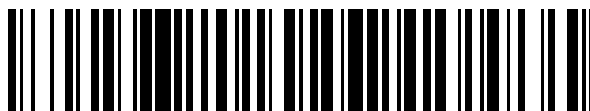


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 549 133**

51 Int. Cl.:

C08F 10/02 (2006.01)

C08F 2/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.12.2010** **E 10798775 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.07.2015** **EP 2513165**

54 Título: **Procedimiento de neutralización de un catalizador de polimerización**

30 Prioridad:

18.12.2009 EP 09179829

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.10.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

DEWACHTER, DAAN

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 549 133 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de neutralización de un catalizador de polimerización

Campo técnico de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para limpiar un sistema de preparación de suspensión de catalizador y/o un sistema de preparación de catalizador. Más particularmente, la invención se refiere a un procedimiento limpiador para un sistema de preparación de catalizador y/o un sistema de preparación de suspensión de catalizador, en el que se usa una cantidad apropiada de un agente de inactivación de catalizador acuoso para el aclarado de dichos sistemas, o algunas de sus partes. Los catalizadores usados en la presente invención pueden ser catalizadores de cromo, Ziegler-Natta o de metalloceno.

Antecedentes de la invención

Se sintetiza polietileno (PE) mediante polimerización de monómeros de etileno ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$). Debido a que es barato, seguro, estable para la mayoría de los entornos y fácil de procesar, los polímeros de polietileno procesados son útiles en muchas aplicaciones. De acuerdo con las propiedades, polietileno se puede clasificar en diversos tipos, tales como, pero sin limitarse a, LDPE (Polietileno de Baja Densidad), LLDPE (Polietileno Lineal de Baja Densidad) y HDPE (Polietileno de Alta Densidad). Cada tipo de polietileno tiene propiedades y características diferentes.

Con frecuencia, las polimerizaciones de etileno se llevan a cabo en un reactor de bucle usando un monómero de etileno, un diluyente líquido y un catalizador, opcionalmente uno o más co-monómero(s) e hidrógeno. Normalmente, la polimerización en un reactor de bucle se lleva a cabo en condiciones de suspensión, produciéndose normalmente el polímero en forma de partículas sólidas que se suspenden en el diluyente. Se hace circular la suspensión de forma continua en el reactor con una bomba para mantener una suspensión eficaz de las partículas sólidas de polímero en el diluyente líquido. Se descarga la suspensión polimérica del reactor de bucle mediante patas de sedimentación, que operan según un principio por lotes para recuperar la suspensión. Se usa la sedimentación en las patas para aumentar la concentración de sólidos de la suspensión que finalmente se recupera como suspensión producto. Se descarga posteriormente la suspensión producto a través de tuberías instantáneas calientes hasta un tanque instantáneo, en el que la mayoría del diluyente y los monómeros que no han reaccionado se evaporan de forma instantánea y se reciclan.

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

Una vez que se ha recogido el producto polimérico en el reactor y se retiran los residuos de hidrocarburo del mismo, se seca el producto polimérico, se pueden añadir aditivos y finalmente se puede someter el polímero a extrusión y formación de gránulos.

Durante el procedimiento de extrusión, se mezclan de forma homogénea los ingredientes incluyendo el producto polimérico, los aditivos opcionales, etc., con el fin de obtener un compuesto de la manera más homogénea posible. Normalmente, esta mezcla se lleva a cabo en un extrusor en el que se mezclan los ingredientes y el producto polimérico y opcionalmente se funden algunos aditivos para que tenga lugar una mezcla homogénea. Posteriormente, se somete a extrusión la masa fundida en una varilla, se enfría y se granula, por ejemplo, para formar gránulos. De este modo, se puede usar el compuesto resultante para la fabricación de diferentes objetos.

La polimerización de etileno implica la polimerización del monómero de etileno en el reactor en presencia de un catalizador de polimerización y opcionalmente, si se requiere, dependiendo del catalizador usado, un agente de activación. Los catalizadores apropiados para la preparación de polietileno, comprenden catalizadores de cromo, catalizadores de Ziegler-Natta y catalizadores de metalloceno. Normalmente, el catalizador se usa en forma de partículas. Se produce el polietileno como resina/polvo con una partícula de catalizador dura en el núcleo de cada grano del polvo.

Se han divulgado diversos sistemas que implican la preparación y el suministro de una suspensión de catalizador para una reacción de polimerización. En general, para la preparación de la suspensión de catalizador, se introducen una mezcla de catalizador sólido en forma de partículas secas y un diluyente en un recipiente de mezcla de catalizador y se mezclan de forma intensamente. A continuación, normalmente se transfiere dicha suspensión de catalizador a un reactor de polimerización para el contacto con los reaccionantes monoméricos, generalmente en condiciones de alta presión.

Se sabe en la técnica que para la producción de los polímeros de etileno que tienen propiedades apropiadas, es importante durante la polimerización controlar las condiciones de reacción, incluyendo la temperatura de reacción, concentración de reaccionante, etc. Las reacciones de polimerización también son sensibles a la cantidad, calidad y tipo de catalizador usado.

Debido a que reacciones de polietileno diferentes requieren tipos de catalizadores diferentes, el sistema que se usa para la preparación y el suministro de la suspensión de catalizador a una reacción de polimerización con frecuencia trata catalizadores diferentes de forma consecutiva. Cuando se cambia entre catalizadores, la preparación del catalizador y el sistema de suministro pueden requerir una etapa limpiadora para retirar y desactivar las trazas restantes del catalizador anterior. En el caso de que queden impurezas en el sistema de preparación, afectarán en su mayoría a la reacción de polimerización posterior.

A la vista de lo anterior, todavía es necesario en la técnica un procedimiento limpiador seguro y completo para el sistema que se usa para la preparación y el suministro de una suspensión de catalizador a un reactor de polimerización.

El documento EP 1 316 566 se refiere a la producción de poliolefinas en reactores de bucle y divulga que se puede preparar una suspensión de catalizador en aceite mineral en un recipiente de mezcla de catalizador. También menciona que el recipiente de mezcla del catalizador se pueden limpiar con un líquido limpiador tal como un aceite mineral a presión elevada.

Sumario de la invención

La presente invención proporciona un procedimiento seguro y completo para limpiar un sistema de preparación de suspensión de catalizador y/o para limpiar un sistema de preparación de catalizador que soluciona al menos uno de los problemas anteriormente mencionados. La presente invención proporciona procedimientos limpiadores que están basados en el uso de un agente de inactivación de catalizador acuoso que contiene agua.

En un primer aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento para limpiar un sistema de preparación de suspensión de catalizador, comprendiendo dicho sistema de preparación de suspensión de catalizador al menos uno o más recipiente(s) de lodo, conectado de forma operativa a un recipiente de mezcla mediante uno o más conductos, caracterizado porque el procedimiento comprende al menos una etapa de aclarado de dicho sistema de preparación de suspensión de catalizador, una o más de sus partes, con un agente de inactivación de catalizador acuoso, en el que dicho agente de inactivación de catalizador acuoso se inyecta en dicho sistema de preparación de suspensión de catalizador a una presión comprendida entre 100 y 2000 bar.

En una realización preferida, la invención proporciona un procedimiento en el que dicho agente de inactivación de catalizador acuoso comprende al menos un 30% en peso de agua. En otra realización, la invención proporciona un procedimiento en el que dicho agente de inactivación de catalizador acuoso comprende agua y alcohol. En otra realización, la invención proporciona un procedimiento en el que dicho agente de inactivación de catalizador acuoso está en fase líquida o gaseosa.

En otra realización, la presente invención también se refiere a un procedimiento para suministrar una suspensión de catalizador a un reactor de bucle de polimerización de etileno, consistiendo dicha suspensión de catalizador en un catalizador sólido y un diluyente de hidrocarburo líquido, que comprende las etapas de:

(a) preparar una suspensión de catalizador en un sistema de preparación de suspensión de catalizador, comprendiendo dicho sistema de preparación de suspensión de catalizador al menos uno o más recipiente(s) de lodos conectado(s) de forma operativa a un recipiente de mezcla mediante uno o más conductos, mediante las etapas de:

(a1) preparar la suspensión de catalizador concentrada en dicho uno o más recipiente(s) de lodos;

(a2) transferir dicha suspensión de catalizador concentrada desde dicho(s) recipiente(s) de lodos a dicho recipiente de mezcla a través de dicho uno o más conductos; y

(a3) diluir dicha suspensión de catalizador concentrada en una cantidad apropiada de dicho diluyente en dicho recipiente de mezcla obteniéndose de este modo una suspensión de catalizador diluida que tiene una concentración apropiada para su uso en una reacción de polimerización de etileno;

y

(b) transferir dicha suspensión de catalizador diluida desde dicho recipiente de mezcla (3) a dicho reactor de bucle de polimerización de etileno;

que se caracteriza porque antes de la etapa (a) se limpia dicho sistema de preparación de suspensión de catalizador, o una o más de sus partes, de acuerdo con un procedimiento como se ha descrito en la presente memoria.

De acuerdo con otro aspecto, la presente invención se refiere al uso de un agente de inactivación de catalizador acuoso que comprende al menos un 30% de agua en un sistema de preparación de suspensión de catalizador, adaptado para la preparación de una suspensión de catalizador y el suministro de dicha suspensión de catalizador a un reactor de polimerización. Preferentemente, la presente invención se refiere al uso de un agente de inactivación de catalizador acuoso que comprende al menos un 30% de agua en un sistema de preparación de suspensión de

catalizador, adaptado para la preparación de una suspensión de catalizador y el suministro de dicha suspensión de catalizador a un reactor de polimerización, en el que dicho agente de inactivación de catalizador se inyecta en dicho sistema de preparación de suspensión de catalizador a una presión comprendida entre 100 y 2000 bar.

- 5 De acuerdo con otro aspecto, la presente invención se refiere al uso de un agente de inactivación de catalizador acuoso que comprende al menos un 30% de agua en un sistema de preparación de catalizador, adaptado para la preparación de un catalizador de metalloceno, catalizador Ziegler-Natta o catalizador de cromo.

- 10 De acuerdo con la invención, el aclarado de un sistema de preparación de suspensión de catalizador, una o más de sus partes, con un agente de inactivación de catalizador acuoso como se ha descrito anteriormente, una vez se ha vaciado el sistema y se ha suministrado la suspensión de catalizador al reactor de polimerización de etileno, permite la inactivación y la retirada de esencialmente todas las trazas de catalizador restante del sistema de preparación de suspensión de catalizador.

- 15 El uso de agente de inactivación de catalizador como se ha definido en la presente memoria para dicho fin no resulta convencional en la técnica, especialmente, ya que generalmente se acepta que se debería evitar el uso de soluciones acuosas para tal fin. De hecho, se sabe que dichas soluciones puede afectar bien a la estabilidad del sistema de preparación y/o bien a la calidad de la suspensión de catalizador preparada. No obstante, de manera inesperada de acuerdo con la presente invención, los lotes de suspensión de catalizador que se preparan en un sistema de preparación de suspensión de catalizador que se ha limpiado de acuerdo con la invención todavía muestran una calidad elevada sin pérdida significativa de la actividad del catalizador. Además, no se ha comprobado que la aplicación de un procedimiento de acuerdo con la presente invención tenga efectos sustanciales negativos sobre la estabilidad y la operatividad del sistema de preparación de suspensión de catalizador.

Estos y otros aspectos adicionales y realizaciones de la invención se explican de forma adicional a continuación en las siguientes secciones y en las reivindicaciones, y se ilustran mediante figuras no limitantes.

Breve descripción de las figuras

- 25 La **Figura 1** ilustra esquemáticamente una realización de un sistema de preparación de suspensión de catalizador para preparar y alimentar la suspensión de catalizador en un reactor de polimerización de etileno.

La **Figura 2** ilustra esquemáticamente otra realización de un sistema de preparación de suspensión de catalizador para preparar y alimentar la suspensión de catalizador en un reactor de polimerización de etileno.

La **Figura 3** ilustra esquemáticamente otra realización de un sistema de preparación de catalizador para preparar y alimentar la suspensión de catalizador en un reactor de polimerización de etileno.

- 30 Los detalles de construcción de las válvulas, bombas, etc., se han omitido en las figuras por motivos de claridad, estando dentro de la experiencia de la técnica para el suministro de los mismos.

Descripción detallada de la invención

- 35 Antes de describir el presente procedimiento y los dispositivos usados en la invención, se entiende que la presente invención no está limitada a los procedimientos, componentes o dispositivos particulares descritos, de manera que los procedimientos, componentes y dispositivos, por supuesto, pueden variar. También debe entenderse que no se pretende que la terminología usada sea limitante, ya que el alcance de la presente invención viene limitado únicamente por las reivindicaciones adjuntas.

- 40 A menos que se especifique lo contrario, todos los términos científicos y técnicos usados en la presente memoria tienen el mismo significado que se comprende comúnmente por parte del experto común en la técnica a la cual pertenece la presente invención. Aunque se puede usar cualesquiera procedimientos y materiales similares o equivalentes a los descritos en la presente memoria en la práctica o el ensayo de la presente invención, a continuación se describen los procedimientos y materiales preferidos.

- 45 Según se usa en la presente memoria, las formas singulares "un", "una", "el" y "ella" incluyen los referentes tanto en singular como en plural, a menos que el contexto indique claramente lo contrario. Los términos "comprender", "comprende" y la expresión "formado por", según se usan en la presente memoria, son sinónimos con "incluir", "incluye" o "contener", "contiene" es inclusivo o de extremo abierto y no excluye miembros, elementos o etapas de procedimiento adicionales no citados. Los términos "comprender", "comprende" y la expresión "formado por" también incluyen la expresión "consiste en". El término "aproximadamente" tal y como se usa en la presente memoria, cuando se hace referencia a un valor medible tal como un parámetro, una cantidad, y una duración de tiempo, se entiende que engloba variaciones de +/- 10% o menos, preferentemente de +/- 5% o menos, más preferentemente de +/- 1% o menos, y todavía más preferentemente de +/- 0,1% o menos del valor especificado, en la medida en que dichas variaciones resulten apropiadas para llevar a cabo la invención divulgada. Debe entenderse que el valor al cual se refiere el modificador "aproximadamente" también se divulga en sí mismo de forma específica y preferida.

La referencia a lo largo de toda la presente memoria descriptiva a "una realización" significa que se incluye una característica o estructura particular descrita en conexión con la realización en al menos una realización de la presente invención. De este modo, las apariciones de la frase "en una realización" en varios puntos a lo largo de la presente memoria descriptiva no necesariamente se refieren todas a la misma realización, pero puede ser. Además, las características o estructuras particulares pueden combinarse de cualquier forma apropiada, como resultaría evidente para la persona experta en la técnica a partir de la presente divulgación en una o más realizaciones. Además, mientras que algunas realizaciones descritas en la presente memoria incluyen algunas características de otras realizaciones pero no todas, se entiende que las combinaciones de características de las diferentes realizaciones están dentro del alcance de la invención, y forman diferentes realizaciones, como se comprendería por parte de los expertos en la técnica. Por ejemplo, en las siguientes realizaciones, se pueden usar cualesquiera de las realizaciones reivindicadas en cualquier combinación.

A menos que se defina lo contrario, todos los términos usados en la divulgación de la invención, incluyendo los términos científicos y técnicos, tienen el significado que se comprende comúnmente por parte de un experto común en la técnica a la cual pertenece la presente invención. Por medio de una guía adicional, se incluyen las definiciones de los términos usados en la descripción para apreciar mejor las consideraciones de la presente invención.

Se introduce el catalizador en un reactor de polimerización de etileno en forma de una suspensión de catalizador preparada en un sistema de preparación de suspensión de catalizador. Debido a que con frecuencia se usa el sistema de preparación de suspensión de catalizador tras diferentes catalizadores de forma consecutiva, se requiere la limpieza del mismo para retirar y desactivar las trazas restantes del catalizador anterior. Especialmente debido a que las impurezas restantes afectan de manera muy negativa a la reacción de polimerización. Por tanto, la presente invención proporciona un procedimiento para limpiar un sistema de preparación de suspensión de catalizador para la preparación y el suministro de una suspensión de catalizador a un reactor de polimerización de etileno, en el que el sistema, o sus partes, se aclaran con un agente de inactivación de catalizador acuoso, que preferentemente contiene agua.

Según se usa en la presente invención, la expresión "suspensión de catalizador" se refiere a una composición que comprende partículas de catalizador sólido y un diluyente. Se pueden suspender las partículas sólidas en el diluyente, ya sea de forma espontánea o mediante técnicas de homogeneización, tales como mezcla. Las partículas sólidas se pueden incorporar de manera inhomogénea distribuidas en un diluyente y formar un sedimento o depósito. En la presente invención, es especialmente aplicable a partículas sólidas de catalizador de polimerización de etileno en un diluyente líquido. Estas suspensiones se refieren en la presente memoria como suspensiones de catalizador de polimerización de etileno.

Por la expresión "partículas sólidas" se entiende un sólido proporcionado en forma de colección de partículas, tales como por ejemplo un polvo o granulado. La presente invención resulta especialmente aplicable a un catalizador provisto sobre un vehículo o soporte. Preferentemente, el soporte es un soporte de sílice (Si).

Según se usa en la presente memoria, el "catalizador" se refiere a una sustancia que provoca un cambio en la velocidad de una reacción de polimerización sin consumirse él mismo en la reacción. En la presente invención, resulta especialmente aplicable a catalizadores apropiados para la polimerización de etileno hasta polietileno. Estos catalizadores se denominan catalizadores de polimerización de etileno. En la presente invención, resulta especialmente aplicable a catalizadores de polimerización de etileno tales como catalizadores de metaloceno, catalizadores de cromo y/o catalizadores Ziegler-Natta. Mientras que "suspensión de catalizador" se refiere en la presente memoria a una composición que comprende partículas sólidas de catalizador y un diluyente, "catalizador" se refiere a las moléculas de catalizador, ya sea como tales o provistas sobre un vehículo o soporte.

La suspensión de catalizador de acuerdo con la invención consiste o consiste esencialmente en un catalizador sólido, tal como los proporcionados anteriormente, y un diluyente de hidrocarburo líquido. Los diluyentes que son apropiados para su uso de acuerdo con la presente memoria pueden comprender, pero sin limitarse a, diluyentes de hidrocarburo tales como disolventes de hidrocarburo alifático, cicloalifático o aromático, o versiones halogenadas de dichos disolventes. Los disolventes preferidos son C12 o inferior, de cadena lineal o ramificada, hidrocarburos saturados, hidrocarburos alicíclicos o aromáticos saturados C5 a C9 o hidrocarburos halogenados C2 a C6. Los ejemplos no limitantes a modo de ilustración de disolventes son butano, isobutano, pentano, hexano, heptano, ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano, metil ciclopentano, metil ciclohexano, isooctano, benceno, tolueno, xileno, cloroformo, clorobenzenos, tetracloroetileno, dicloroetano y tricloroetano. En una realización preferida de la presente invención, dicho diluyente es isobutano. No obstante, debería quedar claro a partir de la presente invención que también se pueden aplicar otros diluyentes de acuerdo con la presente invención.

En una realización, la presente invención va destinada a la limpieza de un sistema de preparación de catalizador. La expresión "sistema de preparación de catalizador" se refiere a un dispositivo o sistema en el que se preparan las partículas de catalizador, tales como catalizador de metaloceno, cromo o partículas de catalizador de Ziegler-Natta.

En otra realización, la presente invención va destinada a la limpieza de un sistema de preparación de suspensión de catalizador. Según se usa en la presente memoria, la expresión "sistema de preparación de suspensión de catalizador" se refiere a un dispositivo o sistema en el que se prepara la suspensión de catalizador, como se define

en la presente memoria. Dicho sistema de preparación de catalizador está conectado a un reactor de bucle de polimerización para el suministro al reactor de la suspensión de catalizador preparada. En una realización a modo de ejemplo, el sistema de preparación de suspensión de catalizador comprende uno o más recipientes de lodos que contienen la suspensión de catalizador, uno o más conductos que conectan e(los) recipiente(s) de lodos a un recipiente de mezcla para transferir la suspensión de catalizador desde el(los) recipiente(s) de lodos hasta el recipiente de mezcla, al menos un recipiente de mezcla en el que se diluye la suspensión de catalizador hasta una concentración apropiada para su uso en la reacción de polimerización, y uno o más conductos que conectan el recipiente de mezcla con el reactor de polimerización para transferir la suspensión de catalizador diluido al reactor de polimerización. Los últimos conductos pueden estar provistos de un medio de bombeo para bombear la suspensión de catalizador desde el recipiente de mezcla a un reactor de polimerización.

Los ejemplos no limitantes de los sistemas de preparación de suspensión de catalizador de acuerdo con la presente invención se ilustran, por ejemplo, en las **figuras 1, 2 y 3**.

De acuerdo con la **figura 1** un sistema de preparación de suspensión de catalizador comprende un recipiente de lodos 2 en el que se prepara la suspensión de catalizador concentrada. Se puede preparar la suspensión de catalizador proporcionando un catalizador seco a partir de un recipiente de suministro de catalizador (no mostrado) a dicho recipiente de lodos y añadiendo una cantidad apropiada de diluyente al recipiente de lodos a través de una válvula de inyección 32. Una vez preparada la suspensión de catalizador concentrada, se transporta a través de los conductos 6 y 15 a un recipiente de mezcla 3, en el que se diluye la suspensión de catalizador hasta una concentración apropiada para su uso en una reacción de polimerización. Se puede dotar al conducto 6 con un dispositivo de alimentación de suspensión de catalizador 9 para dosificar la alimentación de la suspensión de catalizador al recipiente de mezcla 3 y una válvula de inyección 24 para la inyección del diluyente. Se proporciona el recipiente de mezcla 3 con un medio de mezcla 25. Además, el sistema comprende un conducto 4 que conecta el recipiente de mezcla 3 con un reactor de polimerización 1. El conducto 4 puede estar provisto de medios de lavado 30, un medio de bomba 5 tal como una bomba y un medio de medición de flujo 10, tal como por ejemplo un medidor de coriolis. Se bombea la suspensión de catalizador diluida a través de este conducto 4 desde dicho recipiente de mezcla 3 hasta el reactor 1.

La **figura 2** representa un sistema de preparación de suspensión de catalizador que comprende dos recipientes de lodos 2 que contienen la suspensión de catalizador concentrada. Ambos recipientes de lodos están provistos de una válvula de inyección 32 para la adición del diluyente al interior de los recipientes de lodos 2. Los conductos 6, 7 y 15 conectan los recipientes de lodos 2 con un recipiente de mezcla 3, en el que la suspensión de catalizador se diluye hasta una concentración apropiada para su uso en una reacción de polimerización. Los conductos 6 y 7 pueden estar provistos de dispositivos de alimentación de suspensión de catalizador 9 para dosificar la alimentación de la suspensión de catalizador desde los recipientes de lodos 2 hasta al recipiente de mezcla 3 y válvulas de inyección 24 para la inyección del diluyente. El recipiente de mezcla 3 está provisto de un medio de mezcla 25. Posteriormente, se bombea la suspensión diluida a través de un conducto 4 en un reactor de polimerización 1. En ese extremo, el conducto 4 que conecta el recipiente de mezcla 3 con el reactor 1 está provisto de un medio de bombeo 5. El conducto 4 puede estar provisto además de un medio de lavado de diluyente 30 y un medio de medición de flujo 10, tal como por ejemplo, un medidor de flujo de coriolis.

De acuerdo con la **figura 3** se proporciona un sistema de preparación de suspensión de catalizador con dos recipientes de lodos 2 que contienen suspensión de catalizador concentrada, y ambos se dotan de una válvula de inyección 32, para la inyección de un diluyente en el interior de los recipientes de lodos 2. Los conductos 6, 7 y 15 conectan los recipientes de lodos 2 con un recipiente de mezcla 3, en el que se almacena la suspensión de catalizador diluida. En el caso que se ilustra en la Figura 2, en el que se proporcionan dos recipientes de lodos 2, que cada uno contiene un conducto 6 o 7, el conducto 6 para transferir dicha suspensión de catalizador desde un primer recipiente de almacenamiento 2 hasta un recipiente de mezcla 3 se puede intercambiar con un segundo conducto 7 para transferir dicha suspensión de catalizador desde un segundo recipiente de lodos 2 hasta el recipiente de mezcla 3 a través de las tuberías 8 que conectan dicho primer y segundo conductos 6 y 7. Dicha interconexión 8 permite, en el caso de interrupción de la transferencia a través de un conducto 6, la descarga de la suspensión de catalizador en el recipiente de mezcla 3 a través de un segundo conducto 7. El conducto 6 y 7 puede estar provisto de dispositivos de alimentación de suspensión de catalizador 9 para dosificar la alimentación de la suspensión de catalizador desde los recipientes de lodos 2 hasta el recipiente de mezcla 3. Los conductos 6, 7 están provistos de forma adicional de válvulas de inyección 24 para la inyección del diluyente. El recipiente de mezcla 3 está provisto de un medio de mezcla 25. El conducto 4, como se ilustra en la **figura 3**, está provisto de forma adicional de válvulas de seguridad y medios de lavado de diluyente 30, 33, ya sea en la entrada, en la salida o en ambos lados de las bombas 5, como se ilustra en la **figura 3**. Los medios de lavado de diluyente 30, 33 permiten lavar el diluyente tal como isobutano a través del conducto 4 y mantener el conducto 4 y el medio de bombeo 5 desconectados. Además, el conducto 4 está provisto de forma adicional de un medio de medición de flujo 10 para la medición sencilla del caudal de catalizador en el conducto 4. Este medio de medición de flujo 10 preferentemente son medidores de flujo de Coriolis que se pueden proporcionar aguas arriba y aguas abajo de dichas bombas 5. El conducto 4 puede estar provisto de un conducto y una válvula 31 para crear una derivación en la bomba 5. Los conductos 4 para transferir la suspensión de catalizador al interior del reactor pueden también estar equipados con una o más válvulas, preferentemente válvulas de pistón 22. Las válvulas de pistón 22 son capaces de sellar el orificio por el cual el conducto 4 está conectado al reactor 1.

Un sistema de preparación de suspensión de catalizador de acuerdo con la invención puede comprender además un sistema de alimentación para un agente activador como se ilustra en la **figura 3**. Según se usa en la presente memoria, la expresión "agente activador" se refiere a materiales que se pueden usar junto con un catalizador con el fin de mejorar la actividad del catalizador durante la reacción de polimerización. Los agentes activadores de catalizador se conocen bien en la técnica y, por tanto, no se comentan con detalle en la presente memoria. Como se ilustra en la figura 3, un sistema de alimentación para un agente activador puede comprender un recipiente de almacenamiento 11 para almacenar dicho agente activador y un conducto 12 que intersecta el conducto 4. El conducto 4 también puede comprender un recipiente de contacto 13. Dichos recipientes de contacto 13 tienen un diámetro que es considerablemente más grande que el diámetro de los conductos 4, para mejorar la mezcla del catalizador y el agente activador antes de suministrarlos al reactor 1.

Debería apreciarse que los catalizadores referidos en la presente invención, en forma diluida o en estado puro, son altamente reactivos tras el contacto con agua. La elevada reactividad de los catalizadores tiene como resultado ya sea una reacción altamente reactiva tras el contacto con el agua, o bien una inactivación rápida e irreversible del catalizador. Debido a que el sistema de preparación de suspensión del catalizador de acuerdo con la invención se refiere a un sistema en el que se manipula la forma del catalizador, o una de sus diluciones, debe prestarse atención a la limpieza de dicha instalación. A la vista de ello, al considerar la limpieza del sistema de preparación de suspensión de catalizador se debería considerar una solución acuosa o de base acuosa. Además, dependiendo del catalizador usado, pueden surgir otros problemas. Por ejemplo, los catalizadores basados en metal tales como metalocenos son sustancias altamente reactivas en agua que experimentan, de forma espontánea, una reacción química tras el contacto con el agua, y por tanto las etapas de limpieza con una solución acuosa generan riesgos. Otros catalizadores tales como catalizadores de Ziegler-Natta y catalizadores de cromo son menos reactivos, no obstante, estos tipos de catalizadores siguen siendo reactivos tras el contacto con el agua, inactivando de este modo estos catalizadores. Esto tiene un efecto negativo considerable sobre la calidad de la reacción de polimerización posterior. En el caso de que queden trazas de dichos catalizadores activados en el sistema de preparación de suspensión de catalizador y se suministren a un reactor de polimerización de etileno, la reacción de polimerización puede tener una menor eficacia y dar lugar a resinas poliméricas de menor calidad y a propiedades no deseadas.

A pesar de estas consideraciones, se ha establecido un procedimiento eficaz para limpiar un sistema de preparación de suspensión de catalizador basado en el uso de un agente de inactivación de catalizador acuoso. Según se usa en la presente memoria, la expresión "agente de inactivación de catalizador", se refiere a composiciones para la inactivación o desactivación de un catalizador, siendo este último preferentemente un catalizador de metaloceno, un catalizador Ziegler-Natta o de cromo. Estas composiciones se denominan de forma colectiva en la presente memoria agentes de inactivación de catalizador y también proporcionan la oportunidad de retirar cualesquiera trazas de catalizador restantes en el sistema de preparación de catalizador. La desactivación o inactivación del catalizador se refieren a la acción de eliminar la actividad catalítica del catalizador. El uso del agente de inactivación del catalizador en el procedimiento de la presente invención proporciona además la oportunidad de retirar cualesquiera trazas de catalizador que queden en el sistema de preparación del catalizador. El agente de inactivación del catalizador de acuerdo con la presente invención es preferentemente un agente de inactivación de catalizador "acuoso", de modo que "acuoso" se refiere al hecho de que el agente de inactivación (composición) contiene al menos un 10% en peso de agua. En una realización, la invención proporciona un procedimiento en el que dicho agente de inactivación de catalizador acuoso consiste en agua.

El aclarado tal como se divulga en la presente memoria de al menos una o más partes de un sistema de preparación de suspensión de catalizador permite desactivar el catalizador que queda en el sistema de preparación de suspensión de catalizador, sin dejar cantidades significativas de impurezas en el sistema de preparación de suspensión del catalizador. Por consiguiente, la actividad del catalizador preparado se mejora cuando se lleva a cabo una etapa de aclarado con un agente de inactivación de catalizador acuoso entre la preparación de dos lotes de suspensión de catalizador.

En una realización, el procedimiento de acuerdo con la presente invención proporciona que dicho agente de inactivación de catalizador acuoso comprenda al menos un 10% en peso de agua, preferentemente dicho agente de inactivación de catalizador acuoso comprenda al menos un 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80% o 90% en peso de agua. A medida que aumenta la cantidad de agua de dicho agente de inactivación de catalizador acuoso, disminuye la velocidad a la cual se desactiva el catalizador. Por tanto, cantidades grandes de agua en dicho agente de inactivación de catalizador acuoso proporcionan tasas elevadas de desactivación de catalizador. Por otra parte, un agente de inactivación de catalizador acuoso con una pequeña cantidad de agua proporciona tasas muy elevadas mediante las cuales es posible retirar el agente de inactivación de catalizador acuoso del sistema de preparación de suspensión de catalizador, sin dejar trazas significativas de dicho agente de inactivación del catalizador. De acuerdo con la invención, la cantidad de agua de dicho agente de inactivación de catalizador acuoso preferentemente varía entre un 10% y un 100%, preferentemente entre un 25% y un 75%, y más preferentemente entre un 45% y un 55% en peso de la composición. Dichas composiciones proporcionan un buen equilibrio entre una retirada rápida del agente de inactivación de catalizador acuoso y una rápida desactivación del catalizador presente en el sistema de preparación de suspensión de catalizador. Dicho agente de inactivación de catalizador acuoso resulta particularmente apropiado para inactivar catalizadores de metaloceno y Ziegler-Natta.

- En otra realización, dicho agente de inactivación de catalizador acuoso comprende un agente anti-congelación tal como un alcohol. Dicho alcohol se refiere a un compuesto orgánico en el que un grupo hidroxilo se encuentra ligado a un átomo de carbono de un grupo alquilo o alquilo sustituido tal como, por ejemplo, pero sin limitarse a, metanol, etanol, propanol, butanol, isopropanol y/o alcohol terbutílico. La adición de un alcohol a dicho agente de inactivación de catalizador acuoso permite rebajar la temperatura de congelación del agente, permitiendo que el agente quede en forma líquida en condiciones de baja temperatura. Por tanto, el agente de inactivación de catalizador acuoso no se congela a temperaturas por debajo de 0 °C, permitiendo que el sistema de preparación siga estando operativo a temperaturas extremadamente bajas.
- En una realización preferida, dicho agente de inactivación de catalizador acuoso comprende al menos un 10% en peso de alcohol, preferentemente al menos un 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80% o 90% en peso de alcohol. En una realización preferida, el alcohol es isopropanol. En un ejemplo, dicho agente de inactivación de catalizador acuoso es una mezcla de un 50% en peso de isopropanol y un 50% en peso de agua. En otro ejemplo, dicho agente de inactivación de catalizador acuoso es una mezcla de un 90% en peso de agua y no más de un 10% en peso de isopropanol.
- En otra realización preferida, dicho agente de inactivación de catalizador es oxígeno. El oxígeno resulta particularmente apropiado para inactivar un catalizador de cromo.
- En otra realización preferida, dicho agente de inactivación del catalizador es monóxido de carbono (CO). El monóxido de carbono es particularmente apropiado para inactivar catalizadores de metalloceno y catalizadores de Ziegler-Natta.
- En una realización preferida, dicho agente de inactivación de catalizador está seleccionado entre un listado que contiene agua, monóxido de carbono y oxígeno.
- Además, de acuerdo con otra realización, la invención proporciona un procedimiento en el que dicho agente de inactivación de catalizador acuoso se inyecta en el interior del sistema de preparación de la suspensión de catalizador a una presión comprendida entre 100 y 2000 bar, y preferentemente entre 200 y 1000 bar.
- Por medio de inyección de dicho agente de inactivación de catalizador acuoso en dicho sistema de preparación de suspensión de catalizador a presiones elevadas, se aclaran el sistema de preparación de suspensión de catalizador, o una o más de sus partes, con el agente de inactivación de catalizador acuoso a presión muy elevada, proporcionando una mejor retirada de las impurezas del sistema de preparación de suspensión del catalizador así como también mejorando la eficacia de desactivación del catalizador. De igual forma, la presión elevada proporciona una retirada mecánica adicional de las impurezas presentes en el sistema de preparación de suspensión de catalizador.
- De acuerdo con una realización adicional, la invención proporciona un procedimiento en el que se inyecta dicho agente de inactivación de catalizador acuoso en dicho sistema de preparación de suspensión de catalizador o una o más de sus partes, en una fase líquida o gaseosa. Mientras un agente de inactivación de catalizador acuoso líquido pueda proporcionar un procedimiento de limpieza rentable, se ha descubierto que el uso de un agente de inactivación de catalizador acuoso en fase gaseosa proporciona un desactivación más eficaz del catalizador, una retirada mejor de las impurezas del sistema de preparación de suspensión de catalizador y una retirada más rápida y eficaz del propio agente de inactivación de catalizador acuoso del sistema de preparación de suspensión de catalizador.
- En otra realización, la invención proporciona un procedimiento en el que después de dicha etapa de aclarado, se seca dicho sistema de preparación de suspensión de catalizador, una o más de sus partes, con un gas inerte. Un gas inerte se refiere a cualquier gas con un contenido de oxígeno bajo y que no sea reactivo con el catalizador. Los ejemplos no limitantes de gases inertes que se pueden usar en el procedimiento de acuerdo con la presente invención son helio, neón, argón, kriptón, xenón, radón y/o nitrógeno. Preferentemente, en el procedimiento de acuerdo con la presente invención, se usa nitrógeno como gas inerte. Proporcionando una etapa de secado tras el aclarado del sistema de preparación de suspensión de catalizador, o una o más de sus partes, con dicho agente de inactivación de catalizador acuoso, se proporciona una etapa adicional que garantiza que el sistema de preparación de suspensión de catalizador está esencialmente libre de cualesquiera trazas del agente de inactivación de catalizador acuoso. Mientras que después del aclarado del sistema de preparación de suspensión de catalizador con un agente de inactivación de catalizador acuoso, el sistema de preparación de suspensión de catalizador puede estar sustancialmente libre de agente de inactivación de catalizador acuoso debido por ejemplo a su evaporación, una etapa adicional, en la que se seca el sistema de preparación de suspensión de catalizador con un gas inerte tal como nitrógeno, proporciona una garantía adicional al usuario de que no quedan impurezas sustanciales ni trazas del agente de inactivación de catalizador acuoso en el sistema de preparación de suspensión de catalizador.
- De acuerdo con otra realización, la presente invención se refiere a un procedimiento para proporcionar una suspensión de catalizador a un reactor de bucle de polimerización de etileno, consistiendo dicha suspensión de catalizador en un catalizador sólido y un diluyente de hidrocarburo líquido, que comprende las etapas de:

(a) preparar una suspensión de catalizador en un sistema de preparación de suspensión de catalizador que comprende al menos uno o más recipiente(s) de lodos conectados de forma operativa a un recipiente de mezcla mediante uno o más conductos mediante las etapas de

(a1) preparar una suspensión de catalizador concentrada en dicho uno o más recipiente(s) de lodos;

5 (a2) transferir dicha suspensión de catalizador concentrado desde dicho(s) recipiente(s) de lodos a dicho recipiente de mezcla a través de dicho uno o más conductos; y

(a3) diluir dicha suspensión de catalizador concentrada de manera apropiada de dicho diluyente en dicho recipiente de mezcla, obteniendo de este modo una suspensión de catalizador diluida que tiene una concentración apropiada para su uso en la reacción de polimerización;

10 y

(b) transferir dicha suspensión de catalizador diluida desde dicho recipiente de mezcla hasta dicho reactor de bucle de polimerización de etileno.

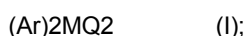
15 El procedimiento se caracteriza porque antes de la etapa (a) dicho sistema de preparación de suspensión de catalizador, una o más de sus partes, se limpia de acuerdo con un procedimiento como se proporciona en la presente memoria.

La expresión "suspensión de catalizador concentrada" se refiere a una composición que comprende partículas sólidas de catalizador que están en suspensión, de modo que la concentración de catalizador sea al menos más elevada que un 10% en peso. La expresión "suspensión de catalizador diluida" se refiere a una composición que comprende partículas sólidas de catalizador que están en suspensión, de modo que la concentración de catalizador es menor o igual que un 10% en peso.

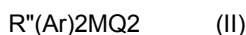
20 El catalizador, tal y como se usa en cualquiera de los procedimientos de polimerización de acuerdo con la presente invención, es un catalizador de metaloceno, un catalizador de cromo o un catalizador Ziegler-Natta.

En una realización preferida de la presente invención, dicho catalizador es un catalizador de metaloceno. El término "catalizador de metaloceno" se usa en la presente memoria para describir cualesquiera complejos de metal de transición que consisten en átomos metálicos ligados a uno o más ligandos. Los catalizadores de metaloceno son compuestos de metales de transición del Grupo IV de la Tabla Periódica tal como titanio, circonio o hafnio, y tienen una estructura coordinada con un compuesto metálico y ligandos formados por uno o dos grupos de ciclopentadienilo, indenilo, fluorenilo o sus derivados. El uso de catalizadores de metaloceno en la polimerización de olefinas tiene diversas ventajas. Los catalizadores de metaloceno tienen actividad elevada y son capaces de preparar polímeros con propiedades físicas mejoradas en comparación con los polímeros preparados usando catalizadores de Ziegler-Natta. La clave para los metalocenos es la estructura del complejo. La estructura y geometría del metaloceno pueden variar para adaptarse a la necesidad específica del productor, dependiendo del polímero deseado. Los metalocenos comprenden un sitio metálico único, que permite más control de ramificación y distribución de peso molecular del polímero. Los monómeros se insertan entre el metal y la cadena de polímero en crecimiento.

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



o



40 en las que los metalocenos de acuerdo con la fórmula (I) son metalocenos sin puente y los metalocenos de acuerdo con la fórmula (II) son metalocenos con puente;

en las que dicho metaloceno de acuerdo con la fórmula (I) o (II) tiene dos Ar ligados a M que pueden ser iguales o diferentes uno de otro;

45 en las que Ar es un anillo, grupo o resto aromático y en las que cada Ar está seleccionado de manera independiente entre el grupo que consiste en ciclopentadienilo, indenilo, tetrahidroindenilo o fluorenilo, en las que cada uno de dichos grupos puede estar opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes cada uno seleccionado entre el grupo que consiste en halógeno, hidrosililo, grupo SiR_3 en el que R es hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, e hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, y en el que dicho hidrocarbilo contiene de manera opcional uno o más átomos seleccionados entre el grupo que consiste en B, Si, S, O, F, Cl y P; en la que M es un metal de transición seleccionado entre el grupo que consiste en titanio, circonio, hafnio y vanadio; y preferentemente es circonio.

50 en las que cada Q está seleccionado de forma independiente entre el grupo que consiste en halógeno; un

hidrocarboxi que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; e hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y en el que dicho hidrocarbilo contiene opcionalmente uno o más átomos seleccionados entre el grupo que consiste en B, si, S, O, F, Cl y P; y

5 en la que R" es un grupo o resto divalente que tiene un puente entre los dos grupos Ar y está seleccionado entre el grupo que consiste en alquileo C₁-C₂₀, un germanio, un silicio, un siloxano, una alquifosfina y una amina, y en la que R" está opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados cada uno de forma independiente entre el grupo que consiste en halógeno, hidrosililo, un grupo SiR₃ en el que R es un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y en el que dicho hidrocarbilo contiene opcionalmente uno o más átomos seleccionados entre el grupo que comprende B, Si, S, O, F, Cl y P.

10 Se pretende que la expresión "hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono" según se usa en la presente memoria se refiera a un resto seleccionado entre el grupo que comprende alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado; cicloalquilo C₃-C₂₀; arilo C₆-C₂₀; alquilarilo C₇-C₂₀ y arilalquilo C₇-C₂₀, o cualquiera de sus combinaciones. Los grupos hidrocarbilo a modo de ejemplo son metilo, etilo, propilo, butilo, amilo, isoamilo, hexilo, isobutilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, cetilo, 2-etilhexilo y fenilo. Los átomos de halógeno a modo de ejemplo incluyen cloro, bromo, flúor y yodo y de estos átomos de halógeno se prefieren flúor y cloro.

15 Los ejemplos ilustrativos de catalizadores de metalloceno comprenden, pero sin limitarse a, dicloruro de bis(ciclopentadienil)circonio (Cp₂ZrCl₂), dicloruro de bis(ciclopentadienil)titanio (Cp₂TiCl₂), dicloruro de bis(ciclopentadienil)hafnio (Cp₂HfCl₂); dicloruro de bis(tetrahidroindenil)circonio, dicloruro de bis(indenil)circonio y dicloruro de bis(n-butilciclopentadienil)circonio; dicloruro de etilenbis(4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil)circonio, dicloruro de etilenbis(1-indenil)circonio, dicloruro de dimetilsililen bis(2-metil-4-fenil-indenil-1-il)circonio, dicloruro de difenilmetilen (ciclopentadienil)(fluoren-9-il)circonio y dicloruro de dimetilmentilen [1-(4-terc-butil-2-metil-ciclopentadienil)](fluoren-9-il)circonio.

20 Generalmente, los catalizadores de metalloceno se proporcionan sobre un soporte sólido. El soporte debería ser un sólido inerte, que sea químicamente no reactivo con cualquiera de los componentes del catalizador de metalloceno convencional. Preferentemente, el soporte es un compuesto de sílice. En una realización preferida, se proporciona el catalizador de metalloceno sobre un soporte sólido, preferentemente un soporte de sílice.

25 En otra realización de la presente invención, dicho catalizador es un catalizador de cromo. Las expresiones "catalizadores de cromo" se refieren a catalizadores obtenidos mediante deposición de óxido de cromo sobre un soporte, por ejemplo, un soporte de sílice o aluminio. Los ejemplos ilustrativos de catalizadores de cromo comprenden, pero sin limitarse a, CrSiO₂ o CrAl₂O₃.

30 En otra realización de la presente invención, dicho catalizador es un catalizador Ziegler-Natta. La expresión "catalizador de Ziegler-Natta" se refiere a catalizadores que tienen una fórmula general MX_n, en la que M es un compuesto de metal de transición seleccionado entre el grupo IV a VII, en la que X es un halógeno, y en la que n es la valencia del metal. Preferentemente, M es un metal del grupo IV, grupo V o grupo VI, más preferentemente titanio, cromo o vanadio y del modo más preferido titanio. Preferentemente, X es cloro o bromo, y del modo más preferido, cloro. Los ejemplos ilustrativos de los compuestos de metal transición comprenden, pero no se limitan a, TiCl₃, TiCl₄.

35 Un procedimiento para limpiar un sistema de preparación de suspensión de catalizador y/o para limpiar un sistema de preparación de catalizador como se proporciona en la presente memoria también resulta particularmente apropiado para integración en un procedimiento de polimerización de etileno, y permite proporcionar una suspensión de catalizador sustancialmente limpia a un reactor de polimerización, y como tal afecta a las condiciones de polimerización, y a la calidad y propiedades de los polímeros preparados. Por tanto, la invención se refiere en otro aspecto a un procedimiento para la polimerización de etileno en un reactor de bucle de polimerización de etileno, que comprende las etapas de:

- 40 - preparar una suspensión de catalizador en un sistema de preparación de suspensión de catalizador, comprendiendo dicho sistema de preparación de suspensión de catalizador al menos uno o más recipiente(s) de lodos, conectado(s) de forma operativa a un recipiente de mezcla mediante uno o más conductos;
- 45 - alimentar un monómero de etileno, un diluyente, dicha suspensión de catalizador, opcionalmente hidrógeno, y opcionalmente uno o más comonómero(s) a dicho reactor de bucle de polimerización de etileno;
- 50 - polimerizar uno o más monómeros de etileno para producir una suspensión de polietileno que comprende un diluyente líquido y partículas sólidas de polietileno, y
- recuperar las partículas de polietileno a partir de la suspensión mediante separación de al menos una mayoría del diluyente a partir de la suspensión.

55 caracterizado porque dicho sistema de preparación de suspensión de catalizador, una o más de sus partes, se limpia antes de preparar dicha suspensión de catalizador de acuerdo con un procedimiento como se ha descrito en la presente memoria. En una realización preferida, se proporciona un procedimiento en el que se prepara una suspensión de catalizador en un sistema de preparación de suspensión de catalizador como se describe en la

presente memoria. En otra realización preferida, se proporciona un procedimiento en el que dicho catalizador es un catalizador de metalloceno, catalizador de cromo o catalizador Ziegler-Natta, como se define en la presente memoria.

Según se usa en la presente memoria, la expresión "reacción de polimerización de etileno" se refiere a una reacción de polimerización de etileno que se lleva a cabo mediante alimentación, a un reactor, de reaccionantes que incluyen un monómero de etileno, un diluyente, un catalizador en forma de una suspensión de catalizador, un agente activador, opcionalmente un co-monómero, y opcionalmente un agente de terminación tal como hidrógeno. La reacción de polimerización de etileno puede, por ejemplo, llevarse a cabo en reactores de bucle. La "polimerización de etileno" apropiada incluye, pero sin limitarse a, homo-polimerización de etileno o co-polimerización de etileno y un co-monómero de 1-olefina superior tal como buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno o 1-deceno.

Según se usa en la presente memoria, el término "co-monómero" se refiere a co-monómeros que son apropiados para polimerización con monómeros de etileno. Los co-monómeros pueden comprender, pero sin limitarse a, alfa-olefinas C3-C20 alifáticas. Ejemplos de alfa-olefinas C3-C20 alifáticas apropiadas incluyen propileno, 1-buteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno y 1-eicoseno.

Los diluyentes de hidrocarburo que son apropiados para su uso de acuerdo con la presente invención pueden comprender, pero sin limitarse a, diluyentes de hidrocarburo tales como disolventes de hidrocarburo alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos, o versiones halogenadas de dichos disolventes. Los disolventes preferidos son hidrocarburos saturados C12 o inferior, de cadena lineal o cadena ramificada, hidrocarburos aromáticos o alicíclicos saturados C5 a C9 o hidrocarburos halogenados C2 a C6. Los ejemplos no limitantes a modo de ilustración de disolventes son butano, isobutano, pentano, hexano, heptano, ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano, metil ciclopentano, metil ciclohexano, isooctano, benceno, tolueno, xileno, cloroformo, clorobenzenos, tetracloroetileno, dicloroetano y tricloroetano. En una realización preferida de la presente invención, dicho diluyente es isobutano. No obstante, debería quedar claro a partir de la presente invención que se pueden aplicar también otros diluyentes de acuerdo con la presente invención.

Se puede llevar a cabo una reacción de polimerización de etileno tal y como se describe en la presente memoria en un reactor de bucle individual o en un reactor de bucle doble, en el que en el último caso se puede preparar polietileno bimodal. De acuerdo con otra realización de la invención, por tanto, se proporciona un procedimiento en el que dicho reactor de bucle de polimerización de etileno, tal y como se usa en cualesquiera otros procedimientos de acuerdo con la presente invención, es un reactor de bucle individual o un primer reactor de un reactor de bucle doble. Un reactor de bucle doble consiste en un primer y segundo reactores de bucle que están conectados en serie.

De acuerdo con otra realización, la presente invención se refiere al uso de un agente de inactivación de catalizador acuoso como se ha definido anteriormente, y preferentemente a las concentraciones que se proporcionan en la presente memoria, y más preferentemente que comprende al menos un 30% de agua, en un sistema de preparación de suspensión de catalizador que se adapta para la preparación de una suspensión de catalizador y el suministro de dicha suspensión de catalizador a un reactor de polimerización.

También se puede usar un agente de inactivación de catalizador acuoso de acuerdo con la presente invención para limpiar y/o aclarar un sistema de preparación de catalizador o una o más de sus partes. Por tanto, en otra realización, la presente invención se refiere al uso de un agente de inactivación de catalizador acuoso como se ha definido anteriormente y que preferentemente comprende al menos un 30% de agua, en un sistema de preparación de catalizador que se adapta para la preparación de catalizador tal como catalizadores de metalloceno, Ziegler-Natta o de cromo como se ha proporcionado anteriormente. La preparación de catalizadores, tal como por ejemplo, catalizadores de metalloceno, Ziegler-Natta o de cromo, es un procedimiento relativamente complicado que incluye una diversidad de etapas de procedimiento químico. Los sistemas adaptados para la preparación de estos catalizadores también requieren una limpieza regular y, para ello, también se puede usar un agente de inactivación de catalizador acuoso como se ha descrito en la presente memoria, preferentemente a las concentraciones que se proporcionan en la presente memoria, y que preferentemente comprende al menos un 30% de agua.

Ejemplos

Se inició una reacción de polimerización de polietileno con un catalizador de metalloceno y se llevó a cabo en condiciones para producir una resina de polietileno con una concentración mínima de geles. Estos geles de polietileno son normalmente resinas de polietileno con un peso molecular muy elevado y elevada densidad. Se piensa que los geles de polietileno se deben a trazas de los catalizadores de cromo o los catalizadores de Ziegler-Natta procedentes de reacciones de polimerización previas que penetran en el reactor tras el inicio de la reacción de polimerización.

Con el fin de garantizar que no entra nada de catalizador de cromo o de catalizador Ziegler-Natta en el reactor una vez que se ha introducido el catalizador de metalloceno, se limpian los conductos de los recipientes de lodos al reactor así como también los dispositivos de alimentación de catalizador usando agua a presión elevada, preferentemente a una presión de 200 a 1000 bar (limpiador a presión elevada). Usando este procedimiento de limpieza se permitió la producción de una resina de polietileno con una concentración mínima de geles.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para limpiar un sistema de preparación de suspensión de catalizador, comprendiendo dicho sistema de preparación de suspensión de catalizador al menos uno o más recipiente(s) de lodos (2) conectado(s) operativamente a un recipiente de mezcla (3) mediante uno o más conductos (6, 7) **caracterizado porque** el sistema de preparación de la suspensión de catalizador está adaptado para la preparación de un catalizador de metaloceno, cromo o Ziegler-Natta, y está conectado a un reactor de bucle de polimerización, y porque el procedimiento comprende al menos una etapa de aclarado de dicho sistema de preparación de suspensión de catalizador, o una o más de sus partes, con un agente de inactivación de catalizador acuoso, en el que dicho agente de inactivación de catalizador acuoso se inyecta en dicho sistema de preparación de suspensión de catalizador a una presión comprendida entre 100 y 2000 bar.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que tras dicha etapa de aclarado, dicho sistema de preparación de suspensión de catalizador se seca con un gas inerte y preferentemente nitrógeno.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que dicho agente de inactivación de catalizador acuoso comprende al menos 30% en peso de agua.
4. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que dicho agente de inactivación de catalizador acuoso comprende agua y un alcohol.
5. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que dicho agente de inactivación de catalizador acuoso está en una fase líquida o gaseosa.
6. Un procedimiento para proporcionar una suspensión de catalizador a un reactor de bucle de polimerización de etileno, consistiendo dicha suspensión de catalizador en un catalizador sólido y un diluyente de hidrocarburo líquido, que comprende las etapas de:
 - (a) preparar una suspensión de catalizador en un sistema de preparación de suspensión de catalizador, comprendiendo dicho sistema de preparación de suspensión de catalizador al menos uno o más recipiente(s) de lodos (2) conectado(s) operativamente a un recipiente de mezcla (3) mediante uno o más conductos (6, 7), mediante las etapas de:
 - (a1) preparar la suspensión de catalizador concentrada en dicho uno o más recipiente(s) de lodos (2);
 - (a2) transferir dicha suspensión de catalizador concentrada desde dicho(s) recipiente(s) de lodos (2) a dicho recipiente de mezcla (3) a través de dicho uno o más conductos (6, 7); y
 - (a3) diluir dicha suspensión de catalizador concentrada en una cantidad apropiada de dicho diluyente en dicho recipiente de mezcla (3) obteniéndose de este modo una suspensión de catalizador diluida que tiene una concentración apropiada para su uso en una reacción de polimerización de etileno; y
 - (b) transferir dicha suspensión de catalizador diluida desde dicho recipiente de mezcla (3) a dicho reactor de bucle de polimerización de etileno (1);
- caracterizado porque** antes de la etapa (a) se limpia dicho sistema de preparación de suspensión de catalizador, o una o más de sus partes, de acuerdo con un procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.
7. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que dicho catalizador es un catalizador de metaloceno, catalizador de cromo o un catalizador Ziegler-Natta.
8. Procedimiento de polimerización de etileno en un reactor de bucle de polimerización de etileno, que comprende las etapas de:
 - preparar una suspensión de catalizador en un sistema de preparación de suspensión de catalizador, comprendiendo dicho sistema de preparación de suspensión de catalizador al menos uno o más recipiente(s) de lodos (2), conectado(s) operativamente a un recipiente de mezcla (3) mediante uno o más conductos (6, 7);
 - alimentar un monómero de etileno, un diluyente, dicha suspensión de catalizador, opcionalmente hidrógeno, y opcionalmente uno o más comonómero(s) a dicho reactor de bucle de polimerización de etileno;
 - polimerizar uno o más monómeros de etileno para producir una suspensión de polietileno que comprende un diluyente líquido y partículas sólidas de polietileno, y
 - recuperar las partículas de polietileno de la suspensión mediante separación de al menos una mayoría del diluyente a partir de la suspensión.
- caracterizado porque** dicho sistema de preparación de suspensión de catalizador, una o más de sus partes, se limpia antes de preparar dicha suspensión de catalizador de acuerdo con un procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.
9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en el que dicho reactor de bucle de polimerización de etileno es un reactor de bucle individual o un primer reactor de un reactor de bucle doble.

- 5 10. Uso de un agente de inactivación de catalizador acuoso que comprende al menos un 30% en peso de agua en un sistema de preparación de suspensión de catalizador, adaptado para la preparación de una suspensión de catalizador y el suministro de dicha suspensión de catalizador a un reactor de polimerización, o en un sistema de preparación de catalizador, adaptado para la preparación de un catalizador de metaloceno, Ziegler-Natta o de cromo, en el que se inyecta dicho agente de inactivación del catalizador en dicho sistema de preparación de suspensión de catalizador a una presión comprendida entre 100 y 2000 bar.

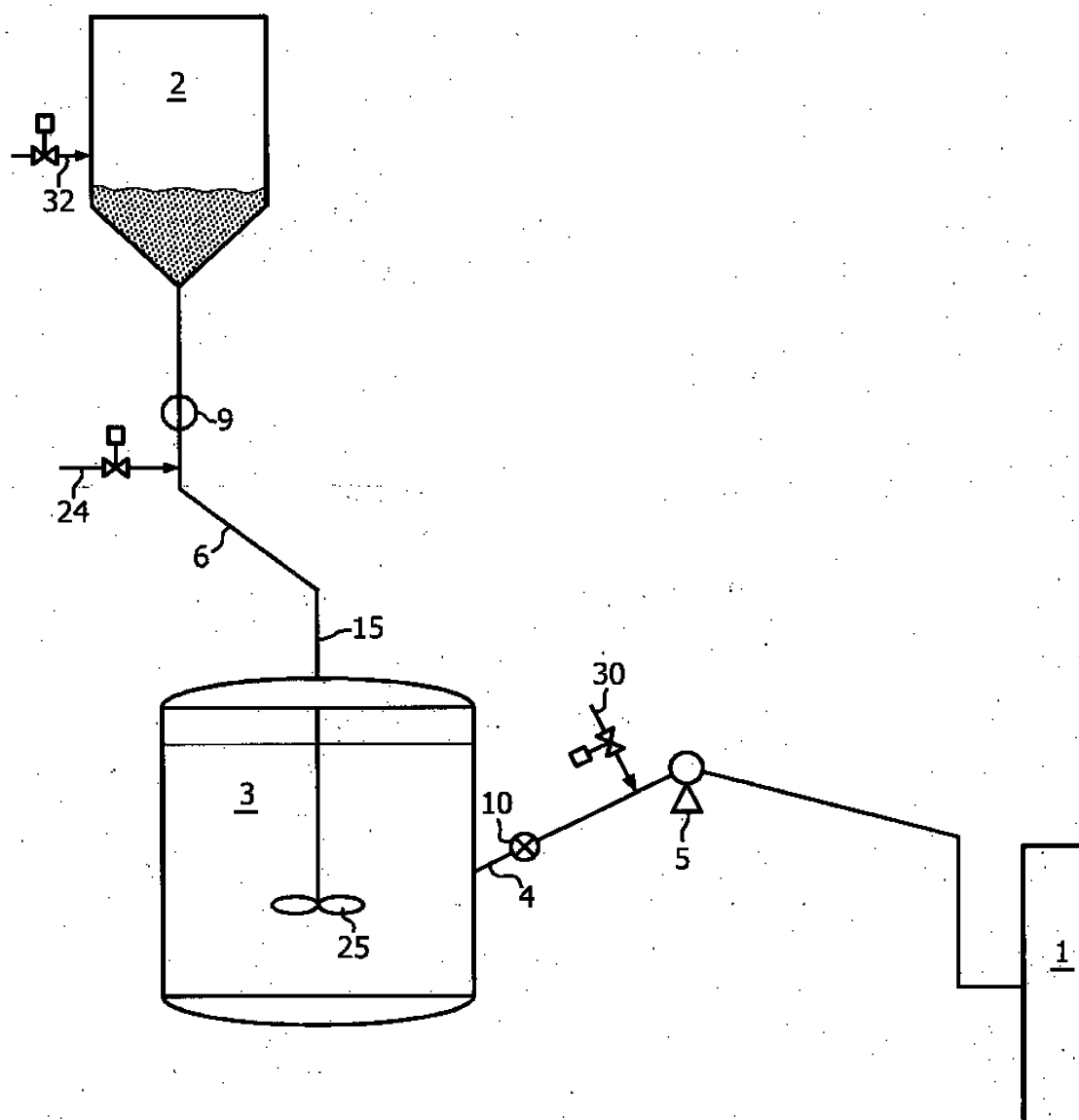


FIG. 1

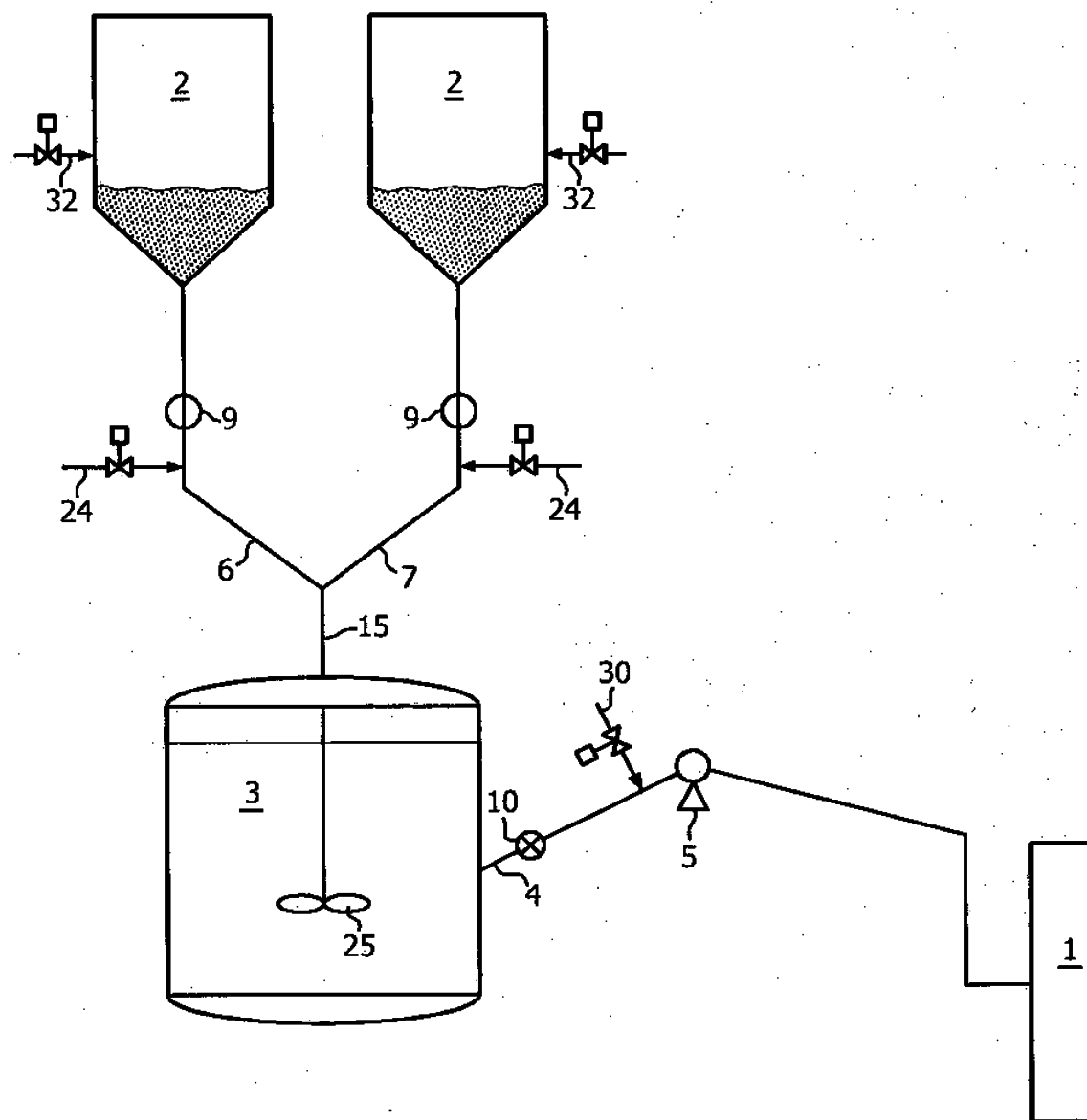


FIG. 2

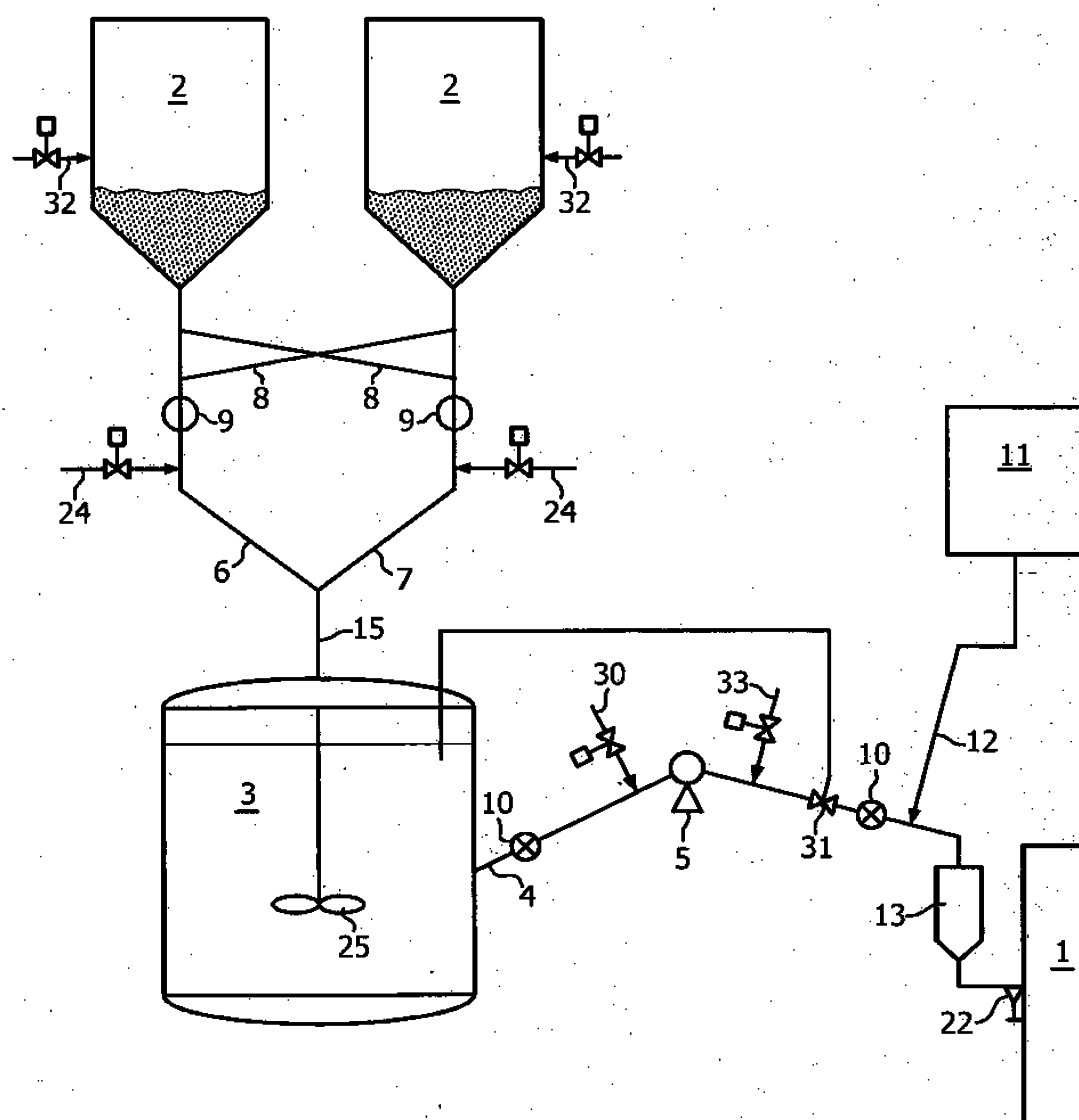


FIG. 3