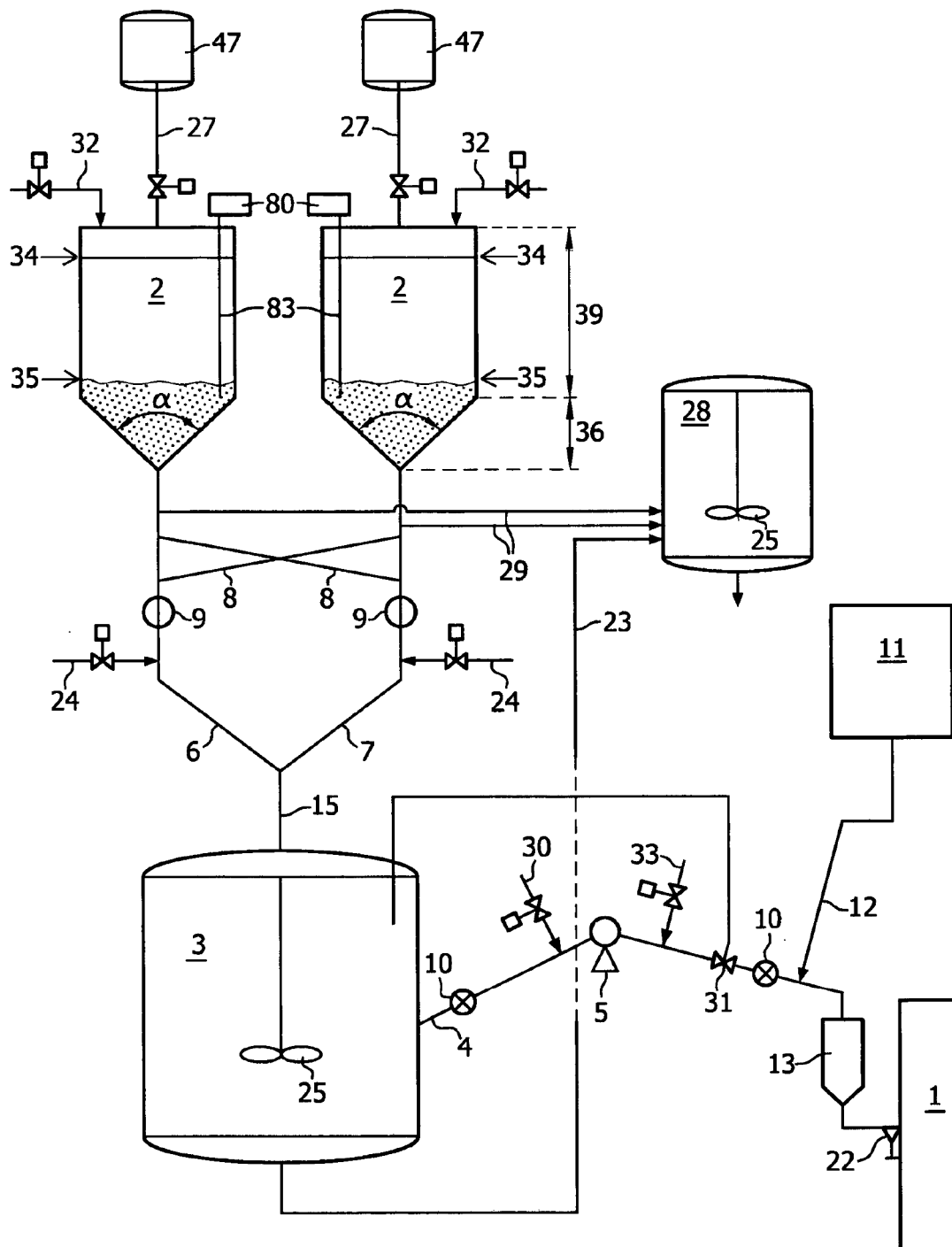


FIG. 1