

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 543 635**

51 Int. Cl.:

C08F 10/00 (2006.01)

C08F 2/42 (2006.01)

C08F 2/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.02.2011 E 11705413 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.05.2015 EP 2536767**

54 Título: **Métodos para operación de un reactor de polimerización**

30 Prioridad:

18.02.2010 US 305623 P

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

20.08.2015

73 Titular/es:

**UNIVATION TECHNOLOGIES, LLC (100.0%)
5555 San Felipe Suite 1950
Houston, TX 77056, US**

72 Inventor/es:

**MARKEL, ERIC J.;
HAGERTY, ROBERT O.;
PANNELL, RICHARD B.;
SIELOFF, MICHAEL E. y
HOLVECK, JEROME**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 543 635 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

Métodos para operación de un reactor de polimerización

5 **CAMPO DE LA INVENCION**

Esta descripción se refiere a métodos para apagado y nueva puesta en marcha de la polimerización en un reactor de polimerización en fase gaseosa.

10 **ANTECEDENTES**

En la polimerización en fase gaseosa, una corriente gaseosa que contiene uno o más monómeros se hace pasar a través de un lecho fluidizado en condiciones de reacción en presencia de un catalizador. Se retira del reactor un producto polímero. Se introduce monómero fresco en el reactor para reemplazar el producto polímero retirado, y cualquier monómero sin reaccionar se recicla de nuevo al reactor.

15 Las apagados del proceso en un sistema auxiliar aguas arriba y/o aguas abajo del reactor requieren frecuentemente que la polimerización se pare o se "desactive". Los procedimientos de apagado van acompañados a menudo de una acumulación de catalizador y polímero en las paredes del reactor, lo que se conoce como "descolgamiento". Otro problema común es la acumulación de catalizador y polímero en la placa de distribución interna, la o las toberas de inyección, y/o la o las toberas de descarga de producto, lo que se conoce como "atascamiento" o "ensuciamiento de la placa".

20 Los procedimientos de desactivación típicos requieren que el reactor se abra, se purgue de hidrocarburos, se vacíe de partículas de polímero y catalizador, se limpie, y se cargue de nuevo con el lecho retirado o un nuevo lecho a fin de proporcionar un "lecho de siembra" de polímero. Este proceso consume mucho tiempo, es caro, y permite que entren en el reactor impurezas, tales como humedad y aire. Tales impurezas requieren otro procedimiento consumidor de tiempo para su eliminación, que implica típicamente una purga de nitrógeno a fin de reducir los niveles de impurezas a menos de 10 ppm, antes de volver a poner en marcha el reactor. Por consiguiente, existe

30 necesidad de métodos mejorados para detener y poner de nuevo en marcha la polimerización en un reactor de polimerización en fase gaseosa.

SUMARIO

35 Se proporciona un método para operar en vacío un reactor de polimerización en fase gaseosa como se describe en las reivindicaciones.

BREVE DESCRIPCIÓN DEL DIBUJO

40 La Figura 1 representa un esquema de un sistema ilustrativo de polimerización en fase gaseosa para fabricación de polímeros.

La Figura 2 muestra una representación gráfica de la velocidad superficial del gas y la carga estática de arrastre en el Ejemplo 3.

45

DESCRIPCIÓN DETALLADA

50 La cantidad de neutralizador de la polimerización añadida al reactor debería ser suficiente para reducir o detener la polimerización en el mismo, sin detener la fluidización dentro del reactor. Puede utilizarse una cantidad en exceso de neutralizador de la polimerización, es decir una cantidad mayor que la necesaria para detener la polimerización, pero más preferiblemente, la cantidad añadida es suficiente para reducir la velocidad de polimerización en un 90%, 95%, 98%, 99%, 99,9%, 99,99%, 99,999%, ó 100%. Una reducción de 99% en la velocidad de polimerización significa que la polimerización tiene lugar sólo al 1% de la velocidad de polimerización original antes de la introducción del neutralizador de la polimerización. Una reducción de 100% en la velocidad de polimerización significa que no tiene

55 lugar en el reactor polimerización alguna.

La cantidad o concentración del neutralizador de la polimerización en el reactor puede variar dependiendo del tamaño del reactor y el periodo de tiempo deseado para El apagado de la polimerización. Por ejemplo, la cantidad o concentración del neutralizador de la polimerización en el reactor puede ser al menos 1 parte por millón en volumen ("ppmv"), 5 ppmv, 10 ppmv, 30 ppmv, 50 ppmv, 100 ppmv, 250 ppmv, 500 ppmv, o 1000 ppmv. En otro ejemplo, la cantidad o concentración del neutralizador de la polimerización en el reactor puede oscilar desde un valor bajo de 1 ppmv, 2 ppmv, o 3 ppmv a un valor alto de 10 ppmv, 30 ppmv, ó 50 ppmv. Durante la marcha en vacío del reactor, la concentración del neutralizador de la polimerización puede mantenerse en una concentración mínima de 1 ppmv, 2 ppmv, 3 ppmv, 4 ppmv, 5 ppmv, 6 ppmv, 7 ppmv, 8 ppmv, 9 ppmv, ó 10 ppmv.

65

El neutralizador de la polimerización puede añadirse al reactor desde cualquier lugar o número de lugares dentro del sistema de polimerización. Por ejemplo, el neutralizador de la polimerización puede introducirse directamente en el reactor, con la alimentación al reactor, la alimentación de catalizador, al fluido de ciclo, o cualquier combinación de los mismos. Preferiblemente, el neutralizador de la polimerización se introduce directamente en el reactor y/o el fluido del ciclo.

Neutralizadores de la polimerización adecuados pueden incluir, pero sin carácter limitante, una o más bases de Lewis tales como monóxido de carbono, dióxido de carbono, agua, o cualquier combinación de los mismos. En un ejemplo, el neutralizador de la polimerización puede incluir monóxido de carbono, dióxido de carbono, o una combinación de los mismos. En otro ejemplo, el neutralizador de la polimerización puede ser monóxido de carbono.

La recuperación del producto polímero puede ajustarse, es decir, reducirse, aumentarse y/o detenerse, en cualquier momento antes, después, o al mismo tiempo que se introduce el neutralizador de la polimerización en el reactor. Por ejemplo, la recuperación del producto polímero puede detenerse cuando el neutralizador de la polimerización se introduce en el reactor. En otro ejemplo, el producto polímero puede detenerse dentro de aproximadamente ± 1 minuto, aproximadamente ± 5 minutos, o aproximadamente ± 10 minutos del momento en que se introduce el neutralizador de la polimerización en el reactor.

La velocidad con la que se introduce en el reactor la alimentación al reactor puede ajustarse también, es decir, reducirse, aumentarse y/o detenerse, en cualquier momento antes, después, o al mismo tiempo que se introduce el neutralizador de la polimerización en el reactor. Por ejemplo, la introducción de la alimentación al reactor puede detenerse cuando el neutralizador de la polimerización se introduce en el reactor. En otro ejemplo, la introducción de la alimentación al reactor puede detenerse dentro de aproximadamente ± 1 minuto, aproximadamente ± 5 minutos, o aproximadamente ± 10 minutos del momento en que se introduce el neutralizador de la polimerización en el reactor.

Cada componente particular de la alimentación al reactor, v.g. monómero(s), agentes de condensación inducida ("ICAs"), hidrógeno, y/o gases inertes tales como nitrógeno, puede detenerse al mismo tiempo o en momentos diferentes unos con respecto a otros. Por ejemplo, todos los componentes de la alimentación al reactor pueden detenerse al mismo tiempo. En otro ejemplo, para una alimentación al reactor que tenga uno o más monómeros y uno o más ICA(s), la introducción del o de los ICA(s) puede detenerse antes de la introducción del neutralizador de la polimerización, y la introducción del o de los monómeros puede detenerse al mismo tiempo o después que se introduce el neutralizador de la polimerización en el reactor. En otro ejemplo adicional, para una alimentación al reactor que tenga uno o más monómeros y uno o más ICAs, tanto el o los ICA(s) como el o los monómeros pueden detenerse antes de la introducción del neutralizador de la polimerización en el reactor, y la introducción del o de los ICA(s) puede detenerse antes de detener la introducción del o de los monómeros.

Adicionalmente, la velocidad con la que se introduce la alimentación de catalizador en el reactor puede ajustarse, es decir reducirse, aumentarse y/o detenerse, en cualquier momento antes, después, o al mismo tiempo que se introduce el neutralizador de la polimerización en el reactor. Por ejemplo, la introducción de la alimentación de catalizador puede detenerse cuando el neutralizador de la polimerización se introduce en el reactor. En otro ejemplo, la introducción de la alimentación de catalizador puede detenerse dentro de aproximadamente ± 1 minuto, aproximadamente ± 5 minutos, o aproximadamente ± 10 minutos del momento en que se introduce el neutralizador de la polimerización en el reactor.

Cada componente particular de la alimentación de catalizador, v.g. catalizador(es), activador(es), y/o aditivos, puede detenerse al mismo tiempo o en momentos diferentes unos con respecto a otros. Por ejemplo, todos los componentes de la alimentación de catalizador pueden detenerse al mismo tiempo. En otro ejemplo, para una alimentación de catalizador que tenga un primer sistema catalizador y un segundo sistema catalizador, la introducción del primer sistema catalizador puede detenerse antes de la introducción del neutralizador de la polimerización, y la introducción del segundo sistema catalizador puede detenerse al mismo tiempo o después que se introduce el neutralizador de la polimerización en el reactor. En otro ejemplo adicional, para una alimentación de catalizador que tenga un primer sistema catalizador y un segundo sistema catalizador, pueden detenerse ambos sistemas catalizadores primero y segundo antes de la introducción del neutralizador de la polimerización en el reactor, y la introducción del primer sistema catalizador puede detenerse antes de El apagado de la introducción del segundo sistema catalizador.

Como parte del procedimiento de marcha en vacío, puede ajustarse la presión en el reactor. La presión en el reactor puede ajustarse por retirada de al menos una porción de los gases y/o líquidos del interior del reactor o adición de gases y/o líquidos al reactor. Por ejemplo, la presión en el reactor puede reducirse por ventilación o purga de al menos una porción de los gases y/o líquidos del interior del reactor.

La presión de marcha en vacío puede ser menor que o mayor que la presión de operación. Preferiblemente, la presión de marcha en vacío es menor que la presión de operación. Por ejemplo, la presión normal de operación en el reactor puede oscilar desde un valor bajo de 1000 kPag, 1200 kPag, 1400 kPag, o 1500 kPag a un valor alto de 1800 kPag, 2200 kPag, 2300 kPag, o 2400 kPag. Durante la operación a vacío, sin embargo, la presión puede reducirse a 500 kPag, 600 kPag, 700 kPag, 800 kPag, o 900 kPag. La presión en el reactor puede reducirse por

ventilación o purga de al menos una porción de los gases y/o líquidos en el interior del reactor antes, al mismo tiempo, o después que se introduce el neutralizador de la polimerización en el reactor.

5 Si la presión en el reactor se aproxima a o desciende por debajo de una presión de marcha en vacío deseada, pueden introducirse gases y/o líquidos en el reactor para aumentar la presión en el mismo. Por ejemplo, puede introducirse nitrógeno en el reactor para aumentar la presión en el reactor a una presión deseada de marcha en vacío. La presión de marcha en vacío puede ser menor que la presión de operación, igual a la presión de operación, o mayor que la presión de operación del reactor.

10 El procedimiento de marcha en vacío incluye ajustar la velocidad superficial del fluido de ciclo que fluye a través del reactor, la cual se ajusta a partir de una velocidad superficial de operación a una velocidad superficial de marcha en vacío. La caída de presión a través del lecho fluidizado es igual a o ligeramente mayor que el peso del lecho fluidizado medido por el área de la sección transversal. Por tanto la misma es dependiente de la geometría del reactor. Para mantener un lecho fluidizado viable en el reactor, la velocidad superficial del gas a través del lecho
15 tiene que sobrepasar el flujo mínimo requerido para la fluidización. Durante las condiciones operativas, preferiblemente la velocidad superficial del gas es al menos dos veces la velocidad de flujo mínima. La velocidad superficial de operación del gas puede oscilar desde un valor bajo de 0,3 m/s, 0,35 m/s, 0,4 m/s, 0,5 m/s a un valor alto de 1 m/s, 1,4 m/s, 1,8 m/s, o 2 m/s. Ordinariamente, la velocidad superficial del gas no excede de 1,5 m/s y usualmente es suficiente una velocidad no mayor que 0,8 m/s.

20 La velocidad superficial de marcha en vacío es menor que la velocidad superficial de operación. Por ejemplo, un reactor con una velocidad superficial de operación de 0,6 a 0,8 m/s de flujo de fluido de ciclo a su través puede reducirse a 0,5 hasta 0,6 m/s durante la marcha en vacío, por ejemplo 0,55 m/s. La velocidad superficial puede reducirse antes, después, y/o al mismo tiempo que se introduce el neutralizador de la polimerización en el reactor.

25 El uso de una velocidad superficial menor del gas durante el procedimiento de marcha en vacío puede ayudar a disminuir la carga estática de arrastre del catalizador durante la marcha en vacío. Pequeños cambios en la velocidad superficial del gas pueden dar como resultado grandes cambios en la carga estática de arrastre. Así, la reducción o disminución de la velocidad superficial del gas durante la marcha en vacío o los procedimientos de puesta en
30 marcha pueden disminuir la carga estática de arrastre. Las reducciones en la carga estática de arrastre pueden conducir a reducciones en el descolgamiento y ensuciamiento del reactor. El nivel de carga estática del reactor puede medirse utilizando una sonda estática, como se describe en la publicación PCT WO 2008/016478. Por ejemplo, el nivel de carga estática en el reactor puede medirse utilizando una sonda estática superior localizada cerca del extremo superior del lecho fluidizado. Esta sonda de carga estática superior puede proporcionar una
35 medida de la carga estática de arrastre, la carga estática en o cerca del extremo superior del lecho fluidizado o cerca de las corrientes de salida del reactor.

Opcionalmente, la composición de la mezcla fluida dentro del reactor puede ajustarse desde una composición de
40 operación a una composición de marcha en vacío. Por ejemplo, los componentes polimerizable y/o modificadores dentro del sistema de polimerización pueden ventilarse como un gas de purga del reactor para reducir la concentración en el mismo. La concentración de componentes polimerizable y/o modificadores en el sistema de polimerización puede reducirse hasta menos de 30% en volumen, 20% en volumen, 17% en volumen, 15% en volumen, 12% en volumen, 10% en volumen, 8% en volumen, 6% en volumen, o 5% en volumen. Por ejemplo, la
45 composición de marcha en vacío del gas en el sistema de polimerización puede tener menos de 10% en volumen de componentes gaseosos polimerizables y modificadores combinados, v.g. monómeros e ICAs, y más de 90% en volumen de gases inertes, tales como nitrógeno. Los gases inertes tales como nitrógeno pueden introducirse en el sistema de polimerización a fin de mantener una cantidad suficiente de medio gaseoso y/o líquido introducida en el reactor como el fluido del ciclo.

50 La cantidad de ICA(s) en el reactor puede reducirse antes de El apagado de la alimentación al reactor y/o la alimentación de catalizador. Por ejemplo, antes de la apagado, los componentes polimerizables y/o el hidrógeno, si está presente, la concentración de ICA(s) puede reducirse a menos de 17% molar, menos de 15% molar, menos de 13% molar, menos de 11% molar, o menos de 9% molar, menos de 7% molar, menos de 5% molar, menos de 3% molar, o incluso menos de 1% molar. La concentración de ICA(s), si están presentes, puede reducirse antes,
55 después, y/o al mismo tiempo que se introduce el neutralizador de la polimerización en el reactor. Por ejemplo, la concentración del o los ICA(s) puede reducirse desde una concentración de operación a una concentración intermedia entre las concentraciones de operación y marcha en vacío antes de introducir el neutralizador de la polimerización en el reactor.

60 La cantidad o porción del fluido de ciclo condensado cuando se introduce en el reactor puede reducirse antes de El apagado de la alimentación al reactor y/o la alimentación de catalizador. Por ejemplo, durante la operación normal, la cantidad del fluido del ciclo condensado cuando se introduce en el reactor puede oscilar desde un valor bajo de 1% en peso, 5% en peso, o 10% en peso hasta un valor alto de 20% en peso, 30% en peso, o 40% en peso. Antes de introducir el neutralizador de la polimerización y/o antes de detener la alimentación al reactor y/o la alimentación
65 de catalizador, la cantidad del fluido de ciclo condensado cuando se introduce en el reactor puede reducirse a menos de 20% en peso, menos de 18% en peso, menos de 16% en peso, menos de 14% en peso, menos de 12%

en peso, menos de 10% en peso, menos de 8% en peso, o menos de 6% en peso. Por ejemplo, la cantidad del fluido del ciclo condensado cuando se introduce en el reactor puede ajustarse hasta oscilar desde 2% en peso a aproximadamente 17% en peso, 5% en peso a 15% en peso, o 7% en peso a 13% en peso antes de introducir el neutralizador de la polimerización y/o detener la alimentación al reactor y/o la alimentación del catalizador.

5 Los componentes gaseosos polimerizables y/o modificadores ventilados del reactor pueden introducirse en una antorcha u otro sistema o dispositivo de evacuación. Si los gases purgados se envían a la antorcha, puede recuperarse el calor por la combustión de los hidrocarburos y utilizarse, por ejemplo, para generar vapor. Los gases purgados pueden almacenarse también, por ejemplo en un tanque de almacenamiento para introducción posterior
10 en el sistema de polimerización. Los gases purgados pueden introducirse también en una formación subterránea para recuperación y uso posteriores. Los gases purgados pueden introducirse también en otros procesos de refinería para la producción de uno o más productos químicos u otros productos.

15 Opcionalmente, la temperatura en el interior del reactor puede ajustarse. La temperatura en el interior del reactor puede reducirse, antes, después, y/o al mismo tiempo que se introduce el neutralizador de la polimerización en el reactor. La temperatura de marcha en vacío puede ser 85°C o menos, 83°C o menos, 80°C o menos, o 77°C o menos. La temperatura dentro del reactor puede mantenerse a una temperatura de marcha en vacío que puede oscilar desde aproximadamente la del ambiente o temperatura "de la sala" a 79°C, 82°C u 84°C. La reducción o apagado de la polimerización dentro del reactor puede reducir o eliminar el calor producido por la misma, que puede
20 reducir la temperatura en el interior del reactor. La temperatura en el interior del reactor puede reducirse y/o mantenerse también por ajuste de la temperatura de un medio de transmisión de calor utilizado para ajustar la temperatura del fluido de ciclo, por ejemplo.

25 Si la temperatura ambiente fuera del reactor es fría, v.g. menor que 25°C, el lecho fluidizado puede tender a enfriarse por debajo de una temperatura de marcha en vacío deseada, debido a la disminución o falta de generación de calor en el interior del reactor debida a una velocidad reducida o terminación de la polimerización. Para compensar el enfriamiento del lecho fluidizado, la temperatura del medio de transmisión de calor puede incrementarse. Sin embargo, para evitar el ensuciamiento de la placa y/o el descolgamiento u otra acumulación de polímero en el interior del reactor, la temperatura de un medio de transmisión de calor utilizado para calentar el fluido
30 del ciclo introducido en el reactor puede monitorizarse y controlarse. La temperatura del medio de transmisión de calor puede mantenerse a una temperatura menor que 95°C, menor que 91°C, menor que 89°C, menor que 85°C, menor que 81°C, menor que 78°C, o menor que 75°C. La elevación del medio de transmisión de calor más allá de 80°C, 85°C, 90°C, o 95°C podría conducir a ensuciamiento de la placa u otro descolgamiento dentro del reactor después de la introducción del fluido de ciclo en el mismo.

35 Durante la operación normal, es decir la producción de polímero, en una serie dada de condiciones de operación, el lecho fluidizado se mantiene esencialmente a una altura constante por retirada de una porción del lecho como producto polímero a la velocidad de formación del producto polímero particulado. Dado que la velocidad de generación de calor durante la polimerización está relacionada directamente con la velocidad de formación de producto, una medida del aumento de temperatura del fluido a través del reactor (la diferencia entre la temperatura de entrada del fluido del ciclo y la temperatura de salida del fluido del ciclo) es indicativa de la velocidad de formación del polímero particulado a una velocidad de fluido constante si no está presente en el fluido de entrada cantidad alguna de líquido vaporizable o sólo una cantidad insignificante del mismo. El aumento de temperatura del fluido a través del reactor, es decir la temperatura del gas de ciclo que sale del reactor menos la temperatura del gas
40 de ciclo introducido en el reactor, puede designarse como "DT" o "ΔT". Una DT normal o típica para el reactor durante la producción de polímero puede oscilar desde un valor bajo de 5°C, 10°C, ó 15°C a un valor alto de 40°C, 50°C, ó 55°C.

45 Durante la marcha en vacío del sistema de polimerización, el valor DT del reactor puede oscilar desde un valor bajo de -15°C, -11°C, o -8°C a un valor alto de -4°C, -2°C ó 0°C. El DT particular puede depender de la temperatura ambiente fuera del reactor, la temperatura del medio de transmisión de calor, el tamaño del reactor particular, o cualquier combinación de éstos. En al menos un ejemplo, la temperatura en el interior del reactor puede dejarse descender a la temperatura ambiente circundante, es decir a la de los cambiadores de calor utilizados para enfriar el fluido del ciclo durante la operación y/o el calentamiento durante la marcha en vacío pueden puentearse u operarse
50 a la temperatura ambiente.

55 La altura del lecho fluidizado durante la marcha en vacío del reactor puede variar. La altura del lecho fluidizado puede estar basada, al menos en parte, en el polímero particular que se produce en el reactor en el momento de iniciarse el procedimiento de marcha en vacío, el polímero particular a producir después del periodo de tiempo que el reactor se mantiene operando en vacío, o una combinación de los mismos. El ajuste de la velocidad de recuperación del producto polímero puede realizarse de una manera que ajuste la altura del lecho fluidizado a un nivel deseado. Por ejemplo, la altura del lecho fluidizado puede incrementarse por reducción o apagado de la cantidad de producto polímero recuperada del reactor mientras se continúa la polimerización, es decir antes de introducir el neutralización de la polimerización en el reactor. En otro ejemplo, la altura del lecho fluidizado puede reducirse por aumento de la cantidad de producto polímero recuperada del reactor, reducción de la cantidad de componentes polimerizables introducida desde la corriente de alimentación, o una combinación de las mismas.
60
65

Puede ser deseable tener diferentes alturas del lecho fluidizado operando en vacío dependiendo del polímero particular en el interior del reactor. Durante la operación normal, el reactor puede operarse de tal modo que la altura del lecho fluidizado oscile desde un valor bajo de -1 m, 0 m, ó 0,2 m a un valor alto de 0,5 m, 1 m, ó 1,5 m con relación al cuello del reactor. El "cuello" hace referencia a la unión o conexión entre una sección cilíndrica y una sección de transición del reactor. Durante la marcha en vacío del reactor, la altura del lecho fluidizado puede caer o descender si, por ejemplo, la velocidad superficial del fluido del ciclo que fluye a través del lecho fluidizado se reduce. Como tal, puede ser también deseable aumentar o elevar la altura del lecho fluidizado antes de introducir el neutralizador de la polimerización. Antes de la introducción del neutralizador de la polimerización en el reactor y/o de El apagado de la alimentación al reactor y/o la alimentación del catalizador, la altura del lecho fluidizado puede ajustarse a 0 m, aproximadamente 0,5 m, 1 m, 1,5, 2 m, ó 2,5 m por encima del cuello del reactor. Dependiendo del polímero particular en el interior del reactor y de la altura del lecho fluidizado antes de la introducción del neutralizador de la polimerización, la altura del lecho fluidizado durante la marcha en vacío puede oscilar desde un valor bajo de -4 m, -3 m, ó -2 m a un valor alto de -1,5 m, -1 m, ó -0,5 m con relación al cuello del reactor.

El procedimiento de marcha en vacío del reactor puede ser una transición del reactor desde un estado de operación a un estado de marcha en vacío, en el que el reactor puede operar en vacío durante cualquier periodo de tiempo deseado, es decir, con circulación continuada de los gases a su través a fin de mantener un lecho fluidizado reducido o ausente de polimerización en él. El periodo de tiempo durante el cual puede mantenerse el reactor en un estado de marcha en vacío puede oscilar desde unos cuantos minutos u horas a días o incluso semanas. Por ejemplo, el reactor puede mantenerse en un estado de marcha en vacío durante un periodo de tiempo que oscila desde un valor bajo de 1 hora, 10 horas, o 1 día, hasta un valor alto de 4 días, 6 días, 8 días, 10 días, 12 días, 14 ó 16 días.

Después que ha pasado el periodo de tiempo para la marcha en vacío del reactor, puede iniciarse un procedimiento de nueva puesta en marcha del reactor. La reanudación de la polimerización puede incluir reducir la concentración del neutralizador de la polimerización a menos de 3 ppmv, menos de 2 ppmv, menos de 1 ppmv, o menos de 0,5 ppmv. La concentración del neutralizador de la polimerización puede reducirse por ventilación de una porción del gas del ciclo del reactor. Pueden introducirse nitrógeno u otros gases inertes en el reactor a fin de mantener un volumen deseado de gas de ciclo y presión en el sistema de polimerización. La alimentación del reactor puede introducirse también además de o en lugar de los gases inertes.

El procedimiento de reanudación de la puesta en marcha puede incluir también la reintroducción de la alimentación al reactor, reintroducción de la alimentación del catalizador, ajuste de la velocidad de retirada de los gases del reactor por la línea de ventilación o purga, ajuste de la velocidad superficial de los gases o fluido de ciclo a través del reactor, ajuste de la temperatura del medio de transmisión de calor utilizado para ajustar la temperatura del fluido de ciclo, ajuste de la presión en el interior del reactor, reanudación de la recuperación del producto polímero, y/o ajuste de la altura del lecho fluidizado en el interior del reactor. La reintroducción del catalizador y la alimentación al reactor, la tasa de recuperación de la ventilación, el ajuste de la temperatura, presión y velocidad superficial del gas en el reactor, la reanudación de la recuperación del producto polímero, el ajuste de la temperatura del medio de transmisión de calor, y/o la altura del lecho fluidizado pueden encontrarse en cualquier orden o secuencia.

El orden o secuencia de la reanudación de la puesta en marcha del reactor puede seguir generalmente el orden de reducción de la concentración del neutralizador de la polimerización en el reactor, reanudación de la alimentación al reactor, ajuste de la altura del lecho fluidizado en el reactor, reanudación de la alimentación de catalizador, y reanudación de la recuperación del producto polímero. La presión puede ajustarse durante la introducción de la alimentación al reactor, v.g. a medida que la alimentación al reactor se introduce en el reactor puede aumentar la presión en el mismo. Si la introducción de la alimentación al reactor sola es insuficiente para aumentar la presión al valor de presión deseado, pueden añadirse al mismo nitrógeno u otros gases no reactivos. La temperatura puede ajustarse o mantenerse a una temperatura de 80°C a 90°C, v.g. 85°C durante cualquier periodo de tiempo deseado. Cuando el catalizador se introduce en el reactor y la concentración del neutralizador de la polimerización se ha reducido suficientemente, puede comenzar la polimerización. El calor generado por la polimerización después de la reanudación de la puesta en marcha puede aumentar la temperatura en el interior del reactor. Para reducir o mantener una temperatura deseada en el interior del reactor, la temperatura del medio de transmisión de calor puede ajustarse de tal manera que el fluido de ciclo tenga una temperatura deseada antes de la introducción en el reactor.

La alimentación al reactor puede reintroducirse a una velocidad menor que la velocidad de operación normal, igual a la velocidad de operación normal, o mayor que la velocidad de operación normal. Las velocidades de diversos componentes de la alimentación al reactor, v.g. monómero(s), ICA(s), y/o hidrógeno pueden reintroducirse a diversas velocidades. La reintroducción de cada componente en la alimentación al reactor puede comenzar al mismo tiempo o en momentos diferentes unos con respecto a otros. Para una alimentación al reactor que incluye etileno, hexeno, isopentano, e hidrógeno, la reintroducción de cada componente puede iniciarse en momentos diferentes. Por ejemplo, puede comenzarse con la reintroducción del hexeno, que puede ir seguida por el etileno, que puede ir seguido a su vez por el isopentano, el cual puede ir seguido finalmente por el hidrógeno. En otro ejemplo, el hexeno, etileno e isopentano pueden introducirse todos ellos aproximadamente al mismo tiempo, lo cual puede ir seguido por

la reintroducción de hidrógeno. En otro ejemplo adicional, puede iniciarse la introducción de hexeno y etileno, que pueden ir seguidos por el isopentano y finalmente por el hidrógeno.

5 La reintroducción de cada componente en la alimentación al reactor puede ser continua o intermitente. La reintroducción de uno o más componentes de la alimentación al reactor puede ser continua y la reintroducción de uno o más componentes de la alimentación al reactor puede ser intermitente. Dependiendo del polímero particular que se produzca en el reactor, la cantidad y velocidad particulares a las que se reintroduce cada componente pueden variar durante la reanudación de la operación y la operación del sistema de polimerización.

10 A medida que se reintroducen en el reactor la alimentación al reactor y/o los gases inertes, la presión en el reactor puede aumentar desde la presión de marcha en vacío a la presión de operación, o una presión intermedia entre la presión de marcha en vacío y la presión de operación. Por ejemplo, si la presión de marcha en vacío está comprendida entre 600 kPag a 800 kPag y la presión de operación deseada oscila entre 2000 kPag y 2400 kPag, la presión en el interior del reactor puede aumentarse hasta una presión intermedia entre 1700 kPag y 1900 kPag por
15 la reintroducción de la alimentación al reactor y/o las sustancias inertes. Una vez que se ha reanudado la operación de la polimerización, es decir después que la reintroducción de la alimentación de catalizador y la alimentación al reactor se han reanudado y la concentración del neutralizador de la polimerización se ha reducido suficientemente, la velocidad de introducción de la alimentación al reactor puede ajustarse a las velocidades de operación deseadas. En otro ejemplo, la velocidad de introducción de la alimentación al reactor puede llevarse a las velocidades de
20 operación deseadas en lugar de una velocidad intermedia entre la marcha en vacío y la producción normal.

La velocidad superficial del gas de ciclo a través del reactor puede mantenerse a la velocidad de la marcha en vacío, ajustarse a la velocidad de operación, o ajustarse a una velocidad intermedia entre la velocidad de marcha en vacío y la velocidad operativa. Los gases o el fluido del interior del sistema de polimerización pueden eliminarse por la vía
25 de la ventilación para mantener una presión en el reactor deseada y/o para ajustar la concentración de uno o más componentes, v.g. monómero(s), ICA(s), hidrógeno. Una vez que se alcanza la presión deseada y las velocidades de flujo "velocidades de reanudación" para cada componente de la alimentación al reactor, el catalizador puede reintroducirse en el reactor.

30 La velocidad de catalizador reintroducido inicialmente en el reactor puede ser menor que la velocidad de operación normal. La velocidad inicial de alimentación de catalizador reintroducida puede oscilar desde un valor bajo de 15%, 20% ó 25% a un valor alto de 35%, 40%, ó 50% de la velocidad de operación normal. Por ejemplo, si el catalizador se introdujo a una velocidad de 10 kg/h durante la operación normal, la cantidad de catalizador reintroducida después de la reanudación de la puesta en marcha puede ser 2,7 kg/h, 3 kg/h, 3,3 kg/h, o 3,7 kg/h. Una vez que la polimerización ("encendido") ha comenzado en el reactor, la velocidad de introducción de catalizador puede
35 aumentarse hasta las velocidades de operación normales. Preferiblemente, la velocidad de introducción del catalizador se incrementa a lo largo de un periodo de tiempo. Por ejemplo, la velocidad de introducción de catalizador puede incrementarse a lo largo de un periodo de tiempo de 0,5 horas, 1 hora, 2 horas, 3 horas, 4 horas, 5 horas o 6 horas.

40 La altura del lecho fluidizado puede ajustarse desde una altura de marcha en vacío a una altura de reanudación de la puesta en marcha que puede ser menor o mayor que la altura de la marcha en vacío. La altura particular del lecho fluidizado después de la reanudación de la puesta en marcha puede depender, al menos en parte, del polímero particular a producir en el reactor una vez que comienza la polimerización. Por ejemplo, la altura del lecho fluidizado
45 puede aumentarse por introducción de un polímero al lecho fluidizado. Si el reactor está operando en vacío y se desea aumentar la altura del lecho fluidizado, pueden introducirse en el reactor gránulos de polímero, cuentas, escamas, aumentando con ello la altura del lecho fluidizado. En otro ejemplo, la altura del lecho fluidizado puede aumentarse por retardo de la reanudación de la puesta en marcha de recuperación del producto polímero después que se ha reiniciado la polimerización.

50 Una vez que se ha reiniciado la introducción del catalizador y se ha reiniciado la polimerización, puede reiniciarse la recuperación del producto polímero. La velocidad de recuperación del producto puede ser menor que la velocidad de operación normal y puede aumentar a medida que aumenta la cantidad de producción de polímero. La producción de producto polímero puede aumentar a medida que aumenta la velocidad de introducción del catalizador y la
55 alimentación al reactor. La producción de producto polímero puede incrementarse también a medida que aumenta la concentración de componentes modificadores gaseosos y/o líquidos tales como ICAs en la alimentación al reactor. Otra vía para ajustar la altura del lecho fluidizado puede ser retardar la recuperación del producto polímero hasta que se alcanza la altura del lecho fluidizado deseada o aumentar la velocidad de recuperación del producto polímero si se desea reducir la altura del lecho.

60 El tiempo requerido para reiniciar la puesta en marcha del reactor desde la marcha en vacío a las condiciones de operación normal puede oscilar desde un valor bajo de 1 hora, 3 horas, 5 horas, o 7 horas hasta un valor alto de 10 horas, 15 horas, 20 horas, 25 horas, o 30 horas. Durante la reanudación de la puesta en marcha del reactor, pueden ejecutarse otras conexiones de operación y procedimientos de monitorización típicos o normales en condiciones o
65 valores "modificados" o "moderados" durante cierto periodo de tiempo después de la reiniciación de la polimerización. Por ejemplo, si el sistema de polimerización opera en modo condensado, una técnica común para

monitorización del reactor puede incluir la monitorización de un parámetro de control de la pegajosidad ("dMRT") tal como una temperatura reducida de iniciación de la fusión o valor "dMIT", que puede proporcionar una estimación en cuanto al grado de pegajosidad del polímero en el reactor. Condiciones moderadas de puesta en marcha o reanudación de la puesta en marcha pueden incluir operar en el reactor a una dMIT de 0°C o un valor dMIT dentro de $\pm 1^\circ\text{C}$, $\pm 1,5^\circ\text{C}$, o $\pm 2^\circ\text{C}$ durante cierto periodo de tiempo cuando la dMIT normal varía desde 5°C a 10°C. Detalles adicionales de la monitorización de un parámetro de control de la pegajosidad pueden ser como se discute y se describe en la Publicación de la Solicitud de Patente U.S. No. 2008/0065360 y la Solicitud Provisional de Patente U.S. No. 60/842.747. Otro método para monitorización de la polimerización puede incluir la estimación de las emisiones acústicas dentro del reactor, lo cual puede proporcionar también una estimación en cuanto al grado de pegajosidad del polímero en el reactor. Las condiciones de emisiones acústicas normales o típicas pueden modificarse de tal manera que los valores óptimos durante la reanudación de la puesta en marcha varíen respecto a los deseados durante la polimerización normal. Detalles adicionales de monitorización de un reactor de polimerización por emisiones acústicas pueden ser como se discute y se describe en la Publicación U.S. No. 2007/0060721. Otra condición "modificada" de reanudación de la puesta en marcha puede incluir operar el sistema de polimerización a un nivel o concentración de ICAs que oscila desde un valor bajo de 8,5% molar, 9% molar, o 9,5% molar, a un valor alto de 10,5% molar, 11% molar, u 11,5% molar en el caso de que el nivel normal deseado fuese mayor.

La reanudación de la puesta en marcha del reactor puede comenzar después de corrección o terminación de uno o más indicadores de apagado. Por ejemplo, si el indicador de apagado fuese el malfuncionamiento de un tanque de descarga, la terminación del indicador de apagado podría ocurrir una vez que se ha corregido el malfuncionamiento del tanque de descarga. No obstante, después de la corrección de cualesquiera indicador o indicadores de apagado, el sistema de polimerización puede seguir manteniéndose en un estado de marcha en vacío durante cualquier periodo de tiempo deseado.

El apagado o marcha en vacío del reactor y la reanudación de la puesta en marcha del reactor pueden ir acompañadas u marcha en vacío con ensuciamiento de la placa del reactor. El ensuciamiento de la placa es la cantidad de polímero que se ha acumulado sobre una placa distribuidora dentro del reactor. Después de la reanudación de la polimerización en un reactor que se ha mantenido funcionando en vacío, el nivel de ensuciamiento de la placa puede aumentar menos de 10%, menos de 5%, menos de 4%, menos de 3%, menos de 2%, o menos de 1%. El nivel o grado de ensuciamiento en la placa distribuidora después de la reanudación de la puesta en marcha del reactor, comparado con el existente antes de la iniciación del procedimiento de marcha en vacío, puede aumentar en menos de 3,5%, menos de 2,5%, menos de 2%, menos de 1,5%, menos de 1%, o menos de 0,5%. Por ejemplo, una placa distribuidora que se encuentra a un nivel de ensuciamiento de aproximadamente 26% puede tener un ensuciamiento menor que 26,5%, menor que 27%, menor que 27,5%, menor que 28%, o menor que 29% después de reanudación de la polimerización en el interior del reactor. En al menos un ejemplo, el nivel o grado de ensuciamiento en la placa distribuidora después de la reanudación de la operación del reactor, comparado con el existente antes de la iniciación del procedimiento de marcha en vacío, puede mantenerse inalterado.

La iniciación del procedimiento de marcha en vacío del reactor puede comenzar después de la detección de uno o más indicadores de marcha en vacío. Los uno o más indicadores de marcha en vacío pueden indicar que la polimerización dentro del reactor debería reducirse o detenerse. El procedimiento de marcha en vacío puede realizarse de una manera que no requiera El apagado completo del sistema de polimerización y/o la apertura del reactor. Como tal, el procedimiento de marcha en vacío puede describirse como una "apagado con reactor cerrado" u "marcha en vacío con reactor cerrado". Después que el uno o más indicadores de apagado ya no se detectan, el reactor puede ponerse de nuevo en marcha. Dicho de otro modo, después que el reactor se mantiene funcionando en vacío durante cierto periodo de tiempo, puede reanudarse la polimerización, y puede producirse de nuevo el producto polímero. La combinación del procedimiento de marcha en vacío y el procedimiento de regulación de la operación puede designarse como un "procedimiento cerrado de apagado y reanudación" o un "procedimiento cerrado de reanudación de la puesta en marcha del reactor".

Indicadores ilustrativos de apagado pueden incluir cualquier número de situaciones o eventos tales como un desajuste del proceso aguas arriba, un desajuste del proceso aguas abajo, una transición de un primer producto polímero a un segundo producto polímero, instrucciones u órdenes para detener de la polimerización, o cualquier combinación de los mismos. Un desajuste del proceso aguas arriba puede incluir, por ejemplo, una pérdida en una alimentación al reactor tal como los componentes gaseosos y/o líquidos polimerizables y/o modificadores, la alimentación de catalizador. Un desajuste del proceso aguas abajo puede incluir, por ejemplo, un malfuncionamiento o fallo en uno o más tanques de descarga de producto, extrusor(es) y equipo asociado con ellos. Una transición desde un producto polímero a otro producto polímero puede incluir, por ejemplo, la transición desde un producto polietileno lineal de baja densidad ("LLDPE") a un producto polietileno de alta densidad ("HDPE") o desde un primer producto HDPE a un segundo producto HDPE. La marcha en vacío del reactor en la preparación para una transición de producto puede reducir la cantidad de producto polímero "de baja calidad" producida durante la transición. Por ejemplo, la producción de polímero puede reducirse o detenerse mientras se ajustan la composición de la alimentación al reactor y/o la alimentación de catalizador.

La alimentación al reactor puede incluir cualquier hidrocarburo o combinación de hidrocarburos polimerizable(s). Por ejemplo, la alimentación al reactor puede ser cualquier monómero olefínico que incluya alquenos sustituidos e insustituidos que tienen 2 a 12 átomos de carbono, tales como etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 4-metilpent-1-eno, 1-deceno, 1-dodeceno y 1-hexadeceno. La alimentación al reactor puede incluir también uno o más gases no hidrocarbonados tales como nitrógeno y/o hidrógeno. La alimentación al reactor puede entrar en el reactor en puntos múltiples y diferentes. Por ejemplo los monómeros pueden introducirse en el lecho fluidizado de diversas maneras que incluyen inyección directa a través de una tobera (no representada) en el lecho fluidizado. El producto polímero puede ser por tanto un homopolímero o un copolímero, con inclusión de un terpolímero, que tiene una o más unidades monómeras distintas. Por ejemplo, un producto polietileno podría incluir al menos una o más olefinas y/o comonómeros distintos.

La alimentación al reactor puede incluir también los uno o más componentes modificadores tales como uno o más ICAs. ICAs ilustrativos incluyen, pero sin carácter limitante, propano, butano, isobutano, pentano, isopentano, hexano, isómeros del mismo, derivados de los mismos, y combinaciones de los mismos. Como se discute y describe anteriormente, los ICAs pueden introducirse para proporcionar una alimentación al reactor que tiene una concentración de ICA que oscila desde un valor bajo de 1% molar, 5% molar, o 10% molar a un valor alto de 25% molar, 35% molar, o 45% molar. Las concentraciones típicas de los ICAs pueden oscilar desde 14% molar, 16% molar, o 18% molar a un valor alto de 20% molar, 22% molar, o 24% molar. La alimentación al reactor puede incluir otros gases no reactivos tales como nitrógeno y/o argón. Detalles adicionales concernientes a ICAs se describen en las Patentes U.S. Núms. 5.352.749; 5.405.922; 5.436.304; y 7.122.607; y la Publicación WO No. 2005/113615(A2).

La alimentación de catalizador puede incluir cualquier catalizador, sistema catalítico, o combinación de catalizadores y/o sistemas catalíticos. Catalizadores ilustrativos pueden incluir, pero sin carácter limitante, catalizadores Ziegler-Natta, catalizadores basados en cromo, catalizadores de metaloceno y otros catalizadores mono-sitio que incluyen catalizadores que contienen Grupo 15, catalizadores bimetálicos, y catalizadores mixtos. El sistema catalítico puede incluir también AlCl_3 , cobalto, hierro, paladio, cromo/óxido de cromo o catalizadores "Phillips". Cualquier catalizador puede utilizarse solo o en combinación con cualquier otro catalizador.

El término "sistema catalítico" incluye al menos un "componente catalítico" y al menos un "activador", o alternativamente al menos un co-catalizador. El sistema catalítico puede incluir también otros componentes, tales como soportes, y no está limitado al componente catalítico y/o activador solo o en combinación. El sistema catalítico puede incluir cualquier número de componentes catalíticos en cualquier combinación como se ha descrito, así como cualquier activador en cualquier combinación como se ha descrito.

El término "componente catalítico" incluye cualquier compuesto que, una vez activado adecuadamente, es capaz de catalizar la polimerización u oligomerización de olefinas. Preferiblemente, el componente catalítico incluye al menos un átomo del Grupo 3 al Grupo 12 y opcionalmente al menos un grupo lábil unido al mismo. El término "grupo lábil" se refiere a uno o más restos químicos unidos al centro metálico del componente catalítico que puede ser sustraído del componente catalítico por un activador, produciendo con ello la especie activa para la polimerización u oligomerización de olefinas. Activadores adecuados se describen en detalle más adelante.

Como se utiliza en esta memoria, con referencia a los "Grupos" de la Tabla Periódica de los Elementos, se utiliza el esquema de numeración "nuevo" para los Grupos de la Tabla Periódica conforme al CRC Handbook of Chemistry and Physics (David R. Lide, ed., CRC Press, edición 81ª, 2000).

Catalizadores de cromo adecuados pueden incluir cromatos di-sustituidos, tales como $\text{CrO}_2(\text{OR})_2$; donde R es trifenilsilano o un alquilo polialcíclico terciario. El sistema catalizador de cromo puede incluir adicionalmente CrO_3 y cromoceno, cromato de sililo, cloruro de cromilo (CrO_2Cl_2), 2-etil-hexanoato de cromo, acetilacetato de cromo ($\text{Cr}(\text{AcAc})_3$). Otros ejemplos no limitantes de catalizadores de cromo se describen en la Patente U.S. No. 6.989.344.

Los metalocenos se describen generalmente de modo exhaustivo, por ejemplo, en 1 & 2 Metallocene-Based Polyolefins (John Scheirs & W. Kaminsky, eds., John Wiley & Sons, Ltd. 2000); G.G. Hlatky en 181 Coordination Chem. Rev. 243-296 (1999) y en particular, para uso en la síntesis de polietileno, en 1 Metallocene-Based Polyolefins 261-377 (2000). Otros compuestos catalíticos de metaloceno adecuados pueden incluir, pero sin carácter limitante, los metalocenos descritos en las Patentes U.S. Núms: 7.179.876; 7.169.864; 7.157.531; 7.129.302; 6.995.109; 6.958.306; 6.884.748; 6.689.847; 5.026.798; 5.703.187; 5.747.406; 6.069.213; 7.244.795; 7.579.415; Publicación de la Solicitud de Patente U.S. No. 2007/0055028; y las Publicaciones Internacionales WO 97/22635; WO 00/699/22; WO 01/30860; WO 01/30861; WO 02/46246; WO 02/50088; WO 04/022230; WO 04/026921; y WO 06/019494.

El "catalizador que contiene Grupo 15" puede incluir complejos de metales del Grupo 3 al Grupo 12, en los cuales el metal está bi- a octa-coordinado, incluyendo el resto o restos de coordinación al menos dos átomos del Grupo 15, y hasta cuatro átomos del Grupo 15. Por ejemplo, el componente catalítico que contiene Grupo 15 puede ser un complejo de un metal del Grupo 4 y de 1 a 4 ligandos de tal modo que el metal del Grupo 4 está al menos bi-coordinado, incluyendo el resto o restos de coordinación al menos dos nitrógenos. Compuestos representativos que contienen Grupo 15 se dan a conocer, por ejemplo, en WO 99/01460; EP A1 0 893 454; EP A1 0 894 005; US 5,318,935; US 5,889,128 US 6,333,389 B2 y US 6,271,325 B1.

Como se utiliza en esta memoria, el término "activador" se refiere a cualquier compuesto o combinación de compuestos, soportado o no soportado, que puede activar un compuesto o componente catalítico, por ejemplo por creación de una especie catiónica del componente catalítico. Por ejemplo, éste puede incluir la sustracción de al menos un grupo lábil (el Grupo "X" en los compuestos catalíticos mono-sitio descritos en esta memoria) del centro metálico del compuesto/componente catalítico. Los activadores pueden incluir ácidos de Lewis tales como poli(óxidos de hidrocarbilaraluminio) cíclicos u oligómeros y los denominados activadores no coordinantes ("NCA") (alternativamente, "activadores ionizantes" o "activadores estequiométricos"), o cualquier otro compuesto que pueda convertir un componente catalítico neutro de metaloceno en un catión metaloceno que es activo con respecto a la polimerización de olefinas. Ácidos de Lewis ilustrativos incluyen, pero sin carácter limitante, aluminóxano (v.g. metilaluminóxano "MAO"), aluminóxano modificado (v.g., metilaluminóxano modificado "MMAO" y/o tetraisobutildialuminóxano "TIBAO"), y compuestos de alquilaluminio. Pueden utilizarse también activadores ionizantes (neutros o iónicos) tales como tri(n-butil)amonio-tetraquis(pentafluorofenil)boro. Adicionalmente, puede utilizarse un precursor metaloideo de trisperfluorofenil-boro. Cualquiera de dichos activadores/precursores puede utilizarse solo o en combinación con los otros.

MAO y otros activadores basados en aluminio son conocidos en la técnica. Activadores ionizantes se conocen en la técnica y se describen, por ejemplo, por Eugene You-Xian Chen & Tobin J. Marks, Cocatalysts for Metal-Catalyzed Olefin Polymerization: Activators, Activation Processes, and Structure-Activity Relationships 100(4) Chemical Reviews 1391-1434 (2000). Los activadores pueden estar asociados con o unidos a un soporte, sea en asociación con el componente catalítico (v.g., metaloceno) o separados del componente catalítico, tal como ha sido descrito por Gregory G. Hlatky, Heterogeneous Single-Site Catalysts for Olefin Polymerization 100(4) Chemical Reviews 1347-1374 (2000). Existen una diversidad de métodos para preparación de aluminóxano y aluminóxanos modificados, ejemplos no limitantes de los cuales se describen en las Patentes U.S. Núms. 4.665.208; 4.952.540; 5.091.352; 5.206.199; 5.204.419; 4.874.734; 4.924.018; 4.908.463; 4.968.827; 5.308.815; 5.329.032; 5.248.801; 5.235.081; 5.157.137; 5.103.031; 5.391.793; 5.391.529; 5.693.838; 5.731.253; 5.731.451; 5.744.656; 5.847.177; 5.854.166; 5.856.256; y 5.939.346; y en EP 0 561 476; EP 0 279 586; EP 0 594-218; y EP 0 586 665; y en las Publicaciones WO 94/10180 and WO 99/15534.

Compuestos catalíticos Ziegler-Natta ilustrativos se describen en Ziegler Catalysts 363-386 (G. Fink, R. Mulhaupt y H.H. Brintzinger, eds., Springer-Verlag 1995); EP 103 120; EP 102 503; EP 0 231 102; EP 0 703 246; y en las Patentes U.S. Núms. RE 33.683; 4.115.639; 4.077.904; 4.302.565; 4.302.566; 4.482.687; 4.564.605; 4.721.763; 4.879.359; 4.960.741; 5.518.973; 5.525.678; 5.288.933; 5.290.745; 5.093.415; y 6.562.905; y en la Publicación de la Solicitud de Patente U.S. Núm. 2008/0194780. Ejemplos de tales catalizadores incluyen los que comprenden óxidos, alcóxidos y haluros de metales de transición del Grupo 4, 5 ó 6, u óxidos, alcóxidos y compuestos haluro de titanio, circonio o vanadio; opcionalmente en combinación con un compuesto de magnesio, donantes de electrones internos y/o externos (alcoholes, éteres, siloxanos, etc.), aluminio- o boro-alquilo y haluros de alquilo, así como soportes de óxidos inorgánicos.

El catalizador mixto puede ser una composición de catalizador bimetálico o una composición multi-catalítica. Como se utiliza en esta memoria, los términos "composición de catalizador bimetálico" y "catalizador bimetálico" incluyen cualquier composición, mezcla, o sistema que incluye dos o más componentes catalíticos diferentes, cada uno de los cuales tiene un grupo metálico diferente. Los términos "composición multi-catalítica" y "multi-catalizador" incluyen cualquier composición, mezcla, o sistema que incluye dos o más componentes catalíticos diferentes, cualesquiera que sean los metales. Por tanto, los términos "composición catalítica bimetálica", "catalizador bimetálico", "composición multicatalítica", y "multi-catalizador" se designarán colectivamente en esta memoria como un "catalizador mixto", a no ser que se indique específicamente otra cosa. En un ejemplo, el catalizador mixto incluye al menos un componente catalítico de metaloceno y al menos un componente distinto de metaloceno.

Las composiciones catalíticas pueden incluir un material soporte o portador. Como se utilizan en esta memoria, los términos "soporte" y "portador" se utilizan intercambiamente y son cualquier material soporte, con inclusión de un material soporte poroso, por ejemplo, talco, óxidos inorgánicos, y cloruros inorgánicos. El o los componentes catalíticos y/o activador(es) pueden depositarse sobre, ponerse en contacto con, vaporizarse con, unirse a, o incorporarse en, absorberse o absorberse en, o sobre, uno o más soportes o portadores. Otros materiales soporte pueden incluir materiales soporte resinosos tales como poliestireno, soportes orgánicos funcionalizados o reticulados, tales como las poliolefinas poliestireno-dibutilbenceno o compuestos polímeros, zeolitas, arcillas, o cualquier otro material soporte orgánico o inorgánico, o mezclas de los mismos.

Los soportes de óxidos inorgánicos pueden incluir óxidos metálicos del Grupo 2, 3, 4, 5, 13 ó 14. Los soportes preferidos incluyen sílice, que puede estar deshidratada o no, sílice de combustión, alúmina (véase, por ejemplo, la Publicación PCT WO 99/60033), sílice-alúmina y mezclas de los mismos. Otros soportes útiles incluyen magnesia, titanía, circonia, cloruro de magnesio (Patente U.S. No. 5.965.477), montmorillonita (EP 0511665), filosilicato, zeolitas, talco y arcillas (Patente U.S. No. 6.034.187). Asimismo, pueden utilizarse combinaciones de estos materiales soporte, por ejemplo, sílice-cromo, sílice-alúmina y sílice-titanía. Materiales soporte adicionales pueden incluir aquellos polímeros acrílicos porosos descritos en EP 0767184. Soportes de catalizador adecuados pueden ser similares a los descritos en Hlatky, Chem. Rev. (2000), 100, 1347 1376 y Fink et al., Chem. Rev. (2000), 100, 1377 1390, Patentes U.S.

Núms.: 4,701,432, 4,808,561, 4,912,075, 4,925,821, 4,937,217, 5,008,228, 5,238,892, 5,240,894, 5,332,706, 5,346,925, 5,422,325, 5,466,649, 5,466,766, 5,468,702, 5,529,965, 5,554,704, 5,629,253, 5,639,835, 5,625,015, 5,643,847, 5,665,665, 5,698,487, 5,714,424, 5,723,400, 5,723,402, 5,731,261, 5,759,940, 5,767,032, 5,770,664, y 5,972,510, y WO 95/32995, WO 95/14044, WO 96/06187, WO 97/02297, WO 99/47598, WO 99/48605, y WO 99/50311.

5 El o los productos polímeros producidos en el reactor pueden ser o incluir cualquier tipo de polímero o material polímero. Por ejemplo, el producto polímero puede incluir homopolímeros de olefinas (v.g. homopolímeros de etileno), y/o copolímeros, terpolímeros de olefinas, particularmente etileno, y al menos otra olefina. Polímeros
10 ilustrativos pueden incluir, pero sin carácter limitante, poliolefinas, poliamidas, poliésteres, policarbonatos, polisulfonas, poliacetales, polilactonas, polímeros acrilonitrilo-butadieno-estireno, poli(óxido de fenileno), poli(sulfuro de fenileno), polímeros estireno-acrilonitrilo, estireno-anhídrido maleico, poliimididas, policetonas aromáticas, o mezclas de dos o más de los anteriores. Poliolefinas adecuadas pueden incluir, pero sin carácter limitante, polímeros que comprenden una o más olefinas C₂ a C₄₀ lineales, ramificadas o cíclicas, preferiblemente polímeros que comprenden propileno copolimerizado con una o más olefinas C₃ a C₄₀, preferiblemente una alfa-olefina C₃ a C₂₀,
15 más preferiblemente alfa-olefinas C₃ a C₁₀. Poliolefinas más preferidas incluyen, pero sin carácter limitante, polímeros que comprenden etileno y que incluyen, pero sin carácter limitante etileno copolimerizado con una olefina C₃ a C₄₀, preferiblemente una alfa-olefina C₃ a C₂₀, más preferiblemente propileno y/o buteno.

20 Polímeros preferidos incluyen homopolímeros o copolímeros de olefinas C₂ a C₄₀, preferiblemente olefinas C₂ a C₂₀, preferiblemente un copolímero de una alfa-olefina y otra olefina (el etileno se define como una alfa-olefina para los propósitos de esta invención). Preferiblemente, los polímeros son o incluyen homo-polietileno, homo-polipropileno, propileno copolimerizado con etileno y/o buteno, etileno copolimerizado con uno o más de propileno, buteno, o hexeno, y dienos opcionales. Ejemplos preferidos incluyen polímeros termoplásticos tales como polietileno
25 de densidad ultra-baja, polietileno de densidad muy baja ("ULDPE"), polietileno lineal de baja densidad ("LLDPE"), polietileno de baja densidad ("LDPE"), polietileno de densidad media ("MDPE"), polietileno de alta densidad ("HDPE"), polipropileno, polipropileno isotáctico, polipropileno altamente isotáctico, polipropileno sindiotáctico, copolímero aleatorio de propileno y etileno y/o buteno y/o hexeno, elastómeros tales como caucho etileno-propileno, caucho etileno-propileno-monómero diénico, neopreno, y mezclas de polímeros termoplásticos y elastómeros, tales como por ejemplo, elastómeros termoplásticos y plásticos endurecidos con caucho.
30

La Figura 1 representa un diagrama de flujo de un sistema ilustrativo de polimerización en fase gaseosa 100 para producción de polímeros, conforme a una o más realizaciones. El sistema de polimerización 100 puede incluir un reactor 101 en comunicación fluida con uno o más tanques de descarga 155 (de los cuales se representa solamente uno), compresores 170 (representado sólo uno), y cambiadores de calor 175 (representado sólo uno). El sistema de polimerización 100 puede incluir también más de un reactor 101 dispuesto en serie, en paralelo, o en configuración independiente de los otros reactores, teniendo cada reactor sus propios tanques de descarga asociados 155, compresores 170, y cambiadores de calor 175, o alternativamente, compartiendo uno cualquiera o más de los tanques de descarga asociados 155, compresores 170 y cambiadores de calor 175. Para simplicidad y facilidad de descripción, el sistema de polimerización 100 se describirá adicionalmente en el contexto de un tren de un solo reactor.
35
40

El reactor 101 puede incluir una sección cilíndrica 103, una sección de transición 105, y una zona de reducción de la velocidad o domo 107. La sección cilíndrica 103 está dispuesta adyacente a la sección de transición 105. La sección de transición 105 puede expandirse desde un primer diámetro que corresponde al diámetro de la sección cilíndrica 103 hasta un diámetro mayor adyacente al domo 107. Como se ha mencionado anteriormente, la localización o junta en la que la sección cilíndrica 103 está conectada con la sección de transición 105 se designa como el "cuello" o el "cuello del reactor" 104. El domo 107 tiene forma de bulbo. Una o más líneas de fluido de ciclo 115 y líneas de ventilación 118 pueden estar en comunicación fluida con el cabezal superior 107. El reactor 101 puede incluir el lecho fluidizado 112 en comunicación fluida con el cabezal superior 107.
45
50

En general, la ratio de altura a diámetro de la sección cilíndrica 103 puede variar dentro de un intervalo de 2:1 a 5:1. El intervalo, por supuesto, puede variar a ratios mayores o menores y depende, al menos en parte, de la capacidad de producción deseada y/o las dimensiones del reactor. El área de la sección transversal del domo 107 está comprendida típicamente dentro del intervalo que va desde 2 a 3 multiplicado por el área de la sección transversal de la sección cilíndrica 103.
55

La zona de reducción de la velocidad o domo 107 tiene un diámetro interior mayor que el lecho fluidizado 112. Como sugiere su nombre, la zona de reducción de la velocidad 107 ralentiza la velocidad del gas debido al área de sección transversal incrementada. Esta reducción en la velocidad del gas permite que las partículas arrastradas en el gas que se desplaza hacia arriba caigan de nuevo al lecho, permitiendo fundamentalmente que sólo salga gas por cabeza del reactor 101 a través de la línea de fluido de ciclo 115. El fluido del ciclo recuperado por la línea 115 puede contener menos de 10% en peso, menos de 8% en peso, menos de 5% en peso, menos de 4% en peso, menos de 3% en peso, menos de 2% en peso, menos de 1% en peso, menos de 0,5% en peso, o menos de 0,2% en peso de las partículas arrastradas en el lecho fluidizado 112.
60
65

La alimentación al reactor por la línea 110 puede introducirse en el sistema de polimerización 100 en cualquier punto. Por ejemplo, la alimentación al reactor por la línea 110 puede introducirse en la sección cilíndrica 103, la sección de transición 105, la zona de reducción de la velocidad 107, en cualquier punto dentro de la línea de fluido de ciclo 115, o cualquier combinación de los mismos. Preferiblemente, la alimentación al reactor 110 se introduce en el fluido del ciclo en la línea 115 antes o después del cambiador de calor 175. En la figura, la alimentación al reactor por la línea 110 se representa para la entrada del fluido de ciclo en la línea 115 después del intercambiador de calor 175. La alimentación de catalizador por la línea 113 puede introducirse en el sistema de polimerización 100 en cualquier punto. Preferiblemente, la alimentación de catalizador por la línea 113 se introduce en el lecho fluidizado 112 dentro de la sección cilíndrica 103.

El fluido de ciclo por la línea 115 puede comprimirse en el compresor 170 y pasarse luego a través del cambiador de calor 175 en el que puede intercambiarse calor entre el fluido del ciclo y un medio de transmisión de calor. Por ejemplo, durante las condiciones de operación normales, puede introducirse un medio de transmisión de calor fresco o frío por la línea 171 en el cambiador de calor 175 en el cual puede transferirse calor desde el fluido de ciclo en la línea 115 para producir un medio de transmisión de calor calentado por la línea 177 y un fluido de ciclo enfriado por la línea 115. En otro ejemplo, durante la marcha en vacío del reactor 101, puede introducirse un medio de transmisión de calor templado o caliente por la línea 171 en el cambiador de calor 175 en el que puede transferirse calor desde el medio de transmisión de calor al fluido de ciclo en la línea 115 para producir un medio de transmisión de calor enfriado por la línea 117 y un fluido de ciclo calentado por la línea 115. Los términos "medio de transmisión de calor fresco" y "medio de transmisión de calor frío" se refieren a un medio de transmisión de calor que tiene una temperatura menor que el lecho fluidizado 112 en el reactor 101. Los términos "medio de transmisión de calor templado" y "medio de transmisión de calor caliente" se refieren a un medio de transmisión de calor que tiene una temperatura mayor que el lecho fluidizado 112 dentro del reactor 101. El cambiador de calor 175 puede utilizarse para refrescar el lecho fluidizado 112 o calentar el lecho fluidizado 112 dependiendo de las condiciones de operación particulares del sistema de polimerización 100, v.g. puesta en marcha, operación normal, marcha en vacío, e apagado. Medios de transmisión de calor ilustrativos pueden incluir, pero sin carácter limitante, agua, aire o glicoles. También es posible localizar el compresor 170 aguas abajo del cambiador de calor 175, o en un punto intermedio entre varios cambiadores de calor 175.

Después de enfriar, la totalidad o una porción de fluido de ciclo por la línea 115 puede devolverse al reactor 101. El fluido de ciclo enfriado en la línea 115 puede absorber el calor de reacción generado por la reacción de polimerización. El medio de transmisión de calor en la línea 171 puede utilizarse para transferir calor al fluido de ciclo en la línea 115 introduciendo por ello calor en el sistema de polimerización 100 en lugar de retirar calor del mismo. El cambiador de calor 175 puede ser cualquier tipo de cambiador de calor. Cambiadores de calor ilustrativos pueden incluir, pero sin carácter limitante, de camisa y tubo, de placa y marco, o de tubo en U. por ejemplo, el cambiador de calor 175 puede ser un cambiador de calor de camisa y tubo en el que el fluido del ciclo por la línea 115 puede introducirse en el lado del tubo y el medio de transmisión de calor puede introducirse en el lado de la camisa del cambiador de calor 175. Si se desea, pueden emplearse varios cambiadores de calor, en serie, paralelo, o una combinación de serie y paralelo, para reducir o aumentar la temperatura del fluido de ciclo en las etapas.

Preferiblemente, el gas de ciclo por la línea 115 se devuelve al reactor 101 y al lecho fluidizado 112 por la placa distribuido de fluido ("placa") 119. La placa 119 está instalada preferiblemente en la entrada al reactor 101 a fin de impedir que las partículas de polímero se sedimenten y se aglomeren en una masa sólida y con objeto de impedir la acumulación de líquido en el fondo del reactor 101 así como para facilitar las transiciones fáciles entre procesos que contienen líquido en la corriente de ciclo 115 y aquellos que no contienen, y viceversa. Aunque no se muestra, el gas de ciclo por la línea 115 puede introducirse en el reactor 101 por un deflector dispuesto o localizado en un punto intermedio a un extremo del reactor 101 y la placa distribuido 119. Deflectores ilustrativos y placas distribuidoras adecuadas para este propósito se describen en las Patentes U.S. Núms. 4.877.587; 4.933.149; y 6.627.713.

La alimentación de catalizador por la línea 113 puede introducirse en el lecho fluidizado 112 dentro del reactor 101 por una o más toberas de inyección (no representadas) en comunicación fluida con la línea 113. La alimentación del catalizador se introduce preferiblemente como partículas preformadas en uno o más portadores líquidos (es decir, una suspensión espesa de catalizador). Portadores líquidos adecuados pueden incluir aceite mineral y/o hidrocarburos líquidos o gaseosos e incluyen, pero sin carácter limitante, propano, butano, isopentano, hexano, heptano, octano, o mezclas de los mismos. Un gas que es inerte frente a la suspensión espesa de catalizador tal como, por ejemplo nitrógeno o argón puede utilizarse también para transportar la suspensión espesa de catalizador al reactor 101. En un ejemplo, el catalizador puede ser un polvo seco. En otro ejemplo, el catalizador puede estar disuelto en un portador líquido e introducirse en el reactor 101 o en una solución. El catalizador por la línea 113 puede introducirse en el reactor 101 a una velocidad suficiente para mantener la polimerización del o los monómeros en el mismo.

El fluido por la línea 161 puede separarse de un producto polímero recuperado por la línea 117 del reactor 101. El fluido puede incluir uno o más monómeros sin reaccionar, hidrógeno, ICA(s), y/o inertes. El fluido separado puede introducirse en el reactor 101. El fluido separado puede introducirse en la línea de reciclo 115 (no representado) la separación del fluido puede realizarse cuando el fluido y el producto abandonan el reactor 101 y entran en los tanques de descarga de producto 155 (se muestra uno) a través de la válvula 157, que puede ser, por ejemplo, una

- válvula esférica diseñada para presentar restricción mínima al flujo cuando está abierta. Posicionadas por encima y debajo del tanque de escala de producto 155 puede encontrarse válvulas convencionales 159, 167. La válvula 167 permite el paso de producto a su través. Por ejemplo, la descargar el producto polímero del reactor 101, la válvula 157 puede abrirse mientras que las válvulas 159, 167 están en posición cerrada. El producto y el fluido entran en el tanque de descarga del producto 155. La válvula 157 se cierra y el producto se deja sedimentar en el tanque de descarga del producto 155. La válvula 159 se abre luego permitiendo que el fluido fluya a través de la línea 161 desde el tanque de descarga del producto 155 al reactor 101. La válvula 159 puede cerrarse luego y la válvula 167 puede abrirse, y cualquier producto en el tanque de descarga de producto 155 puede fluir al interior y recuperarse por la línea 168. La válvula 167 puede cerrarse luego. Aunque no se representa, el producto por la línea 168 puede introducirse en una pluralidad de tolvas de purga o unidades de separación, en serie, paralelo, o una combinación de en serie y paralelo, para separar ulteriormente gases y/o líquidos del producto. La secuencia de tiempos particular de las válvulas 157, 159, 167, puede realizarse por el uso de controladores programables convencionales que son bien conocidos en la técnica.
- 15 Otro sistema de descarga de producto preferido que puede emplearse alternativamente es el descrito en la Patente U.S. no. 4.621.952. Un sistema de este tipo emplea al menos un par (paralelo) de tanques que comprenden un tanque de sedimentación y un tanque de transferencia dispuestos en serie y que tienen la fase gaseosa separada devuelta desde el extremo superior del tanque de sedimentación a un punto del reactor próximo al extremo superior del lecho fluidizado.
- 20 El reactor 101 puede estar equipado con una o más líneas de ventilación 118 a fin de permitir la ventilación del lecho durante la puesta en marcha, la marcha en vacío, y/o el apagado. El reactor 101 puede estar exento del uso de agitación y/o la escala de las paredes. La línea de ciclo 115 y los elementos en la misma (compresor 170, cambiador de calor 175) pueden ser de superficie lisa y estar exentos de obstrucciones innecesarias a fin de no impedir el flujo del fluido del ciclo o las partículas arrastradas.
- 25 Las condiciones para las polimerizaciones varían dependiendo de los monómeros, catalizadores, sistemas catalíticos, y disponibilidad de equipo. Las condiciones específicas son conocidas o pueden ser deducibles fácilmente por los expertos en la técnica. Por ejemplo, las temperaturas pueden estar comprendidas dentro del intervalo que va desde aproximadamente -10°C a 140°C, a -15°C a 120°C, y más a menudo 70°C a 110°C. Las presiones pueden estar comprendidas dentro del intervalo que va desde 10 kPag a 10.000 kPag, tales como 500 kPag a aproximadamente 5000 kPag, o 1000 kPag a 2200 kPag, por ejemplo. Detalles adicionales de la polimerización pueden encontrarse en la Patente U.S. No. 6.627.713.
- 35 Como se expone y se describe anteriormente, pueden utilizarse diversos sistemas y/o métodos para monitorizar y/o controlar el grado o nivel de ensuciamiento en el interior del reactor 101. Por ejemplo, si el sistema de polimerización 100 se hace funcionar en modo condensado, una técnica común para monitorización de la polimerización puede incluir monitorización de un parámetro de control de la pegajosidad ("dMRT") tal como una temperatura de iniciación de la fusión reducida o valor "dMIT", que puede proporcionar una estimación en cuanto al grado de pegajosidad del polímero en el interior del reactor 101. Otro método para monitorización de la polimerización puede incluir estimar las emisiones acústicas dentro del reactor 101, que pueden proporcionar también una estimación en cuanto al grado de pegajosidad del polímero en el interior del reactor 101.
- 40 Otras técnicas ilustrativas que pueden utilizarse también para reducir o eliminar el ensuciamiento y/o el descolgamiento pueden incluir la introducción de materia particulada finamente dividida a fin de impedir la aglomeración, como se describe en las Patentes U.S. Núms. 4.994.534 y 5.200.477 y la edición de puntos típicos generadores de cargas negativas para equilibrar los voltajes positivos o la adición de productos químicos generadores de carga positiva para neutralizar los potenciales de voltaje negativos como se describen en la Patente U.S. No. 4.803.251. También pueden añadirse sustancias antiestáticas, sea continua o intermitentemente para impedir o neutralizar la generación de cargas electrostáticas. La operación modo condensante, tal como se describe en las Patentes U.S. Núms. 4.543.399 y 4.588.790 pueden utilizarse también para favorecer la eliminación de calor del reactor de polimerización de lecho fluido.
- 45 Detalles adicionales del reactor y medios para operar en el reactor se describen, por ejemplo, en las Patentes U.S. Núms. 3.709.853; 4.003.712; 4.011.382; 4.302.566; 4.543.399; 4.882.400; 5.352.749; y 5.541.270; EP 0802202; y en la Patente Belga No. 839,380.
- 50 Como se ha expuesto anteriormente, cuando uno o más indicadores de apagado se detectan, el procedimiento de marcha en vacío del reactor puede iniciarse. El neutralizador de la polimerización por la línea 130 puede introducirse en el sistema de polimerización 100 en cualquier punto. Como se muestra, el neutralizador de la polimerización por la línea 130 se introduce en el fluido del ciclo por la línea 115. El neutralizador de la polimerización puede introducirse también en el lecho fluidizado 112 dentro de la sección cilíndrica 103, la sección de transición 105, y/o el domo 107.
- 60 La recuperación del producto polímero por la línea 117 y la introducción de la alimentación al reactor por la línea 110 y la alimentación del catalizador por la línea 113 puede reducirse o detenerse antes, después, o simultáneamente
- 65

con la introducción del neutralizador de la polimerización por la línea 130. Por ejemplo, la recuperación del producto polímero por la línea 17 y la introducción de la alimentación al reactor por la línea 110 y la alimentación de catalizador por la línea 113 pueden detenerse cuando el neutralizador de la polimerización por la línea 130 se introduce en el sistema de polimerización 100.

5 La presión en el reactor puede reducirse desde una presión de operación a una presión de marcha en vacío por retirada de al menos una porción de los gases dentro del reactor 101 (los "gases del reactor") por la línea 118. Además de retirar al menos una porción de los gases del reactor por la línea de ventilación 118, la cantidad de gases polimerizables y/o modificadores puede reducirse también. En caso de que la presión caiga por debajo de una
10 presión de marcha en vacío deseada o la presión en el interior del reactor 101 debiera incrementarse, pueden introducirse en el mismo nitrógeno u otros gases inertes por la línea 133.

15 Antes de introducir el neutralizador de la polimerización por la línea 130 en el reactor 101, la concentración de los componentes polimerizables y/o modificadores dentro del reactor 101 tales como monómeros y/o ICAs puede reducirse por la línea de ventilación 118, mientras que la polimerización continúa dentro del reactor 101. La concentración de ICAs dentro del reactor puede reducirse por la línea de ventilación 118 a una concentración intermedia entre una concentración de marcha en vacío y una concentración de operación normal por la línea de ventilación 118.

20 La velocidad superficial del fluido de ciclo introducido por la línea 115 en el reactor 101 puede ajustarse desde una velocidad superficial de operación a una velocidad superficial de marcha en vacío por control de la velocidad de introducción en el reactor 101. Por ejemplo, la velocidad de flujo del fluido de ciclo en la línea 115 puede reducirse por la vía de una o más válvulas (no representadas) a fin de proporcionar un flujo del fluido de ciclo a través del reactor 101 a una velocidad superficial reducida.

25 Después que el neutralizador de la polimerización por la línea 130 se ha introducido en el reactor 101 y la introducción de la alimentación al reactor por la línea 110, la alimentación de catalizador por la línea 113 se ha reducido o se ha detenido y la presión y la velocidad superficial se han ajustado desde una presión de marcha en vacío y velocidad superficial, el reactor 101 puede mantenerse en estas condiciones durante cierto periodo de tiempo. Después del periodo de tiempo, v.g. después que el indicador o indicadores de apagado ya no se detectan,
30 puede iniciarse un procedimiento de reanudación de la operación del reactor.

Durante la marcha en vacío del reactor 101, la concentración del neutralizador de la polimerización introducido por la línea 130 puede monitorizarse. En caso de que la concentración caída por debajo de una concentración de marcha en vacío deseada, puede introducirse en el reactor 101 una cantidad adicional de neutralizador de la polimerización. La concentración del neutralizador de la polimerización puede monitorizarse por medio de uno o más cromatógrafos de gases u otro equipo de detección en un laboratorio o en comunicación fluida con el sistema de polimerización.

40 El procedimiento de reanudación de la puesta en marcha puede incluir también ajustar la altura del lecho fluidizado 112 desde una altura de otras en vacío a una altura de reanudación de la operación. La altura de reanudación de la puesta en marcha del lecho fluidizado 112 puede ser mayor que o menor que la altura del lecho fluidizado durante la marcha en vacío. Para aumentar la altura del lecho fluidizado 112 puede introducirse gránulos, cuentas o escamas de polímero por la línea 114 en el reactor 101, aumentando con ello la altura del lecho fluidizado 112. Para reducir la altura del lecho frizado 112 puede retirarse producto polímero por la línea 117.

45 La concentración del neutralizador de la polimerización en el interior del reactor 101 puede reducirse por la línea de ventilación 118. La alimentación al reactor por la línea 110 puede aumentarse o reanudarse antes, después, o durante la reducción de la concentración del neutralizador de la polimerización. La alimentación al reactor por la línea 110 puede incluir los mismos componentes polimerizables y/o modificadores que antes de la iniciación del procedimiento de marcha en vacío de reactor, o la alimentación al reactor por la línea 110 puede incluir diferentes componentes polimerizables y/o modificadores. La presión en el interior de reactor 101 puede ajustarse a partir de la presión de marcha en vacío hasta la presión de operación o una presión intermedia entre la presión de marcha en vacío y la presión de operación. Por ejemplo, la presión en el reactor 101 puede aumentarse por introducción de la alimentación al reactor por la línea 110 y/o gases inertes por la línea 133. En otro ejemplo, la presión en el reactor
50 101 puede reducirse por retirada de gases de reactor por la línea de ventilación 118. La velocidad superficial de los gases del reactor a través de reactor 101 puede ajustarse a partir de la velocidad superficial de marcha en vacío hasta la velocidad superficial de operación o una velocidad superficial intermedia entre la velocidad superficial de marcha en vacío y la velocidad superficial de operación.

60 La polimerización en el reactor puede reanudarse una vez que la concentración del neutralizador de polimerización se ha reducido en una cantidad suficiente. El aumento o la reanudación de la introducción de la alimentación de catalizador por la línea 113 pueden aumentar la polimerización en el reactor. La alimentación de catalizador por la línea 113 puede ser la misma alimentación de catalizador o una alimentación de catalizador diferente que se introdujo en el reactor 101 antes de iniciar el procedimiento de marcha en vacío del reactor.

65

5 La recuperación del producto polímero por la línea 117 puede aumentarse o reanudarse antes, durante, o después de la reanudación de la polimerización en reactor 101. La recuperación del producto polímero por la línea 117 puede reanudarse a una velocidad de recuperación de operación normal para el polímero deseado que se produce en el reactor o a una velocidad de recuperación de producto intermedia entre la velocidad de recuperación de operación normal y la gracia de recuperación de marcha en vacío.

10 La temperatura en el interior de reactor 101 puede ajustarse a partir de una temperatura de marcha en vacío hasta una temperatura de operación a medida que se reanuda la introducción de la alimentación al reactor por la línea 110 y la alimentación de catalizador por la línea 113 y se reanuda la polimerización en el interior de reactor. La temperatura del fluido de ciclo en la línea 115 puede ajustarse por el cambiador de calor 175 a fin de proporcionar un gas de ciclo a una temperatura deseada. La temperatura del reactor 101 puede ajustarse a una temperatura de operación normal para el producto polímero que se produce en reactor 101, o la temperatura puede ajustarse a una temperatura intermedia entre la temperatura normal de operación y la temperatura de marcha en vacío.

15 Ejemplos

20 Para proporcionar una mejor comprensión de la exposición que antecede, se proporciona los ejemplos no limitantes siguientes. Aunque los ejemplos están dirigidos a realizaciones específicas, los mismos pueden considerarse como limitantes de la invención en ningún aspecto específico todas partes, proporciones y porcentajes se expresan en peso a no ser que se indique otra cosa.

El MI (I_2) puede medirse de acuerdo con ASTM D-1238-E (a 190 °C, peso de 2,16 kg). La densidad puede medirse de acuerdo con ASTM-D-105.

25 Ejemplos 1 y 2

30 Los ejemplos 1 y 2 ilustran 2 procedimientos experimentales de marcha en vacío y reanudación de reactor cerrado realizados en un reactor de escala comercial. El reactor de polimerización tenía una sección cilíndrica 103, una sección de transición 105, y una sección de reducción de la velocidad 107, de acuerdo con una o más realizaciones expuestas y descritas anteriormente con referencia a la figura 1. El cuello reactor está localizado a 15,9 m de la placa de distribución durante las funciones de operación normal, es decir antes de la desactivación de reactor y después de la reanudación de reactor, se producen en y se recuperan del reactor 1200 t de polímero al día. Por ambos ejemplos 1 y 2, la alimentación de catalizador al reactor era un sistema catalizador de metaloceno.

35 La Tabla 1 muestra diversas condiciones de operación antes de la marcha en vacío del sistema de polimerización y condiciones medias para el sistema de polimerización durante la operación a vacío del mismo a los ejemplos 1 y 2.

Tabla 1		
	Ej. 1	Ej. 2
Índice de Fusión (I2)	3,5	1,0
Densidad (g/cm ³)	0,918	0,918
Condiciones antes de la Introducción del Neutralizador de la Polimerización		
Presión (kPag)	2.000	2.000
Temperatura (°C)	85	85
Velocidad Superficial del Fluido del Ciclo (m/s)	0,73	0,72
Tasa de Recuperación de Producto (t/h)	36	34
% en Peso de Fluido de Ciclo Condensado Introducido en el Reactor	16	11
Nivel de Lecho Fluidizado (m > cuello)	0,8	0,3
Neutralizador de la Polimerización		
	CO	CO
Cantidad de Neutralizador de la Polimerización Introducida (kg)	12	12
Condiciones Durante la Marcha en Vacío		
Concentración de CO (ppmv)	0-80	0-10
Alimentación de Catalizador (kg/h)	0	0
Alimentación del Reactor (t/h)	0	0
Alimentación de Nitrógeno (t/h)	≤ 8	≤ 8
Presión (kPag)	700	750
Temperatura (°C)	84	85
Velocidad Superficial del Fluido del Ciclo (m/s)	0,68	0,57
Tasa de Recuperación de Producto (t/h)	0	0
Nivel de Lecho Fluidizado (m con relación al cuello del reactor)	-3,1	-2,4

- 5 La tabla 2 muestra diversas condiciones de operación y parámetros durante después de la reanudación del sistema de polimerización para los ejemplos 1 y 2. Los valores ponderados presentados son valores medios o el parador bajo/alto a lo largo de la duración del período de reanudación que tuvo una duración de aproximadamente 1,5 a 2,6 horas para los ejemplos 2 y 1, respectivamente. Dado que se produjo el mismo producto polímero antes de la marcha en vacío y después de la reanudación de la polimerización en reactor se hizo volver a condiciones de operación similares a las condiciones previas a la iniciación del procedimiento de marcha en vacío, como se muestra en la Tabla 1.
- 10

Tabla 2		
	Ej. 1	Ej. 2
Tiempo de Marcha en Vacío (horas)	15	96
Condiciones en el Momento de Introducción de la Alimentación de Catalizador		

Tabla 2		
	Ej. 1	Ej. 2
Concentración de CO (ppmv)	1,0	0,1
Concentración de etileno (mol%)	58,9	46,9
Concentración de 1-hexeno (mol%)	1,5	0,9
Concentración de isopentano (mol%)	4,6	4,6
Concentración de nitrógeno (mol%)	33,7	47,2
Concentración de hidrógeno (ppmv)	310	170
Otros inertes (mol%)	1,3	0,4
Presión (kPag)	1,910	1,870
Temperatura (°C)	82	82
Velocidad Superficial del Fluido del Ciclo (m/s)	0,75	0,62
Nivel de Lecho Fluidizado (m con relación al cuello del reactor)	-2,0	-1,0
Tiempo hasta el Comienzo de la Polimerización (minutos)	10	19
Tiempo hasta la Recuperación de Producto después del Comienzo de la Alimentación de Catalizador (horas)	2,3	1,6
Aumento del Ensuciamiento de la Placa (% de orificios atascados)	0	1
Propiedades del Polímero Después de la Reanudación de la Puesta en Marcha del Reactor		
Índice de Fusión (I2)	3,5	1,0
Densidad (g/cm3)	0,918	0,918

5 Como se muestra en la Tabla 2, en el ejemplo 1 el reactor se mantuvo operando en vacío durante 15 horas, y el ejemplo 2 el reactor se mantuvo operando en vacío durante 96. No se observó ensuciamiento alguno de la placa en el ejemplo 1. Sorprendentemente, el ejemplo 2 el jinete de cemento de la placa aumentada sólo aprox. 1%.

Ejemplo 3

10 El ejemplo 3 ilustra el impacto de la velocidad superficial del gas sobre la carga estática de arrastre. El reactor de polimerización tenía una sección cilíndrica 103, una sección de transición 105, y una sección de reducción de la velocidad 107, de acuerdo con una o más realizaciones expuestas descritas anteriormente con referencia a la figura 1. La tabla 3 muestra diversas condiciones de operación el reactor durante el Ejemplo 3.

Tabla 3	
Tasa de Producción (klb/hora)	16,9 = 7,6657 Kg/h
Temperatura del Reactor (°F)	187,5 = 86,39 °C
Presión del Reactor (psig)	294,3 = 2.029 MPa
Nivel de Condensación (%)	0,0
Nivel del Lecho Fluidizado (pies)	46,4 = 14,14 m
Presión Parcial de Etileno	204,2
Ratio Molar Hidrógeno/Etileno (ppm/% molar)	4,8
Ratio Molar Hexeno/Etileno (%)	1,6
Densidad Aparente del Lecho Fluidizado (lb/pie ³)	22,4 = 0,358 g/cm ³
Índice de Fusión del Lecho de Polímero	0,99

Tabla 3	
Densidad de Resina en el Lecho Fluidizado (g/cm ³)	0,9178
Peso del Lecho Fluidizado (klb)	156,9 = 71,1686 Kg

- 5 Como se ve en la Figura 2, a medida que cambiaba la velocidad superficial del gas en el reactor, cambiaba también la carga estática de arrastre. Por tanto, la reducción o disminución de la velocidad superficial del gas durante los procedimientos de marcha en vacío o de reanudación puede reducir la carga estática de arrastre y conducir a reducciones en el descolgamiento y el ensuciamiento en reactor.

REIVINDICACIONES

1. Un método para operar en vacío un reactor de polimerización en fase gaseosa, que comprende:
 - 5 introducir un neutralizador de la polimerización en el reactor en una cantidad suficiente para detener la polimerización en el mismo;
 - detener la recuperación de un producto polímero del reactor,
 - ajustar una presión en reactor desde una presión de operación a una presión de marcha en vacío;
 - ajustar una velocidad superficial de un fluido de ciclo a través del reactor desde una velocidad superficial de
 - 10 operación a una apreciación superficial de marcha en vacío, en donde la velocidad superficial de marcha en vacío es menor que la velocidad superficial de operación; y mantener el reactor en un Estado de marcha en vacío durante cierto periodo de tiempo.
2. El método de la reivindicación 1, que comprende adicionalmente ajustar una composición del fluido de ciclo
 - 15 en el reactor desde una composición de operación a una composición de marcha en vacío.
3. El método de la reivindicación 1 ó 2, en el que el neutralizador de la polimerización comprende monóxido de carbono y la concentración del neutralizador de la polimerización en reactor es mayor que aproximadamente 1
 - 20 ppmv.
4. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende:
 - detener la polimerización en el reactor por introducción de un neutralizador de la polimerización que
 - 25 comprende monóxido de carbono en el reactor de tal modo que la concentración de monóxido de carbono en el reactor es al menos 5 ppmv;
 - detener la recuperación de un producto polímero;
 - detener la introducción de una alimentación de catalizador y una alimentación del reactor en el reactor;
 - reducir una concentración de hidrocarburos en el reactor para producir una mezcla de gases en el reactor que
 - 30 comprende menos de aproximadamente 20% en volumen de hidrocarburos y aproximadamente 80% en volumen o más de gases inertes;
 - reducir una presión en el reactor desde una presión de operación a una presión de marcha en vacío;
 - producir una velocidad superficial de operación de un fluido de ciclo que fluye a través de reactor desde una
 - 35 velocidad superficial de operación a una velocidad superficial de marcha en vacío, en el cual el fluido el ciclo comprende la mezcla de gases; y
 - mantener el reactor en un estado de marcha en vacío durante cierto periodo de tiempo.
 5. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende adicionalmente:
 - reducir una concentración del neutralizador de la polimerización en el reactor;
 - reintroducir la limitación del reactor en el reactor;
 - ajustar la presión en el reactor desde la presión de marcha en vacío a la presión de operación o una presión
 - 40 intermedia entre la presión de marcha en vacío y la presión de operación; y
 - ajustar la velocidad superficial del fluido de ciclo que fluye a través de reactor a la velocidad superficial de
 - 45 operación o a una velocidad superficial intermedia entre la velocidad superficial de marcha en vacío y la velocidad superficial de operación.
 6. El método de la reivindicación 5, que comprende adicionalmente reintroducir la limitación de catalizador el reactor y reanudar la recuperación del producto polímero del reactor.
 7. El método de la reivindicación 6, en el cual la limitación de catalizador reintroducida en el reactor es diferente de la alimentación de catalizador en uso antes de introducir el neutralizador de la polimerización.
 8. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, el cual la alimentación del reactor reintroducida en el reactor es diferente de la adición del reactor en uso antes de la introducción del neutralizador de la polimerización.
 9. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 8, en el cual un nivel de ensuciamiento de la placa de
 - 55 distribución en el interior de reactor desde el momento en que se introduce el neutralizador de la polimerización al momento en que se reanuda la recuperación del producto polímero es menor que aproximadamente 3%.
 10. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la alimentación del reactor
 - 60 comprende al menos uno de etileno, propileno, buteno, penteno, hexeno, hepteno, y octeno, y al menos uno de propano, butano, isobutano, pentano, isopentano, y hexano.
 11. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende adicionalmente ajustar una
 - 65 temperatura en el interior del reactor desde una temperatura de operación a una temperatura de marcha en vacío después que se introduce el neutralizador de la polimerización en el reactor.

12. El método de la reivindicación 11, en el cual la temperatura de operación varía desde aproximadamente 75 °C a aproximadamente 110 °C y la temperatura de marcha en vacío es menor que aproximadamente 90 °C.
- 5 13. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende adicionalmente elevar la altura de un lecho fluidizado en el interior de reactor desde una altura de operación a una altura de pre-marcha en vacío antes de introducir el neutralizador de la polimerización en el reactor.
- 10 14. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la presión de operación varía desde aproximadamente 1800 kPag a aproximadamente 2300 kPag y en el que la presión de marcha en vacío varía desde aproximadamente 650 kPag a aproximadamente 800 kPag.
- 15 15. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la velocidad superficial de operación es mayor que aproximadamente 0,65 m/s y la velocidad superficial de marcha en vacío varía desde aproximadamente 0,50 m/s a aproximadamente 0,65 m/s.
16. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual la alimentación de catalizador comprende un catalizador de metaloceno.
- 20 17. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende adicionalmente introducir un neutralizador adicional de la polimerización en el reactor durante el primer tiempo a fin de mantener una concentración mínima de 5 ppmv.
- 25 18. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el fluido de ciclo tiene un nivel de operación condensado de aproximadamente 15% en peso o más.
19. El método de la reivindicación 18, que comprende adicionalmente reducir el nivel condensado del fluido de ciclo a menos de aproximadamente 15% en peso.
- 30 20. El método de la reivindicación 18 ó 19, que comprende adicionalmente reducir el nivel condensado del fluido de ciclo a un nivel condensado de marcha en vacío, en el cual el nivel condensado de marcha vacío es menor que aproximadamente 5% peso.

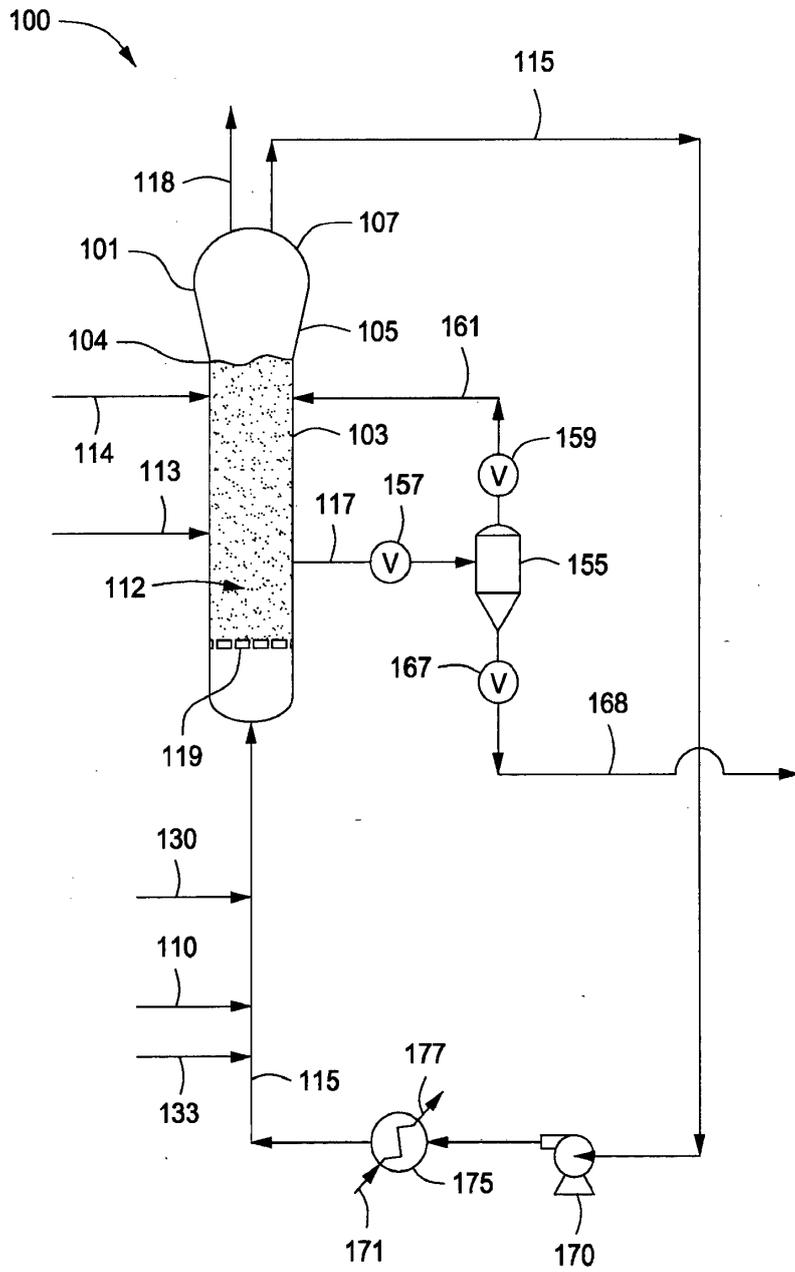


FIG. 1

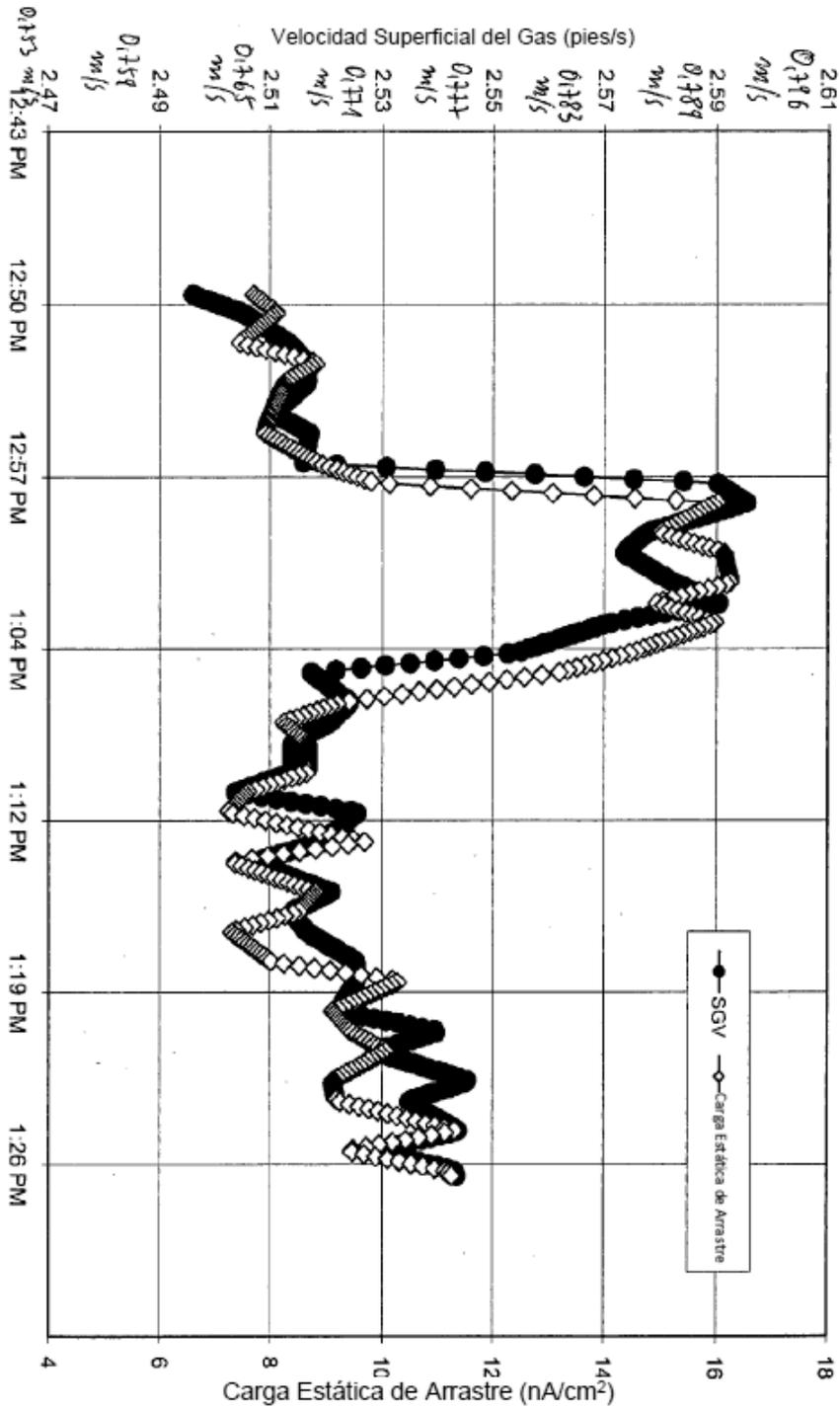


FIG. 2