

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 719 407**

51 Int. Cl.:

**C08F 2/34** (2006.01)

**C08F 2/38** (2006.01)

**C08F 110/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.04.2016 PCT/US2016/026201**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.10.2016 WO16164451**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.04.2016 E 16719981 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.02.2019 EP 3280742**

54 Título: **Transiciones en reactor cerrado entre catalizadores de metaloceno**

30 Prioridad:

**08.04.2015 US 201562144587 P**

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

**10.07.2019**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**LOCKLEAR, BRANDON C.;  
PEQUENO, R. ERIC;  
PANNELL, RICHARD B.;  
HUSSEIN, FATHI DAVID;  
STOLZ, RICH JOHN y  
MATTHEWS, WILLIAM A.**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 719 407 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

Transiciones en reactor cerrado entre catalizadores de metaloceno

**Campo de la invención**

5 Esta descripción se refiere a métodos para realizar la transición de un sistema de reactor de polimerización en fase gaseosa desde un catalizador de metaloceno a otro catalizador de metaloceno.

**Antecedentes**

10 En la polimerización en fase gaseosa, una corriente gaseosa que contiene uno o más monómeros se pasa a través de un lecho fluidizado en condiciones reactivas en presencia de un catalizador. Se extrae un producto polimérico del reactor. Se introduce monómero reciente al reactor para reemplazar el producto polimérico eliminado, y el monómero sin reaccionar se recicla de nuevo al reactor. Las alteraciones del proceso en un sistema auxiliar aguas arriba y/o aguas abajo del reactor pueden requerir que la polimerización se detenga o se "destruya". El uso de varios catalizadores en el mismo sistema del reactor también puede requerir paradas, por ejemplo, para la transición de un catalizador a otro.

15 En el caso de la transición entre catalizadores, es deseable minimizar la complejidad y la cantidad de tiempo requerido para la transición y para minimizar la cantidad de producto de resina de inferior calidad producido. Muchos procedimientos de transición están dirigidos hacia el logro de estos objetivos. Sin embargo, los procedimientos de destrucción típicos todavía con frecuencia requieren que el reactor se abra, se purgue de hidrocarburos, se vacíe de partículas de polímero y catalizador, se limpie y se vuelva a cargar con el lecho eliminado o un nuevo lecho para proporcionar un "semillero" de polímero. Este proceso lleva mucho tiempo, es costoso y permite que las impurezas, como la humedad y el aire, ingresen al reactor. Dichas impurezas necesitan otro procedimiento que lleva mucho tiempo para eliminarlas.

El documento WO 2004/060922 se refiere a un método para realizar la transición en un reactor en fase gaseosa a partir de una primera reacción de polimerización a una segunda reacción de polimerización incompatible con la primera reacción de polimerización.

25 El documento US 2004/138391 se refiere a procedimientos para realizar la transición entre sistemas catalíticos de polimerización, preferiblemente sistemas catalíticos, que son incompatibles entre sí.

30 El documento WO 2004/060930 describe un proceso para realizar la transición entre un metaloceno y un sistema catalítico Ziegler-Natta de polimerización. El proceso requiere interrumpir la introducción de un catalizador de metaloceno, introducir un agente desactivador del catalizador para interrumpir la reacción de polimerización del metaloceno, purgar el reactor con un gas inerte para eliminar el agente desactivador sin reaccionar y a continuación introducir un catalizador Ziegler-Natta en el reactor. El documento US 2004/0138391 describe un proceso para realizar la transición entre sistemas catalíticos que son incompatibles entre sí en un reactor de lecho fluidizado en fase gaseosa que contiene un lecho fluidizado de partículas de polímero. El proceso requiere pasar continuamente gases monoméricos a través de la zona de polimerización, interrumpiendo la introducción de un primer sistema catalítico en el reactor, disminuyendo la altura del lecho de partículas de polímero, introduciendo un segundo sistema catalítico en el reactor, y luego aumentando la altura del lecho de partículas de polímero. El documento WO 2011/103280 proporciona un método para apagar y reiniciar un reactor de polimerización en fase gaseosa. El método consiste en introducir un neutralizador de polimerización para interrumpir la polimerización. El método también puede incluir interrumpir la recuperación de un producto polimérico del reactor, interrumpir la introducción de un catalizador y la alimentación del reactor al reactor, y ajustar la presión y la velocidad superficial del fluido del ciclo a través del reactor para que funcione al ralentí.

45 Los procedimientos de parada o transición en reactores de polimerización en fase gaseosa a menudo se acompañan con una acumulación de catalizador y polímero en las paredes del reactor, lo que se conoce como "formación de láminas". Otro problema corriente es la acumulación de catalizador y polímero en la placa de distribución interna, boquilla(s) de inyección y/o boquilla(s) de descarga del producto, lo que se conoce como "taponamiento" o "ensuciamiento de la placa". La formación de láminas, el ensuciamiento y el taponamiento pueden forzar una parada completa del reactor para la limpieza y retirada de los trozos de polímero, lo que podría llevar varios días. Esto perjudica la eficiencia de cualquier proceso diseñado para minimizar el tiempo de transición.

50 Es especialmente difícil controlar la formación de láminas, el ensuciamiento y el taponamiento con catalizadores de metaloceno durante las paradas o transiciones del reactor porque se sabe que presentan tendencias estáticas impredecibles. Por ejemplo, el documento EP 0 811 638 describe catalizadores de metaloceno que presentan un comportamiento de carga estática errático repentino que puede aparecer incluso después de largos períodos de comportamiento estable. Se ha encontrado que muchos de los métodos conocidos de cierre o transición de un reactor de un catalizador a otro no pueden evitar la formación de láminas y similares con las transiciones entre los catalizadores de metaloceno. Hay necesidad de métodos mejorados para realizar la transición de un sistema de reactor de polimerización en fase gaseosa entre catalizadores de metaloceno.

**Compendio**

En un primer aspecto de la invención se proporcionan un método para realizar la transición de un reactor de polimerización en fase gaseosa que comprende un lecho fluidizado desde un primer catalizador de metaloceno a un segundo catalizador de metaloceno, donde el lecho fluidizado tiene una altura basada en el polímero producido a partir del primer catalizador de metaloceno, comprendiendo el método:

- 5 reducir la velocidad superficial del gas dentro del reactor;
- aumentar la altura del lecho fluidizado dentro del reactor reduciendo o deteniendo la cantidad del producto polimérico recuperado del reactor mientras continúa la polimerización;
- interrumpir una alimentación que comprende el primer catalizador de metaloceno;
- 10 introducir un primer neutralizador de polimerización en el reactor, en donde el primer reactor de polimerización no comprende H<sub>2</sub>O;
- introducir un segundo neutralizador de polimerización en el reactor, en donde el segundo neutralizador de polimerización es diferente del primer neutralizador de polimerización;
- purgar el reactor con un gas inerte e
- 15 introducir una alimentación que comprende un segundo catalizador de metaloceno al reactor.

Se describe un método para realizar la transición de un reactor de polimerización en fase gaseosa que comprende un lecho fluidizado desde un primer catalizador de metaloceno a un segundo catalizador de metaloceno. El método comprende en primer lugar reducir la velocidad superficial del gas y aumentar la altura del lecho fluidizado dentro del reactor antes de interrumpir una alimentación que comprende el primer catalizador de metaloceno. El método comprende además introducir un primer neutralizador de polimerización en el reactor, en donde el primer reactor de polimerización no comprende agua, y a continuación introducir un segundo neutralizador de polimerización al reactor, en donde el segundo neutralizador de polimerización es diferente del primer neutralizador de polimerización. Después de esto el método comprende purgar el reactor con un gas inerte y a continuación introducir una alimentación que comprende un segundo catalizador de metaloceno al reactor.

- 20
- 25 El método descrito en la presente memoria es especialmente útil con reactores de polimerización de polietileno en fase gaseosa.

**Breve descripción del dibujo**

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

**30 Descripción detallada**

Se ha encontrado que los catalizadores de metaloceno son especialmente sensibles a determinados compuestos normalmente usados como agentes de destrucción de catalizadores o neutralizadores de polimerización (estas expresiones se usan indistintamente en la presente memoria). Por ejemplo, el agua es un neutralizador de polimerización sumamente eficaz para catalizadores de metaloceno. Sin embargo, se ha encontrado que, en determinadas circunstancias, cuando se usa agua como neutralizador de la polimerización con catalizadores de metaloceno durante las transiciones del reactor, el catalizador de metaloceno puede interactuar con el agua de una manera que produce una formación de láminas importante y rápida en el reactor. Esto puede potencialmente conducir a un apagado completo del reactor, de modo que el reactor se pueda abrir y limpiar, lo que puede tardar varios días o más, y perjudica cualquier eficiencia obtenida al tener un proceso de transición rápido.

- 40 Debido a estos problemas, ha habido una tendencia a evitar el uso de agua como neutralizador de polimerización en las transiciones de reactor entre catalizadores de metaloceno. La tendencia ha sido buscar y utilizar otros compuestos. En algunos casos, esos compuestos pueden ser neutralizadores de polimerización menos eficaces que el agua. Cuando el neutralizador de polimerización usado es menos eficaz, es posible que el catalizador de metaloceno activo residual pueda permanecer en el reactor durante la transición del reactor a un nuevo catalizador de metaloceno. Esto puede aumentar la cantidad de producto de calidad inferior que se produce durante la transición y al iniciar con el nuevo catalizador. También puede aumentar el tiempo requerido para completar una transición de catalizador. Como tal, es deseable poder usar los neutralizadores de polimerización más efectivos disponibles, siempre y cuando los compuestos no conduzcan a otros efectos desfavorables en el sistema del reactor o el producto de la resina.
- 45
- 50 Los métodos descritos en la presente memoria permiten que el agua se use como neutralizador de polimerización con catalizadores de metaloceno, mientras se elimina el riesgo de que el catalizador de metaloceno interactúe con el agua y provoque un episodio catastrófico. Estos métodos pueden permitir transiciones de reactor más rápidas con menos producción de productos de calidad inferior indeseables.

Los métodos descritos en la presente memoria comprenden en primer lugar reducir la velocidad superficial del gas y aumentar la altura del lecho fluidizado dentro del reactor antes de interrumpir una alimentación que comprende un primer catalizador de metaloceno. A continuación, se añade un primer neutralizador de polimerización al reactor. El primer neutralizador de polimerización no contiene agua, ya que se ha encontrado que cuando el primer neutralizador de polimerización contiene agua, el riesgo de formación de láminas que conduce a un episodio catastrófico aumenta sustancialmente. El reactor se circula durante un período de tiempo después de introducir el primer neutralizador de polimerización para permitir que tenga lugar la reacción entre el primer neutralizador de polimerización y el catalizador de metaloceno. Después de esto, se introduce en el reactor un segundo neutralizador de polimerización. El segundo neutralizador de polimerización es diferente del primer neutralizador de polimerización, y puede comprender agua en un método preferido. El reactor vuelve a circular durante un período de tiempo después de introducir el segundo neutralizador de polimerización. Después de esto, el reactor se purga con un gas inerte y luego se puede introducir en el reactor una alimentación que contiene un segundo catalizador de metaloceno.

La cantidad total de neutralizador de polimerización (la "cantidad total" que significa la cantidad del primer y segundo neutralizador de polimerización) agregada al reactor debe ser suficiente para reducir o interrumpir completamente la polimerización en el mismo, sin interrumpir la fluidización dentro del reactor. Se puede usar una cantidad en exceso de neutralizador de polimerización, es decir, una cantidad mayor que la necesaria para interrumpir la polimerización, pero más preferiblemente, la cantidad agregada es suficiente para reducir la velocidad de polimerización en aproximadamente el 90%, aproximadamente el 95%, aproximadamente el 98%, aproximadamente 99%, aproximadamente 99,9%, aproximadamente 99,99%, aproximadamente 99,999%, o 100%. Una reducción del 99% en la velocidad de polimerización significa que la polimerización se está produciendo en solo el 1% de la velocidad original de polimerización antes de la introducción del neutralizador de polimerización. Una reducción del 100% en la velocidad de polimerización significa que no se está produciendo ninguna polimerización dentro del reactor.

La cantidad o concentración total del neutralizador de polimerización dentro del reactor puede variar dependiendo del tamaño del reactor y el marco de tiempo deseado para la interrupción de la polimerización. Por ejemplo, la cantidad o concentración total del neutralizador de polimerización dentro del reactor puede ser al menos 1 parte por millón en volumen ("ppmv"), aproximadamente 5 ppmv, aproximadamente 10 ppmv, aproximadamente 30 ppmv, aproximadamente 50 ppmv, aproximadamente 100 ppmv, aproximadamente 250 ppm en peso, aproximadamente 500 ppm en peso, o aproximadamente 1.000 ppm en peso, según el volumen del lecho fluidizado. En otro ejemplo, la cantidad o concentración total del neutralizador de polimerización dentro del reactor puede oscilar entre un mínimo de aproximadamente 1 ppmv, aproximadamente 2 ppmv, o aproximadamente 3 ppmv hasta un máximo de aproximadamente 10 ppmv, aproximadamente 30 ppmv, o aproximadamente 50 ppmv, referido al volumen del lecho fluidizado.

La cantidad del primer neutralizador de polimerización que se usa puede representarse referido a ppm en peso. Por ejemplo, la cantidad puede estar comprendida entre 5 ppm y 1.000 ppm, referida al peso del lecho fluidizado. La cantidad puede oscilar entre un mínimo de 5 ppm, 10 ppm, 30 ppm, 50 ppm, 70 ppm, 80 ppm, 90 ppm, 100 ppm, 150 ppm, 250 ppm o 500 ppm, hasta un máximo de 50 ppm, 60 ppm, 70 ppm, 80 ppm, 90 ppm, 100 ppm, 150 ppm, 250 ppm, 500 ppm, o 1.000 ppm, incluida cualquier combinación de cualquier valor bajo o alto indicado en la presente memoria, referido al peso del lecho fluidizado.

La cantidad del segundo neutralizador de polimerización que se usa también puede representarse en ppm por peso. Por ejemplo, la cantidad puede estar entre 5 ppm y 1.000 ppm, referida al peso del lecho fluidizado. La cantidad puede oscilar entre un mínimo de 5 ppm, 10 ppm, 30 ppm, 50 ppm, 70 ppm, 80 ppm, 90 ppm, 100 ppm, 150 ppm, 250 ppm o 500 ppm, hasta un máximo de 50 ppm, 60 ppm, 70 ppm, 80 ppm, 90 ppm, 100 ppm, 150 ppm, 250 ppm, 500 ppm, o 1.000 ppm, incluida cualquier combinación de cualquier valor bajo o alto indicado en la presente memoria, referido al peso del lecho fluidizado.

El neutralizador de polimerización puede agregarse al reactor desde cualquier posición o número de posiciones dentro del sistema de polimerización. Por ejemplo, el neutralizador de polimerización se puede introducir directamente en el reactor, con la alimentación del reactor, la alimentación del catalizador, al fluido del ciclo, o cualquiera de sus combinaciones. Preferiblemente, el neutralizador de polimerización se introduce directamente en el reactor y/o en el fluido del ciclo.

Los neutralizadores de polimerización adecuados para el primer o segundo neutralizador de polimerización pueden incluir, entre otros, una o más bases de Lewis tales como monóxido de carbono, dióxido de carbono o cualquiera de sus combinaciones. El primer neutralizador de la polimerización puede incluir monóxido de carbono, dióxido de carbono o una de sus combinaciones, pero no comprende agua. El segundo neutralizador de polimerización puede incluir monóxido de carbono, dióxido de carbono, agua o una de sus combinaciones. El segundo neutralizador de polimerización comprende preferiblemente agua. Por ejemplo, el segundo neutralizador de polimerización puede ser solo agua o cualquier combinación de una o más bases de Lewis que incluya agua. "Agua" o "H<sub>2</sub>O" en la presente memoria se refiere al agua en cualquier estado físico, incluido líquido y vapor.

La recuperación del producto polimérico puede ajustarse, es decir, reducirse, aumentarse y/o interrumpirse, en cualquier momento antes, después o al mismo tiempo que se introduce el primer neutralizador de polimerización al

reactor. Por ejemplo, la recuperación del producto polimérico puede interrumpirse cuando el primer neutralizador de polimerización se introduce en el reactor. En otro ejemplo, el producto polimérico puede interrumpirse en aproximadamente  $\pm 1$  minuto, aproximadamente  $\pm 5$  minutos o aproximadamente  $\pm 10$  minutos desde el momento en que el neutralizador de polimerización se introduce en el reactor.

- 5 La velocidad a la que se introduce la alimentación del reactor en el reactor también se puede ajustar, es decir, reducir, aumentar y/o interrumpir, en cualquier momento antes, después o al mismo tiempo que se introduce en el reactor el neutralizador de polimerización. Por ejemplo, la introducción de la alimentación del reactor se puede interrumpir cuando el primer neutralizador de polimerización se introduce en el reactor. En otro ejemplo, la introducción de la alimentación del reactor se puede interrumpir dentro de aproximadamente  $\pm 1$  minuto, aproximadamente  $\pm 5$  minutos o aproximadamente  $\pm 10$  minutos después de la introducción del primer neutralizador de polimerización en el reactor.

- 15 Cada componente concreto de la alimentación al reactor, p. ej., monómero(s), agentes de condensación inducidos ("ACI"), hidrógeno y/o gases inertes como el nitrógeno, puede interrumpirse al mismo tiempo o en diferentes momentos entre sí. Por ejemplo, todos los componentes de la alimentación del reactor pueden interrumpirse al mismo tiempo. En otro ejemplo, para una alimentación de reactor con monómero(s) e ACI(s), la introducción de ACI(s) se puede interrumpir antes de la introducción del primer neutralizador de polimerización y la introducción de monómero(s) se puede interrumpir en el momento o después de introducir en el reactor el primer neutralizador de polimerización. En otro ejemplo más, para una alimentación de reactor con monómero(s) e ACI(s), tanto los ACI como los monómeros pueden interrumpirse antes de introducir al reactor el primer neutralizador de polimerización y la introducción de ICA(s) antes de que se interrumpa la introducción de monómero(s).

- 20 Además, la velocidad a la que se introduce la alimentación de catalizador en el reactor se puede ajustar, es decir, reducir, aumentar y/o interrumpir, en cualquier momento antes, después o al mismo tiempo que se introduce el primer neutralizador de polimerización en el reactor. Por ejemplo, la introducción de la alimentación del catalizador se puede interrumpir cuando el primer neutralizador de polimerización se introduce en el reactor. En otro ejemplo, la introducción de la alimentación del catalizador se puede interrumpir dentro de aproximadamente  $\pm 1$  minuto, aproximadamente  $\pm 5$  minutos, o aproximadamente  $\pm 10$  minutos desde el momento en que el neutralizador de polimerización se introduce en el reactor.

- 25 Cada componente concreto de la alimentación del catalizador, p. ej., catalizador(es), activador(es) y/o aditivos, pueden interrumpirse al mismo tiempo o en diferentes momentos entre sí. Por ejemplo, todos los componentes de la alimentación del catalizador se pueden interrumpir al mismo tiempo. En otro ejemplo, para una alimentación de catalizador que tiene un primer sistema catalítico y un segundo sistema catalítico, la introducción del primer sistema catalítico se puede interrumpir antes de la introducción del primer neutralizador de polimerización y la introducción del segundo sistema catalítico se puede interrumpir en el momento o después de introducir en el reactor el primer neutralizador de polimerización. En otro ejemplo más, para una alimentación de catalizador con un primer sistema catalítico y un segundo sistema catalítico tanto el primer como el segundo sistema catalítico pueden interrumpirse antes de introducir el primer neutralizador de polimerización al reactor y la introducción del primer sistema catalítico antes de que se interrumpa la introducción del segundo sistema catalítico.

- 30 Como se indicó anteriormente, los métodos en la presente memoria pueden incluir parar el reactor durante un período. Como parte del procedimiento al ralentí, se puede ajustar la presión dentro del reactor. La presión dentro del reactor se puede ajustar eliminando al menos una parte de los gases y/o líquidos del interior del reactor o agregando gases y/o líquidos al reactor. Por ejemplo, la presión dentro del reactor puede reducirse ventilando o purgando al menos una parte de los gases y/o líquidos desde dentro del reactor.

- 35 La presión al ralentí puede ser menor o mayor que la presión de operación. Preferiblemente, la presión al ralentí es menor que la presión de operación. Por ejemplo, la presión de operación normal dentro del reactor puede oscilar entre un mínimo de aproximadamente 1.000 kPag, aproximadamente 1.200 kPag, aproximadamente 1.400 kPag, o aproximadamente 1.500 kPag hasta un máximo de aproximadamente 1.800 kPag, aproximadamente 2.200 kPa, aproximadamente 2.300 kPag, aproximadamente 2.400 kPag, o alrededor de 2.500 kPag. Sin embargo, durante la operación al ralentí, la presión puede reducirse a un intervalo que tenga un mínimo de aproximadamente 500 kPag, aproximadamente 600 kPag, aproximadamente 700 kPag, aproximadamente 800 kPag, aproximadamente 900 kPag o aproximadamente 1.000 kPag hasta un máximo de aproximadamente 600 kPag, aproximadamente 700 kPag, aproximadamente 800 kPag, aproximadamente 900 kPag, aproximadamente 1.100 kPag, aproximadamente 1.200 kPag, o aproximadamente 1.300 kPag, o cualquier combinación de cualquier límite superior o inferior descrito en la presente memoria. La presión dentro del reactor puede reducirse venteando o purgando al menos una parte de los gases y/o líquidos dentro del reactor antes, en el momento o después de introducir el neutralizador de polimerización al reactor.

55 Si la presión dentro del reactor se acerca o cae por debajo de la presión al ralentí deseada, se pueden introducir gases y/o líquidos al reactor para aumentar la presión en el mismo. Por ejemplo, se puede introducir nitrógeno al reactor para aumentar la presión dentro del reactor a una presión al ralentí deseada. La presión al ralentí puede ser menor que la presión de operación, igual a la presión de operación o mayor que la presión de operación del reactor.

Opcionalmente, el procedimiento al ralenti también puede incluir ajustar la velocidad superficial del fluido del ciclo que circula a través del reactor, se puede ajustar desde una velocidad superficial operativa a una velocidad superficial al ralenti. La caída de presión a través del lecho fluidizado es igual o ligeramente mayor que el peso del lecho fluidizado dividido por el área de la sección transversal. Por lo tanto, depende de la geometría del reactor. Para mantener un lecho fluidizado viable en el reactor, la velocidad superficial del gas a través del lecho debe exceder el flujo mínimo requerido para la fluidización. Durante las condiciones de operación, preferiblemente la velocidad superficial del gas es al menos el doble de la velocidad de flujo mínima. La velocidad superficial del gas de operación puede oscilar entre un mínimo de aproximadamente 0,3 m/s, aproximadamente 0,35 m/s, aproximadamente 0,4 m/s, o aproximadamente 0,5 m/s hasta un máximo de aproximadamente 1 m/s, aproximadamente 1,4 m/s, aproximadamente 1,8 m/s, o aproximadamente 2 m/s. Por lo general, la velocidad superficial del gas no supera los 1,5 m/s y por lo general no más de aproximadamente 0,8 m/s.

La velocidad superficial al ralenti puede ser menor que la velocidad superficial operativa. Por ejemplo, un reactor con una velocidad superficial operativa de alrededor de 0,8 m/s de circulación de fluido del ciclo a través del mismo puede reducirse a alrededor de 0,60 a alrededor de 0,70 m/s, o alrededor de 0,60 a alrededor de 0,65 m/s durante la operación al ralenti. La velocidad superficial puede reducirse antes, después y/o al mismo tiempo que se introduce el primer neutralizador de polimerización en el reactor.

El uso de una velocidad superficial de gas inferior durante el procedimiento al ralenti puede ayudar a disminuir la estática de arrastre del catalizador durante la operación al ralenti. Pequeños cambios en la velocidad superficial del gas pueden dar como resultado grandes cambios en la estática de arrastre. Por lo tanto, reducir o disminuir la velocidad superficial del gas durante los procedimientos al ralenti o de puesta en marcha puede disminuir la estática de arrastre. Las reducciones en la estática de arrastre pueden conducir a reducciones en la formación de láminas y el ensuciamiento en el reactor. El nivel de estática en el reactor se puede medir utilizando una sonda estática, como se describe en la publicación PCT WO 2008/016478. Por ejemplo, el nivel de estática en el reactor puede medirse utilizando una sonda estática superior situada cerca de la parte superior del lecho fluidizado. Esta sonda estática superior puede proporcionar una medida de estática de arrastre, la estática en la parte superior del lecho fluidizado o cerca de la misma o cerca de las corrientes de salida del reactor.

Opcionalmente, la temperatura dentro del reactor se puede ajustar durante la transición. La temperatura dentro del reactor puede reducirse, antes, después y/o al mismo tiempo que se introduce en el reactor el primer neutralizador de polimerización. La temperatura al ralenti del lecho fluidizado puede ser aproximadamente 85°C o menos, aproximadamente 83°C o menos, aproximadamente 80°C o menos, o aproximadamente 77°C o menos. La temperatura al ralenti del lecho fluidizado se puede mantener a una temperatura que puede oscilar entre aproximadamente la del ambiente o temperatura "ambiente" y aproximadamente 79°C, aproximadamente 82°C o aproximadamente 84°C. Reducir o interrumpir la polimerización dentro del reactor puede reducir o eliminar el calor producido en éste, lo que puede reducir la temperatura dentro del reactor. La temperatura dentro del reactor puede también reducirse o mantenerse ajustando la temperatura de un medio de transferencia de calor utilizado para ajustar la temperatura del fluido del ciclo, por ejemplo.

Es conveniente garantizar que la temperatura del punto de rocío de la composición de gas dentro del reactor sea al menos aproximadamente 3°C menos que la temperatura del lecho fluidizado antes de introducir el primer neutralizador de polimerización. Permitir que la temperatura del lecho fluidizado se acerque demasiado a la temperatura del punto de rocío de la composición del gas durante una transición del catalizador también puede conducir a la formación de láminas, ensuciamiento y similares. Por ejemplo, la temperatura del punto de rocío de la composición del gas dentro del reactor puede ser de al menos aproximadamente 5°C, 10°C, 15°C, 20°C, o incluso 25°C o menor que la temperatura del lecho fluidizado. Este diferencial de temperatura se puede mantener durante toda la transición o, por ejemplo, a través de la etapa de purga del reactor con un gas inerte o hasta que se introduzca el segundo sistema catalítico. Durante la etapa de purga del reactor con un gas inerte, la temperatura de lecho fluidizado puede mantenerse convenientemente entre 75°C y 85°C, 78°C y 84°C, 80°C y 83°C, 81°C y 83°C o mantenerse a aproximadamente 82°C.

Para reactores que funcionan en modo condensado, también es conveniente garantizar que la temperatura del punto de rocío de la composición del gas dentro del reactor sea al menos aproximadamente 3°C, aproximadamente 5°C, o aproximadamente 10°C o más superior a la temperatura de entrada del reactor antes de introducir el primer neutralizador de polimerización. La temperatura de entrada del reactor se suele medir en la entrada inferior del reactor, debajo de la placa distribuidora.

Si la temperatura ambiente en el exterior del reactor es fría, p. ej., menor de 25°C, el lecho fluidizado puede tender a enfriarse por debajo de la temperatura al ralenti deseada debido a la reducción o falta de calor que se genera dentro del reactor debido a una velocidad reducida de terminación de la polimerización. Para compensar el enfriamiento del lecho fluidizado, se puede aumentar la temperatura del medio de transferencia de calor. Sin embargo, para evitar el ensuciamiento de la placa y/o la formación de láminas u otra acumulación de polímero dentro del reactor, la temperatura de un medio de transferencia de calor utilizado para calentar el fluido del ciclo introducido en el reactor se puede hacer un seguimiento y controlarse. La temperatura del medio de transferencia de calor puede mantenerse a una temperatura inferior a aproximadamente 95°C, inferior a aproximadamente 91°C, inferior a aproximadamente 89°C, inferior a aproximadamente 85°C, inferior a aproximadamente 81°C, inferior a aproximadamente 78°C o

inferior a aproximadamente 75°C. Aumentar el medio de transferencia de calor más allá de aproximadamente 80°C, aproximadamente 85°C, aproximadamente 90°C o aproximadamente 95°C podría conducir al ensuciamiento de la placa u otra formación de láminas dentro del reactor tras la introducción del fluido del ciclo a éste.

5 Durante el funcionamiento normal, es decir, la producción de polímero, bajo un conjunto dado de condiciones operativas, el lecho fluidizado se mantiene esencialmente a una altura constante retirando una parte del lecho como producto polimérico a la velocidad de formación del producto polimérico en partículas. Dado que la velocidad de generación de calor durante la polimerización está directamente relacionada con la velocidad de formación del producto, una medición del aumento de temperatura del fluido a través del reactor (la diferencia entre la temperatura del fluido del ciclo de entrada y la temperatura del fluido del ciclo de salida) es indicativa de la velocidad de formación de polímero en partículas a una velocidad constante del fluido si no hay líquido vaporizable o es insignificante en el fluido de entrada. El aumento de temperatura del fluido a través del reactor, es decir la temperatura del gas del ciclo existente en el gas del reactor menos la temperatura del gas del ciclo introducido en el reactor, puede mencionarse como "DT" o " $\Delta T$ ". Un DT normal o típico para el reactor durante la producción de polímero puede oscilar ente como mínimo aproximadamente 5°C, aproximadamente 10°C, o aproximadamente 15°C hasta como máximo aproximadamente 40°C, aproximadamente 50°C o aproximadamente 55°C.

10 Durante la operación al ralenti del sistema de polimerización, el DT del reactor puede oscilar entre un mínimo de aproximadamente -15°C, aproximadamente -11°C, o aproximadamente -8°C hasta un máximo de aproximadamente -4°C, aproximadamente -2°C, o aproximadamente 0°C. El DT concreto puede depender de la temperatura ambiente fuera del reactor, de la temperatura del medio de transferencia de calor, del tamaño del reactor o de cualquiera de sus combinaciones. En al menos un ejemplo, se puede permitir que la temperatura dentro del reactor caiga a la temperatura ambiente circundante, es decir, los intercambiadores de calor utilizados para enfriar el ciclo del fluido durante la operación y/o el calentamiento durante la operación al ralenti pueden desviarse u operar a temperatura ambiente.

20 La altura del lecho fluidizado durante la transición o durante la operación al ralenti del reactor puede variar. La altura del lecho fluidizado puede basarse, al menos en parte, en el polímero concreto que se produce en el reactor en el momento en que se inicia la transición o el proceso al ralenti, el polímero particular que se producirá a continuación, o una de sus combinaciones. El ajuste de la velocidad de recuperación del producto polimérico puede realizarse de manera que la altura del lecho fluidizado se ajuste al nivel deseado. Por ejemplo, la altura del lecho fluidizado puede aumentarse reduciendo o deteniendo la cantidad de producto polimérico recuperado del reactor mientras continúa la polimerización, es decir, antes de que el neutralizador de la polimerización se introduzca en el reactor. En otro ejemplo, la altura del lecho fluidizado puede disminuirse aumentando la cantidad de producto polimérico recuperado del reactor, reduciendo la cantidad de productos polimerizables introducida en la corriente de alimentación o una de sus combinaciones.

35 Puede ser deseable tener diferentes alturas de lecho fluidizado de transición o al ralenti dependiendo de cada polímero dentro del reactor. Durante el funcionamiento normal, el reactor puede funcionar de tal manera que la altura del lecho fluidizado varíe desde un mínimo de aproximadamente -1 m, aproximadamente 0 m o aproximadamente 0,2 m hasta un máximo de aproximadamente 0,5 m, aproximadamente 1 m, o aproximadamente 1,5 m en relación con el cuello del reactor. El "cuello" se refiere a la unión o conexión entre una sección cilíndrica y una sección de transición del reactor. Durante la operación al ralenti del reactor, la altura del lecho fluidizado puede caer o disminuir si, por ejemplo, se reduce la velocidad superficial del fluido del ciclo que circula a través del lecho fluidizado. Como tal, también puede ser deseable elevar o aumentar la altura del lecho fluidizado antes de introducir el primer neutralizador de polimerización. Antes de introducir el primer neutralizador de polimerización en el reactor y/o detener la alimentación del reactor y/o la alimentación del catalizador, la altura del lecho fluidizado se puede ajustar a aproximadamente 0 m, aproximadamente 0,5 m, aproximadamente 1 m, aproximadamente 1,25 m, aproximadamente 1,4 m, aproximadamente 1,5 m, aproximadamente 1,6 m, aproximadamente 1,75 m, aproximadamente 2 m o aproximadamente 2,5 m por encima del cuello del reactor, o dentro de un intervalo de cualquier valor superior o inferior mencionado en la presente memoria.

50 El reactor puede permanecer al ralenti durante cualquier período de tiempo deseado, es decir, la circulación continua de los gases a su través para mantener un lecho fluidizado reducido o no polimerizante en el mismo. El período de tiempo en que el reactor puede mantenerse o en estado al ralenti puede oscilar entre unos pocos minutos u horas hasta días o incluso semanas.

El reactor también puede circularse durante un período de tiempo durante o después de cualquier etapa del método. Por ejemplo, el reactor puede circular durante al menos 10 minutos, 15 minutos, 20 minutos, 30 minutos, 60 minutos, 120 minutos o 150 minutos o más después de introducir el primer neutralizador de polimerización. El reactor también puede circular durante al menos 10 minutos, 15 minutos, 20 minutos, 30 minutos, 60 minutos, 120 minutos o 150 minutos o más después de introducir el segundo neutralizador de polimerización.

60 Después de la introducción del primer y segundo neutralizador de polimerización, y al ralenti o circulando el reactor durante un período, si se desea, el reactor se purga con un gas inerte. El tiempo requerido para esta purga puede ser de 1 hora o más, 2 horas o más, 3 horas o más o 4 horas o más. La purga reduce la concentración del neutralizador de polimerización dentro del sistema del reactor. Esta reducción puede hacerse hasta que la cantidad

del primer neutralizador de polimerización contenga menos de 500 ppm, 100 ppm, 50 ppm, 30 ppm, 20 ppm, 10 ppm, 5 ppm o 1 ppm referidas al peso del lecho fluidizado. Esta reducción también puede hacerse hasta que la cantidad del segundo neutralizador de polimerización contenga menos de 500 ppm, 100 ppm, 50 ppm, 30 ppm, 20 ppm, 10 ppm, 5 ppm o 1 ppm referidas al peso del lecho fluidizado. La concentración de neutralizador de polimerización puede reducirse ventilando una parte del gas del ciclo desde el reactor. Se puede introducir nitrógeno u otros gases inertes en el reactor para mantener un volumen deseado de gas de ciclo y presión dentro del sistema de polimerización. La alimentación del reactor también se puede introducir además de o en lugar de los gases inertes. Además, antes o durante el procedimiento de reinicio, la cantidad de hidrocarburo dentro del lecho fluidizado puede reducirse a menos de 20, menos de 15, menos de 10, menos de 5, menos de 4, menos de 3, menos de 2, o menos de 1% molar del lecho fluidizado.

Después de la purga, se puede iniciar un procedimiento de reinicio del reactor. El procedimiento de reinicio puede incluir reintroducir la alimentación del reactor, reintroducir la alimentación del catalizador, ajustar la velocidad de los gases que se eliminan del reactor por el venteo o línea de purga, ajustar la velocidad superficial de los gases o del fluido del ciclo a través del reactor, ajustar la temperatura del medio de transferencia de calor utilizado para ajustar la temperatura del fluido del ciclo, ajustar la presión dentro del reactor, reiniciar la recuperación del producto polimérico y/o ajustar la altura del lecho fluidizado dentro del reactor. La reintroducción del catalizador y la alimentación del reactor, la tasa de recuperación del venteo, el ajuste de la temperatura, la presión y la velocidad superficial del gas dentro del reactor, el reinicio de la recuperación del producto de polímero, el ajuste de la temperatura del medio de transferencia de calor y/o de la altura del lecho fluidizado pueden ocurrir en cualquier orden o secuencia.

El orden o la secuencia de reinicio del reactor generalmente puede seguir el orden de reducir la concentración de neutralizador de polimerización dentro del reactor, reiniciar la alimentación del reactor, ajustar la altura del lecho fluidizado dentro del reactor, reiniciar la alimentación del catalizador y reiniciar la recuperación del producto polimérico. La presión puede ajustarse durante la introducción de la alimentación al reactor, p. ej., a medida que se introduce la alimentación en el reactor, la presión en el mismo puede aumentar. Si la introducción de la alimentación en el reactor por sí sola no es suficiente para aumentar la presión a la presión deseada, se pueden agregar nitrógeno u otros gases no reactivos. La temperatura se puede ajustar o mantener a una temperatura de aproximadamente 80°C a aproximadamente 90°C, p. ej., 85°C durante cualquier período de tiempo deseado. Cuando el catalizador se introduce en el reactor y la concentración del neutralizador de polimerización se ha reducido lo suficiente, puede comenzar la polimerización. El calor generado en la polimerización después del reinicio puede aumentar la temperatura dentro del reactor. Para reducir o mantener una temperatura deseada dentro del reactor, la temperatura del medio de transferencia de calor se puede ajustar de manera que el fluido del ciclo tenga una temperatura deseada antes de la introducción en el reactor.

La alimentación del reactor se puede reintroducir 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 varios componentes de la alimentación del reactor, p. ej., monómero(s), AlCl<sub>3</sub>(s) e/o hidrógeno pueden reintroducirse a velocidades variables. La reintroducción de cada componente en la alimentación del reactor puede comenzar al mismo tiempo o en momentos diferentes entre sí. Para una alimentación de reactor que incluye etileno, hexeno, isopentano e hidrógeno, la reintroducción de cada componente se puede iniciar en diferentes momentos. Por ejemplo, se puede iniciar la reintroducción del hexeno, que puede ir seguido por el etileno, que puede ir seguido por el isopentano, que luego puede ir seguido por el hidrógeno. En otro ejemplo, el hexeno, el etileno y el isopentano pueden introducirse casi al mismo tiempo, los cuales pueden ir seguidos por la reintroducción de hidrógeno. En otro ejemplo más, se puede iniciar la introducción de hexeno y etileno, que pueden ir seguidos por el isopentano y el hidrógeno.

La reintroducción de cada componente de la alimentación del reactor puede ser continua o intermitente. La reintroducción de uno o más componentes de la alimentación del reactor puede ser continua y la reintroducción de uno o más componentes de la alimentación del reactor puede ser intermitente. Dependiendo de cada polímero que se produce en el reactor, cada cantidad y velocidad con que se reintroducen cada componente pueden variar durante el reinicio y el funcionamiento del sistema de polimerización.

A medida que la alimentación del reactor y/o los gases inertes se reintroducen en el reactor, la presión dentro del reactor puede incrementarse hasta una presión de operación o una presión intermedia entre la presión de transición o de parada y la presión de operación. Por ejemplo, si la presión de transición o de parada oscila entre aproximadamente 600 kPag y aproximadamente 800 kPag y la presión de operación deseada oscila entre aproximadamente 2.000 kPag a aproximadamente 2.400 kPag, la presión dentro del reactor puede incrementarse hasta una presión intermedia de aproximadamente 1.700 kPag a aproximadamente 1.900 kPag por la reintroducción de la alimentación del reactor y/o inertes. Una vez que la polimerización se ha reiniciado, es decir, una vez que la reintroducción de la alimentación del catalizador y la alimentación del reactor se ha reiniciado y la concentración del neutralizador de polimerización ha disminuido lo suficiente, la velocidad de introducción de la alimentación del reactor puede ajustarse a las velocidades de operación deseadas. En otro ejemplo, la velocidad de introducción para la alimentación del reactor se puede llevar a las velocidades operativas deseadas en lugar de a una velocidad intermedia de parada y producción normal.

La velocidad superficial del gas del ciclo a través del reactor puede mantenerse a la velocidad de transición o de

parada, ajustada a la velocidad operativa, o ajustada a una velocidad intermedia a la velocidad de transición o de parada y la velocidad operativa. Los gases o el fluido que se encuentran dentro del sistema de polimerización se pueden eliminar a través del venteo para mantener la presión deseada del reactor y/o para ajustar la concentración de uno o más componentes, p. ej., monómero(s), ACI(s), hidrógeno y similares. Una vez que se alcanzan la presión y los caudales "velocidades de reinicio" deseados para cada componente de la alimentación del reactor, el catalizador puede reintroducirse en el reactor.

La velocidad del catalizador reintroducido inicialmente en el reactor puede ser menor que la velocidad de funcionamiento normal. La velocidad inicial de alimentación de catalizador reintroducido puede oscilar entre un mínimo de aproximadamente el 15%, aproximadamente del 20% o aproximadamente del 25% hasta un máximo de aproximadamente el 35%, aproximadamente del 40% o aproximadamente el 50% de la velocidad de funcionamiento normal. Por ejemplo, si el catalizador se introdujo a un caudal de 10 kg/h durante la operación normal, la cantidad de catalizador reintroducida al reiniciar puede ser de aproximadamente 2,7 kg/h, aproximadamente 3 kg/h, aproximadamente 3,3 kg/h, o aproximadamente 3,7 kg/h. Una vez que la polimerización ("luz apagada") ha comenzado dentro del reactor, el caudal de introducción del catalizador se puede aumentar a los caudales de operación normales. Preferiblemente, el caudal de introducción del catalizador aumentó durante un período de tiempo. Por ejemplo, el caudal de introducción del catalizador se puede aumentar durante un período de tiempo de aproximadamente 0,5 horas, aproximadamente 1 hora, aproximadamente 2 horas, aproximadamente 3 horas, aproximadamente 4 horas, aproximadamente 5 horas o aproximadamente 6 horas.

La altura del lecho fluidizado se puede ajustar desde una altura de transición o de parada hasta una altura de reinicio que puede ser menor o mayor que la altura de transición o de operación al ralentí. La altura particular del lecho fluidizado al reiniciar puede depender, al menos en parte, del polímero concreto que se produzca dentro del reactor una vez comience la polimerización. Por ejemplo, la altura del lecho fluidizado puede aumentarse introduciendo un polímero en el lecho fluidizado. Si el reactor está al ralentí y se desea aumentar la altura del lecho fluidizado, pueden introducirse gránulos de polímero, perlas, escamas o similares en el reactor, aumentando así la altura del lecho fluidizado. En otro ejemplo, la altura del lecho fluidizado puede aumentarse retrasando el reinicio de la recuperación del producto polimérico después de que se haya reiniciado la polimerización.

Una vez reiniciada la introducción del catalizador y reiniciada la polimerización, puede reiniciarse la recuperación del producto polimérico. El ritmo de recuperación del producto puede ser menor que el ritmo de operación normal y puede aumentar a medida que aumenta la cantidad de producción de polímero. La producción de producto polimérico puede aumentar a medida que aumenta el ritmo de introducción del catalizador y la alimentación del reactor. La producción de producto polimérico también se puede aumentar a medida que aumenta la concentración de componentes gaseosos y/o líquidos modificadores, como los ACI en la alimentación del reactor aumentan dentro del reactor. Otra forma de ajustar la altura del lecho fluidizado puede ser retrasar la recuperación del producto polimérico hasta que se alcance la altura deseada del lecho fluidizado o aumentar el ritmo de recuperación del producto polimérico si se desea disminuir la altura del lecho.

El tiempo requerido para reiniciar el reactor desde la operación al ralentí hasta las condiciones normales de operación puede oscilar entre un mínimo de aproximadamente 1 hora, aproximadamente 3 horas, aproximadamente 5 horas, o aproximadamente 7 horas hasta un máximo de aproximadamente 10 horas, aproximadamente 15 horas, aproximadamente 20 horas, aproximadamente 25 horas o aproximadamente 30 horas. Durante el reinicio del reactor, se pueden ejecutar otras condiciones de operación típicas o normales y procedimientos de seguimiento en condiciones o valores "modificados" o "moderados" durante un período de tiempo después de reiniciar la polimerización. Por ejemplo, si el sistema de polimerización se opera en modo condensado, una técnica corriente para controlar el reactor puede incluir hacer el seguimiento de un parámetro de control de adherencia ("dMRT") como una temperatura reducida de inicio de fusión o valor "dMIT", que puede proporcionar una estimación en cuanto al grado de adherencia del polímero dentro del reactor. Las condiciones de puesta en marcha o reinicio moderadas pueden incluir operar el reactor a un dMIT de aproximadamente 0°C o un dMIT dentro de aproximadamente  $\pm 1^\circ\text{C}$ , aproximadamente  $\pm 1,5^\circ\text{C}$ , o aproximadamente  $\pm 2^\circ\text{C}$ . durante un período de tiempo en el que el dMIT normal oscila entre aproximadamente 5°C y aproximadamente 10°C. Otra condición de reinicio "modificada" puede incluir el funcionamiento del sistema de polimerización a una concentración de ICA que oscila entre un mínimo de aproximadamente 8,5% molar, aproximadamente el 9% molar, o aproximadamente el 9,5% molar hasta un máximo de aproximadamente el 10,5% molar, aproximadamente el 11% molar o aproximadamente el 11,5% molar cuando una concentración normal deseada fuese mayor.

La alimentación del reactor puede incluir cualquier hidrocarburo polimerizable de una combinación de hidrocarburos. Por ejemplo, la alimentación del reactor puede ser cualquier monómero de olefina incluidos los alquenos sustituidos y no sustituidos que tengan de 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, 1-hexadeceno, y similares. La alimentación del reactor también puede incluir gas(es) distintos de hidrocarburo(s) como nitrógeno e/o hidrógeno. La alimentación del reactor puede entrar en el reactor en múltiples y diferentes puntos. Por ejemplo, los monómeros se pueden introducir en el lecho fluidizado de varias maneras, incluida la inyección directa a través de una boquilla (no mostrada) en el lecho fluidizado. El producto polimérico puede así ser un homopolímero o un copolímero, incluido un terpolímero, que tiene una o más unidades monoméricas. Por ejemplo, un producto de polietileno podría incluir al menos una u otra(s) olefina(s) y/o comonomero(s) más.

La alimentación del reactor también puede incluir uno o más componentes modificadores, como uno o más agentes de condensación inducidos ("ACI"). Los ACI ilustrativos incluyen, entre otros, propano, butano, isobutano, pentano, isopentano, hexano, uno de sus isómeros, uno de sus derivados y una de sus combinaciones. Como se expuso y se describió anteriormente, los ACI pueden introducirse para proporcionar una alimentación del reactor al reactor con una concentración de ACI que oscila entre un mínimo de aproximadamente 1% molar, aproximadamente 5% molar, o aproximadamente 10% molar hasta un máximo de aproximadamente 25% molar, aproximadamente 35% molar o aproximadamente 45% molar. Las concentraciones típicas de los ACI pueden oscilar entre aproximadamente 14% molar, aproximadamente 16% molar, o aproximadamente 18% molar y un máximo de aproximadamente 20% molar, aproximadamente 22% molar o aproximadamente 24% molar. La alimentación del reactor puede incluir otros gases no reactivos tales como nitrógeno y/o argón. Se describen más detalles con respecto a los ACI en las patentes de EE.UU. n° 5,352,749; n° 5,405,922; n° 5,436,304 y n° 7,122,607; y la publicación WO 2005/113615 (A2).

La alimentación del catalizador puede incluir cualquier metaloceno o catalizador de un solo centro activo, sistema catalítico o combinación de catalizadores y/o sistemas catalíticos. Por ejemplo, al menos uno o ambos del primer catalizador de metaloceno y el segundo catalizador de metaloceno pueden contener un compuesto de metal de transición bispentadienilo o bisindenilo.

La expresión "sistema catalítico" incluye al menos un "componente catalítico" y al menos un "activador", alternativamente al menos un cocatalizador. El sistema catalítico también puede incluir 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 describe, así como cualquier activador en cualquier combinación como se describe.

La expresión "componente catalítico" incluye cualquier compuesto que, una vez activado apropiadamente, 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 saliente unido al mismo. La expresión "grupo saliente" se refiere a uno o más restos químicos unidos al centro metálico del componente catalítico que pueden abstraerse del componente catalítico mediante un activador, produciendo así la especie activa hacia la polimerización u oligomerización de olefinas. Los activadores adecuados se describen en detalle a continuación.

Como se emplea en la presente memoria, en referencia a los "Grupos" de Elementos de la Tabla Periódica, el "nuevo" esquema de numeración para los Grupos de Tablas Periódicas se utiliza como en el CARACTERÍSTICAS Handbook of Chemistry and Physics (David R. Lide, ed., CRC Press 81ª ed. 2000).

Los compuestos catalizadores de metaloceno adecuados pueden incluir, entre otros, metalocenos descritos en las patentes de EE.UU. n° : n° 7,179,876; n° 7,169,864; n° 7,157,531; n° 7,129,302; n° 6,995,109; n° 6,958,306; n° 6,884,748; n° 6,689,847; n° 5,026,798; n° 5,703,187; n° 5,747,406; n° 6,069,213; n° 7,244,795; n° 7,579,415; Publicación de Solicitud de Patente de EE.UU. n° 2007/0055028; y Publicaciones WO 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.

Como se emplea en el presente documento, los términos "activador" se refieren a cualquier compuesto o combinación de compuestos, con soporte o no, que pueden activar un compuesto o componente catalítico, por ejemplo creando una especie catiónica del componente catalítico. Por ejemplo, esto puede incluir la extracción de al menos un grupo saliente (el grupo "X" en los compuestos catalizadores de un solo centro activo descritos en la presente memoria) del centro metálico del compuesto/componente catalítico. Los activadores pueden incluir ácidos de Lewis tales como poli(óxidos de hidrocarbiloaluminio cíclicos u oligoméricos) y los llamados activadores no coordinantes ("ANC") (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. Los ácidos de Lewis ilustrativos incluyen, entre otros, aluminóxano (p. ej., metilaluminóxano "MAO"), aluminóxano modificado (p. ej., metilaluminóxano modificado "MMAO" y/o tetraisobutilaluminóxano "TIBAO") y compuestos de alquilaluminio. También se pueden usar activadores ionizantes (neutros o iónicos) como el tetrakis (pentafluorofenil)boro de tri(n-butil)amonio. Además, se puede usar un precursor metaloide de trisperfluorofenil boro. Cualquiera de esos activadores/precursores se puede usar solos o en combinación con los demás. Existe una variedad de métodos para preparar aluminóxano y aluminóxanos modificados conocidos en la técnica.

Las composiciones catalíticas pueden incluir un material de soporte o portador. Como se emplea en este documento, los términos "soporte" y "portador" se usan indistintamente y son cualquier material de soporte, incluido un material de soporte poroso, por ejemplo, talco, óxidos inorgánicos y cloruros inorgánicos. El (los) componente(s) catalítico(s) y/o activador(es) pueden depositarse en, ponerse en contacto con, vaporizarse con, adherirse a o incorporarse en, adsorberse o absorberse en, o sobre, uno o más soportes o portadores. Otros materiales de soporte pueden incluir materiales de soporte resinosos tales como poliestireno, soportes orgánicos funcionalizados o reticulados, tales como poliolefinas de poliestireno y divinilbenceno o compuestos poliméricos, zeolitas, arcillas, o cualquier otro material de soporte orgánico o inorgánico y similares, o mezclas de los mismos.

Los soportes de óxidos inorgánicos pueden incluir los óxidos metálicos del Grupo 2, 3, 4, 5, 13 o 14. Los soportes preferidos incluyen sílice, que puede estar deshidratada o no, sílice pirógena, alúmina, sílice-alúmina y una de sus

mezclas. Otros soportes útiles incluyen magnesia, óxido de titanio, óxido de circonio, cloruro de magnesio, montmorillonita, filosilicato, zeolitas, talco, arcillas y similares. Además, se pueden usar combinaciones de estos materiales de soporte, por ejemplo, sílice-cromo, sílice-alúmina, sílice-óxido de titanio y similares. Otros materiales de soporte pueden incluir los polímeros acrílicos porosos descritos en el documento EP 0 767 184.

- 5 El (los) producto(s) polimérico(s) producido(s) en el reactor puede(n) ser o incluir cualquier tipo de polímero o material polimérico. Por ejemplo, el producto polimérico puede incluir homopolímeros de olefinas (p. ej., homopolímeros de etileno) y/o copolímeros, terpolímeros y similares de olefinas, especialmente etileno, y al menos otra olefina. Ejemplos de polímeros pueden incluir, entre otros, poliolefinas, poliamidas, poliésteres, policarbonatos, polisulfonas, poliacetales, polilactonas, polímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno, óxido de polifenileno, sulfuro de polifenileno, polímeros de estireno-acrilonitrilo, estireno-anhídrido maleico poliimidas, policetonas aromáticas o mezclas de dos o más de los anteriores. Las poliolefinas adecuadas pueden incluir, entre otros, polímeros que contienen una o más olefinas C<sub>2</sub> a C<sub>40</sub> lineales, ramificadas o cíclicas, preferiblemente polímeros que contienen propileno copolimerizado con una o más olefinas C<sub>3</sub> a C<sub>40</sub>, preferiblemente una alfa-olefina C<sub>3</sub> a C<sub>20</sub>, más preferiblemente alfa-olefinas C<sub>3</sub> a C<sub>10</sub>. Las poliolefinas más preferidas incluyen, entre otras, polímeros que contienen etileno incluyendo, entre otros, etileno copolimerizado con una olefina C<sub>3</sub> a C<sub>40</sub>, preferiblemente una alfa-olefina C<sub>3</sub> a C<sub>20</sub>, más preferiblemente propileno y o buteno.

Los polímeros preferidos incluyen homopolímeros o copolímeros de olefinas C<sub>2</sub> a C<sub>40</sub>, preferiblemente olefinas C<sub>2</sub> a C<sub>20</sub>, preferiblemente un copolímero de una alfa-olefina y otra olefina o alfa-olefina (el etileno se define como una alfa-olefina para los fines de esta invención). Preferiblemente, los polímeros son o incluyen homopolietileno, homopropileno, propileno copolimerizado con etileno y/o buteno, etileno copolimerizado con uno o más de propileno, buteno o hexeno, y dienos opcionales. Los ejemplos preferidos incluyen polímeros termoplásticos tales como polietileno de ultra baja densidad, polietileno de muy baja densidad ("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 muy isotáctico, polipropileno sindiotáctico, copolímero aleatorio de propileno y etileno y/o buteno y/o hexeno, elastómeros tales como caucho de etileno-propileno, caucho de monómero propileno-dieno, neopreno y mezclas de polímeros termoplásticos y elastómeros, tales como, por ejemplo, elastómeros termoplásticos y plásticos endurecidos con caucho.

La figura 1 representa un diagrama de flujo de un sistema 100 ilustrativo de polimerización en fase gaseosa para fabricar polímeros, según 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 (solo se muestra uno), compresores 170 (solo se muestra uno) e intercambiadores de calor 175 (solo se muestra uno). El sistema de polimerización 100 también puede incluir más de un reactor 101 dispuesto en serie, paralelo o configurado independientemente de los demás reactores, cada reactor tiene sus propios tanques de descarga asociados 155, compresores 170 e intercambiadores de calor 175, o alternativamente, compartiendo uno o más de los tanques de descarga 155 asociados, compresores 170 e intercambiadores de calor 175. Para simplificar y facilidad de descripción, el sistema de polimerización 100 se describirá con más detalle en el contexto de un tren de un solo reactor.

El reactor 101 puede incluir una sección cilíndrica 103, una sección de transición 105 y una zona de reducción de velocidad o bóveda 107. La sección cilíndrica 103 está junto 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 junto a la bóveda 107. Como se mencionó anteriormente, el punto o unión en la que la sección cilíndrica 103 se conecta con la sección de transición 105 se conoce como el "cuello" o el "cuello del reactor" 104. La bóveda 107 tiene una forma bulbosa. Una o más líneas de fluido de ciclo 115 y líneas de venteo 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.

En general, la proporción de altura a diámetro de la sección cilíndrica 103 puede variar en el intervalo de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 5:1. El intervalo, por supuesto, puede variar a proporciones mayores o menores y depende, al menos en parte, de la capacidad de producción deseada y/o de las dimensiones del reactor. El área de la sección transversal de la bóveda 107 está generalmente dentro del intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 3 multiplicada por el área de la sección transversal de la sección cilíndrica 103.

La zona de reducción de velocidad o bóveda 107 tiene un diámetro interno mayor que el lecho fluidizado 112. Como su nombre indica, la zona de reducción de velocidad 107 reduce la velocidad del gas debido al aumento del área de la sección transversal. Esta reducción en la velocidad del gas permite que las partículas arrastradas en el gas en movimiento ascendente vuelvan a caer en el lecho, permitiendo que principalmente solo el gas salga por encima del reactor 101 por la línea de fluido del ciclo 115. El fluido del ciclo recuperado por la línea 115 puede contener menos de aproximadamente 10% en peso, menos de aproximadamente 8% en peso, menos de aproximadamente 5% en peso, menos de aproximadamente 4% en peso, menos de aproximadamente 3% en peso, menos de aproximadamente 2% en peso, menos de aproximadamente 1% en peso, menos de aproximadamente el 0,5% en peso, o menos de aproximadamente el 0,2% en peso de las partículas arrastradas en el lecho fluidizado 112.

La alimentación del reactor por la línea 110 se puede introducir en el sistema de polimerización 100 en cualquier punto. Por ejemplo, la alimentación del reactor por la línea 110 puede introducirse en la sección cilíndrica 103, la

sección de transición 105, la zona de reducción de velocidad 107, en cualquier punto dentro de la línea de fluido del ciclo 115 o en cualquiera de sus combinaciones. Preferiblemente, la alimentación del reactor 110 se introduce en el fluido del ciclo en la línea 115 antes o después del intercambiador de calor 175. En la figura, la alimentación del reactor por la línea 110 se representa entrando el fluido del ciclo en la línea 115 después del intercambiador de calor 175. La alimentación del catalizador por la línea 113 puede introducirse en el sistema de polimerización 100 en cualquier punto. Preferiblemente, la alimentación del catalizador por la línea 113 se introduce en el lecho fluidizado 112 en la sección cilíndrica 103.

El fluido del ciclo por la línea 115 puede comprimirse en el compresor 170 y luego pasar a través del intercambiador de calor 175 donde el calor del ciclo puede intercambiarse entre el fluido del ciclo y un medio de transferencia de calor. Por ejemplo, durante condiciones normales de operación, se puede introducir un medio de transferencia de calor fresco o frío por la línea 171 al intercambiador de calor 175, donde el calor puede transferirse desde el fluido del ciclo en la línea 115 para producir un medio de transferencia de calor calentado por la línea 177 y un fluido del ciclo enfriado por la línea 115. En otro ejemplo, durante la parada del reactor 101, un medio de transferencia de calor templado o caliente por la línea 171 puede introducirse al intercambiador de calor 175 donde el calor puede transferirse desde el medio de transferencia de calor al fluido del ciclo en la línea 115 para producir un medio de transferencia de calor enfriado por la línea 117 y un fluido del ciclo calentado por la línea 115. Las expresiones "medio de transferencia de calor frío" y "medio de transferencia templado frío" se refieren a un medio de transferencia de calor que tiene una temperatura menor que el lecho fluidizado 112 en el reactor 101. Las expresiones "medio de transferencia de calor templado" y "medio de transferencia de calor caliente" se refieren a un medio de transferencia de calor que tiene una temperatura mayor que el lecho fluidizado 112 en el reactor 101. El intercambiador de calor 175 se puede usar para enfriar el lecho fluidizado 112 o para calentar el lecho fluidizado 112 dependiendo de las condiciones de operación concretas del sistema de polimerización 100, p. ej., puesta en marcha, operación normal, al ralentí y parada. Los medios ilustrativos de transferencia de calor pueden incluir, entre otros, agua, aire, glicoles o similares. También es posible situar el compresor 170 aguas abajo del intercambiador de calor 175 o en un punto intermedio entre varios intercambiadores de calor 175.

Después del enfriamiento, todo o una parte del fluido del ciclo a través de 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 transferencia de calor en la línea 171 se puede usar para transferir calor al fluido del ciclo en la línea 115, introduciendo así calor en el sistema de polimerización 100 en lugar de eliminar el calor del mismo. El intercambiador de calor 175 puede ser de cualquier tipo de intercambiador de calor. Los intercambiadores de calor ilustrativos pueden incluir, entre otros, de carcasa y tubo, de placa y marco, de tubo en U y similares. Por ejemplo, el intercambiador de calor 175 puede ser un intercambiador de calor de carcasa y tubos donde el fluido del ciclo por la línea 115 puede introducirse en el lado de los tubos y el medio de transferencia de calor puede introducirse en el lado de la carcasa del intercambiador de calor 175. Si se desea, se pueden emplear varios intercambiadores de calor, en serie, en paralelo o en una combinación en serie y en paralelo, para disminuir o aumentar la temperatura del fluido del ciclo en etapas.

Preferiblemente, el gas del ciclo por la línea 115 se devuelve al reactor 101 y al lecho fluidizado 112 por la placa de distribución de fluido ("placa") 119. La placa 119 está instalada preferiblemente en la entrada al reactor 101 para evitar que las partículas de polímero se depositen y se aglomeren en una masa sólida y para evitar la acumulación de líquido en el fondo del reactor 101, así como para facilitar las transiciones fáciles entre los procesos que contienen líquido en la corriente del ciclo 115 y los que no y viceversa. Aunque no se muestra, el gas del ciclo por la línea 115 puede introducirse en el reactor 101 por un deflector dispuesto o situado en un extremo del reactor 101 y la placa de distribución 119.

La alimentación del catalizador por la línea 113 se puede introducir en el lecho fluidizado 112 en el reactor 101 por una o más boquillas de inyección (no mostradas) en comunicación fluida con la línea 113. La alimentación del catalizador se introduce preferiblemente en forma de partículas preformadas en uno o más vehículos líquidos (es decir, una suspensión de catalizador). Los vehículos líquidos adecuados pueden incluir aceite mineral y/o hidrocarburos líquidos o gaseosos incluidos, entre otros, propano, butano, isopentano, hexano, heptano, octano o una de sus mezclas. Un gas que es inerte a la suspensión de catalizador tal como, por ejemplo, nitrógeno o argón también se puede usar para llevar la suspensión de catalizador al reactor 101. En un ejemplo, el catalizador puede ser un polvo seco. En otro ejemplo, el catalizador puede disolverse en un vehículo líquido e introducirse en el reactor 101 en forma de solución. El catalizador por la línea 113 puede introducirse en el reactor 101 a un ritmo suficiente para mantener la polimerización del monómero o monómeros en el mismo.

El fluido por la línea 161 se puede separar de un producto polimérico recuperado por la línea 117 del reactor 101. El fluido puede incluir monómero(s) sin reaccionar, hidrógeno,  $ACl(s)$  y/o inertes. El fluido separado puede introducirse en el reactor 101. El fluido separado se puede introducir en la línea de reciclaje 115 (no mostrada). La separación del fluido se puede realizar cuando el fluido y el producto salen del reactor 101 y entran en los tanques de descarga 155 del producto (se muestra uno) a través de la válvula 157, que puede ser, por ejemplo, una válvula de bola diseñada para tener una restricción mínima al flujo cuando se abre. Colocadas arriba y abajo del tanque de descarga 155 del producto puede haber válvulas convencionales 159, 167. La válvula 167 permite el paso del producto a su través. Por ejemplo, para descargar el producto polimérico del reactor 101, la válvula 157 se puede abrir mientras que las válvulas 159, 167 están en posición cerrada. El producto y el fluido entran en el tanque de descarga 155 del

- producto. La válvula 157 está cerrada y se deja que se asiente el producto en el tanque de descarga 155 del producto. La válvula 159 se abre a continuación permitiendo que el fluido circule por la línea 161 desde el tanque de descarga 155 del producto al reactor 101. La válvula 159 se puede cerrar entonces y la válvula 167 se puede abrir y cualquier producto en el tanque de descarga 155 del producto puede circular y recuperarse por la línea 168. La
- 5 válvula 167 puede cerrarse entonces. Aunque no se muestra, el producto por la línea 168 puede introducirse en un gran número de recipientes de purga o unidades de separación, en serie, en paralelo o en una combinación en serie y en paralelo, para separar aún más los gases y/o líquidos del producto. La secuencia de sincronización en cada caso de las válvulas 157, 159, 167, se puede realizar mediante el uso de controladores programables convencionales que son bien conocidos en la técnica.
- 10 Otro sistema de descarga de producto preferido que puede emplearse alternativamente es el descrito en la patente de EE.UU. n° 4,621,952. Dicho sistema emplea al menos un par de tanques (en paralelo) que comprenden un tanque de sedimentación y un tanque de transferencia dispuestos en serie y que tienen la fase gaseosa separada devuelta desde la parte superior del tanque de sedimentación hasta un punto en el reactor cerca de la parte superior del lecho fluidizado.
- 15 El reactor 101 puede estar equipado con una o más líneas de venteo 118 para permitir la ventilación del lecho durante la puesta en marcha, la marcha al ralentí y/o la parada. El reactor 101 puede estar sin el uso de agitación y/o raspado de pared. La línea de ciclo 115 y sus elementos (compresor 170, intercambiador de calor 175) pueden tener una superficie lisa y sin obstrucciones innecesarias para no impedir la circulación del fluido del ciclo o las partículas arrastradas.
- 20 Las condiciones para las polimerizaciones varían según los monómeros, catalizadores, sistemas catalíticos y la disponibilidad de equipos. Los expertos en la técnica conocen o pueden obtener fácilmente las condiciones específicas. Por ejemplo, las temperaturas pueden estar dentro del intervalo de aproximadamente -10°C a aproximadamente 140°C, a menudo de aproximadamente 15°C a aproximadamente 120°C, y más a menudo de aproximadamente 70°C a aproximadamente 110°C. Las presiones pueden estar dentro del intervalo de
- 25 aproximadamente 10 kPag a aproximadamente 10.000 kPag, como por ejemplo aproximadamente 500 kPag a aproximadamente 5.000 kPag, o aproximadamente 1.000 kPag a aproximadamente 2.200 kPag, por ejemplo.
- Como se expuso y se describió anteriormente, se pueden usar varios sistemas y/o métodos para hacer el seguimiento y/o controlar el grado o nivel de ensuciamiento en el reactor 101. Por ejemplo, si el sistema de polimerización 100 se opera en modo condensado, una técnica corriente para el seguimiento de la polimerización
- 30 puede incluir el seguimiento de un parámetro de control de adherencia ("dMRT") como una temperatura de inicio de fusión reducida o un valor "dMIT", que puede proporcionar una estimación del grado de adherencia del polímero dentro del reactor 101. Otro método para el seguimiento de la polimerización puede incluir la estimación de las emisiones acústicas dentro del reactor 101, que también puede proporcionar una estimación del grado de adherencia del polímero dentro del reactor 101.
- 35 La recuperación del producto polimérico por la línea 117 y la introducción de la alimentación del reactor por la línea 110 y la alimentación del catalizador por la línea 113 se puede reducir o interrumpir antes, después o simultáneamente con la introducción del neutralizador de polimerización por la línea 130. Por ejemplo, la recuperación del producto polimérico por la línea 117 y la introducción de la alimentación del reactor por la línea 110 y la alimentación del catalizador por la línea 113 pueden interrumpirse cuando se introduce el neutralizador de
- 40 polimerización por la línea 130 en el sistema de polimerización 100.
- La presión dentro del reactor puede reducirse desde una presión de operación a una presión al ralentí eliminando al menos una parte de los gases dentro del reactor 101 (los "gases del reactor") por la línea 118. Además de eliminar al menos una parte de los gases del reactor por la línea de venteo 118, la cantidad de gases polimerizables y/o modificables también puede reducirse. Si la presión cae por debajo de la presión al ralentí deseada o si se aumenta la presión dentro del reactor 101, se puede introducir nitrógeno u otros gases inertes por la línea 133.
- 45 Antes de introducir el neutralizador de polimerización por la línea 130 en el reactor 101, la concentración de los componentes polimerizables y/o modificables dentro del reactor 101, tales como monómeros y/o ACI, se puede reducir por la línea de venteo 118, mientras que la polimerización continúa dentro del reactor 101. La concentración de ACI dentro del reactor se puede reducir por la línea de venteo 118 a una concentración intermedia entre una concentración al ralentí y una concentración de operación normal por la línea de venteo 118.
- 50 La velocidad superficial del fluido del ciclo introducido por la línea 115 al reactor 101 se puede ajustar desde una velocidad superficial de operación a una velocidad superficial al ralentí controlando la velocidad de introducción al reactor 101. Por ejemplo, el caudal del fluido del ciclo en la línea 115 se puede reducir mediante una o más válvulas (no mostradas) para proporcionar una circulación del fluido del ciclo por el reactor 101 a una velocidad superficial reducida.
- 55 Una vez se ha introducido el neutralizador de polimerización por la línea 130 en el reactor 101 y la introducción de la alimentación del reactor por la línea 110, la alimentación del catalizador por la línea 113 se ha reducido o interrumpido y la presión y la velocidad superficial se han ajustado a partir de una presión al ralentí y la velocidad

superficial, el reactor 101 se puede mantener en estas condiciones durante un período de tiempo. Después del período de tiempo, se puede iniciar un procedimiento de puesta en marcha del reactor.

5 Durante en funcionamiento al ralenti del reactor 101, se puede controlar la concentración del neutralizador de polimerización introducido por la línea 130. Si la concentración cae por debajo de la concentración al ralenti deseada, entonces se puede introducir un neutralizador de polimerización adicional por la línea 130 en el reactor 101. La concentración del neutralizador de polimerización se puede controlar mediante uno o más cromatógrafos de gases u otros equipos de detección en un laboratorio o en comunicación fluida con el sistema de polimerización.

10 El procedimiento de reinicio también puede incluir ajustar la altura del lecho fluidizado 112 desde una altura al ralenti hasta una altura de reinicio. La altura de reinicio del lecho fluidizado 112 puede ser mayor o menor que la altura del lecho fluidizado durante el ralenti. Para aumentar la altura del lecho fluidizado 112, pueden introducirse gránulos de polímero, perlas, escamas o similares por la línea 114 al reactor 101, aumentando así la altura del lecho fluidizado 112. Para disminuir la altura del lecho fluidizado 112, el producto polimérico puede eliminarse por la línea 117.

15 La concentración de neutralizador de polimerización dentro del reactor 101 se puede reducir por la línea de venteo 118. La alimentación del reactor por la línea 110 se puede aumentar o reiniciar antes, después o durante la reducción de la concentración del neutralizador de polimerización. La alimentación del reactor por la línea 110 puede incluir los mismos componentes polimerizables y/o modificables que antes del inicio del procedimiento del ralenti del reactor o la alimentación del reactor por la línea 110 puede incluir diferentes componentes polimerizables y/o modificables. La presión dentro del reactor 101 puede ajustarse a partir de la presión al ralenti hasta la presión de operación o una presión intermedia entre la presión al ralenti y la presión de operación. Por ejemplo, la presión dentro del reactor 101 puede aumentarse introduciendo la alimentación del reactor por la línea 110 y/o los gases inertes por la línea 133. En otro ejemplo, la presión dentro del reactor 101 puede disminuirse eliminando los gases del reactor por la línea de venteo 118. La velocidad superficial de los gases del reactor por el reactor 101 se puede ajustar desde la velocidad superficial al ralenti a la velocidad superficial de operación o una velocidad superficial intermedia entre la velocidad superficial al ralenti y la velocidad superficial de operación.

25 La polimerización dentro del reactor puede reiniciarse una vez que la concentración del neutralizador de polimerización se ha reducido en una cantidad suficiente. Incrementar o reiniciar la introducción de la alimentación del catalizador por la línea 113 puede aumentar la polimerización dentro del reactor. La alimentación del catalizador por la línea 113 puede ser la misma alimentación del catalizador o una alimentación del catalizador diferente a la que se introdujo en el reactor 101 antes de iniciar el procedimiento al ralenti del reactor.

30 La recuperación del producto polimérico por la línea 117 se puede aumentar o reiniciar antes, en el momento o después de reiniciar la polimerización dentro del reactor 101. La recuperación del producto polimérico por la línea 117 se puede reiniciar a un ritmo de recuperación operativa normal para el polímero deseado que se produce dentro del reactor o a un ritmo de recuperación del producto intermedio al ritmo de recuperación operativa normal y al ritmo de recuperación al ralenti.

35 La temperatura dentro del reactor 101 se puede ajustar desde una temperatura al ralenti a una temperatura de operación a medida que la introducción de la alimentación del reactor por la línea 110 y la alimentación del catalizador por la línea 113 se reinicia y la polimerización se reinicia dentro del reactor. La temperatura del fluido del ciclo en la línea 115 se puede ajustar mediante el intercambiador de calor 175 para proporcionar un gas de ciclo a una temperatura deseada. La temperatura del reactor 101 se puede ajustar a una temperatura de operación normal para el producto polimérico que se produce dentro del reactor 101 o la temperatura se puede ajustar a una temperatura intermedia entre la temperatura de operación normal y la temperatura al ralenti.

### Ejemplos

45 Para proporcionar una mejor comprensión de la exposición anterior, se proporcionan los siguientes ejemplos no restrictivos. Aunque los ejemplos están dirigidos a realizaciones específicas, no deben considerarse restrictivos de la invención en ningún aspecto específico. Todas las partes, proporciones y porcentajes son en peso, a menos que se indique lo contrario.

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

50 El ejemplo siguiente ilustra un procedimiento experimental de transición en un reactor cerrado llevado a cabo en un reactor de polietileno de lecho fluidizado en fase gaseosa a escala comercial. El reactor de polimerización tenía una sección cilíndrica 103, una sección de transición 105 y una sección de reducción de velocidad 107, de acuerdo con una o más realizaciones expuestas y descritas en la presente memoria con referencia a la figura 1.

55 Antes de comenzar la transición, el reactor funcionaba en modo condensado utilizando el catalizador XCAT™ HP-100, un catalizador de metaloceno a base de bisciclopentadienil circonio disponible en Univation Technologies. Antes de introducir cualquier neutralizador de polimerización, la velocidad superficial del gas dentro del reactor se redujo a aproximadamente 0,70 m/s, el nivel del lecho se dejó que aumentara a aproximadamente 1,4 metros por encima del cuello del reactor y a continuación se interrumpió la alimentación del catalizador.

- Se aseguró que la temperatura del punto de rocío de la composición del gas dentro del reactor fuera al menos 3°C menor que la temperatura del lecho fluidizado y al menos 3°C mayor que la temperatura de entrada del reactor. Después de esto, se inyectó CO en el reactor en una cantidad de entre aproximadamente 60-100 ppm en peso, referido al peso del lecho fluidizado, y se interrumpieron las corrientes de alimentación de monómero, comonómero, agente de condensación e hidrógeno al reactor. Se dejó circular el reactor durante aproximadamente 30 minutos para asegurar un buen contacto entre el CO y el catalizador. A continuación, se inyectó H<sub>2</sub>O en el reactor en una cantidad de entre aproximadamente 80-150 ppm en peso, referida al peso del lecho fluidizado, y el reactor se hizo circular de nuevo durante aproximadamente 1 hora. El nivel del lecho disminuyó ligeramente por debajo del cuello del reactor.
- 5
- 10 Se introdujo una purga de nitrógeno en el reactor. La purga se continuó durante aproximadamente 4 horas, manteniendo una temperatura del lecho de entre aproximadamente 82°C y 85°C y una presión de aproximadamente 8,6 kg/cm<sup>2</sup>. La velocidad superficial del gas dentro del reactor se mantuvo entre aproximadamente 0,61 y 0,64 m/s mientras se purgaba, y la purga se llevó a cabo hasta que la cantidad residual de CO fue inferior a 5 ppm, la cantidad residual de H<sub>2</sub>O fue inferior a 10 ppm y la cantidad residual de hidrocarburos fue inferior a aproximadamente 2% molar.
- 15

- Las concentraciones de monómero, comonómero, agente de condensación e hidrógeno se incrementaron a los niveles apropiados, hasta que la presión total dentro del lecho fluidizado estuvo entre aproximadamente 17 y 19,5 kg/cm<sup>2</sup> y la presión parcial del monómero de etileno era de alrededor de 1,10 kg/cm<sup>2</sup>. Se dejó que el nivel del lecho aumentara ligeramente entre aproximadamente 0 y 1 m por encima del cuello del reactor. El nuevo catalizador, XCAT™ EZ-100 Catalyst, un catalizador de metaloceno a base de bisindenil circonio disponible en Univation Technologies, se introdujo en el reactor a un ritmo de alimentación de aproximadamente el 60% del ritmo de alimentación en estado estable. La velocidad superficial objetivo del gas durante la introducción del nuevo catalizador fue de aproximadamente 0,68 a 0,72 m/s. Se observó que la reacción de polietileno comenzó nuevamente en aproximadamente 1 hora de la introducción de la alimentación del catalizador XCAT™ EZ-100. En total, la transición completa se completó en aproximadamente 14 horas. La transición no produjo ningún grado observable de formación de láminas o ensuciamiento dentro del reactor, y no se observó caída de presión a través de la placa distribuidora del reactor en la puesta en marcha o al alcanzar el estado estacionario.
- 20
- 25

Todos los valores numéricos son "alrededor de" o "aproximadamente" el valor indicado, y tienen en cuenta el error experimental y las variaciones que esperaría una persona con experiencia en la técnica.

30

**REIVINDICACIONES**

1. Un método para la transición en un reactor de polimerización en fase gaseosa que comprende un lecho fluidizado desde un primer catalizador de metaloceno a un segundo catalizador de metaloceno, donde el lecho fluidizado tiene una altura en base a un polímero producido en el primer catalizador de metaloceno, comprendiendo el método:
- 5 reducir la velocidad superficial del gas dentro del reactor;
- aumentar la altura del lecho fluidizado dentro del reactor al reducir o interrumpir la cantidad de producto polimérico recuperado del reactor mientras continúa la polimerización;
- interrumpir una alimentación que comprende el primer catalizador de metaloceno;
- 10 introducir un primer neutralizador de polimerización en el reactor, en donde el primer neutralizador de polimerización no contiene H<sub>2</sub>O;
- introducir un segundo neutralizador de polimerización en el reactor, en donde el segundo neutralizador de polimerización es diferente del primer neutralizador de polimerización;
- purgar el reactor con un gas inerte; e
- introducir una alimentación que contiene el segundo catalizador de metaloceno en el reactor.
- 15 2. El método de la reivindicación 1, en donde dicho primer neutralizador de polimerización contiene CO, CO<sub>2</sub>, o una de sus mezclas; o
- en donde dicho segundo neutralizador de polimerización contiene H<sub>2</sub>O; o
- en donde la cantidad de dicho primer neutralizador de polimerización está comprendida entre 5 ppm y 500 ppm referida al peso del lecho fluidizado; o
- 20 en donde la cantidad de dicho segundo neutralizador de polimerización está comprendida entre 5 ppm y 500 ppm referida al peso del lecho fluidizado.
3. El método de la reivindicación 1 o 2, en donde la temperatura del punto de rocío de la composición de gas dentro del reactor es al menos aproximadamente 3°C menor que la temperatura del lecho fluidizado mientras se introduce dicho primer neutralizador de polimerización; o
- 25 en donde la temperatura del punto de rocío de la composición de gas dentro del reactor es al menos aproximadamente 5°C menor que la temperatura del lecho fluidizado mientras se introduce dicho primer neutralizador de polimerización;
- en donde la temperatura del punto de rocío de la composición de gas dentro del reactor es al menos aproximadamente 3°C o mayor que la temperatura de entrada al reactor antes de introducir el primer neutralizador de polimerización.
- 30 4. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el reactor se hace circular durante al menos 10 minutos después de introducir dicho primer neutralizador de polimerización; o
- en donde el reactor se hace circular durante al menos 30 minutos después de introducir dicho segundo neutralizador de polimerización.
- 35 5. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde dicho aumento de la altura del lecho fluidizado incluye aumentar la altura hasta un nivel al menos 1 metro por encima del cuello del reactor; o
- en donde la altura del lecho fluidizado disminuye antes de introducir la alimentación que contiene el segundo catalizador de metaloceno; o
- en donde la temperatura del lecho fluidizado se mantiene entre 81°C y 85°C durante dicha purga con un gas inerte.
- 40 6. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde dicha purga con un gas inerte se realiza hasta que los hidrocarburos contienen menos del 5% molar del lecho fluidizado.
7. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde dicha purga con un gas inerte reduce la cantidad de dicho primer neutralizador de polimerización hasta que contiene menos de 10 ppm referidas al peso del lecho fluidizado.
- 45 8. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde dicha purga con un gas inerte reduce la cantidad de dicho segundo neutralizador de polimerización hasta que comprende menos de 30 ppm referida al peso del lecho fluidizado.
9. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde la duración de dicha purga con un gas inerte es de dos horas o más.

10. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde el lecho fluidizado se trata previamente con un aditivo de continuidad antes de introducir dicha alimentación que comprende el segundo catalizador de metaloceno, en una cantidad comprendida entre 10 ppm y 300 ppm de aditivo de continuidad referida al peso del lecho fluidizado.
- 5 11. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde el tiempo entre la interrupción de dicha alimentación que comprende el primer catalizador de metaloceno para introducir dicha alimentación que comprende el segundo catalizador de metaloceno es de 14 horas o menos.
12. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en donde el reactor se opera en modo condensado.
13. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en donde dicha reducción de la velocidad superficial del gas incluye la reducción de la velocidad superficial del gas entre 0,60 y 0,70 m/s.
- 10 14. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en donde al menos uno entre el primer catalizador de metaloceno y el segundo catalizador de metaloceno comprende un compuesto de metal de transición bisciclopentadienilo o bisindenilo.
15. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en donde el reactor de polimerización en fase gaseosa es un reactor de polimerización de polietileno en fase gaseosa.

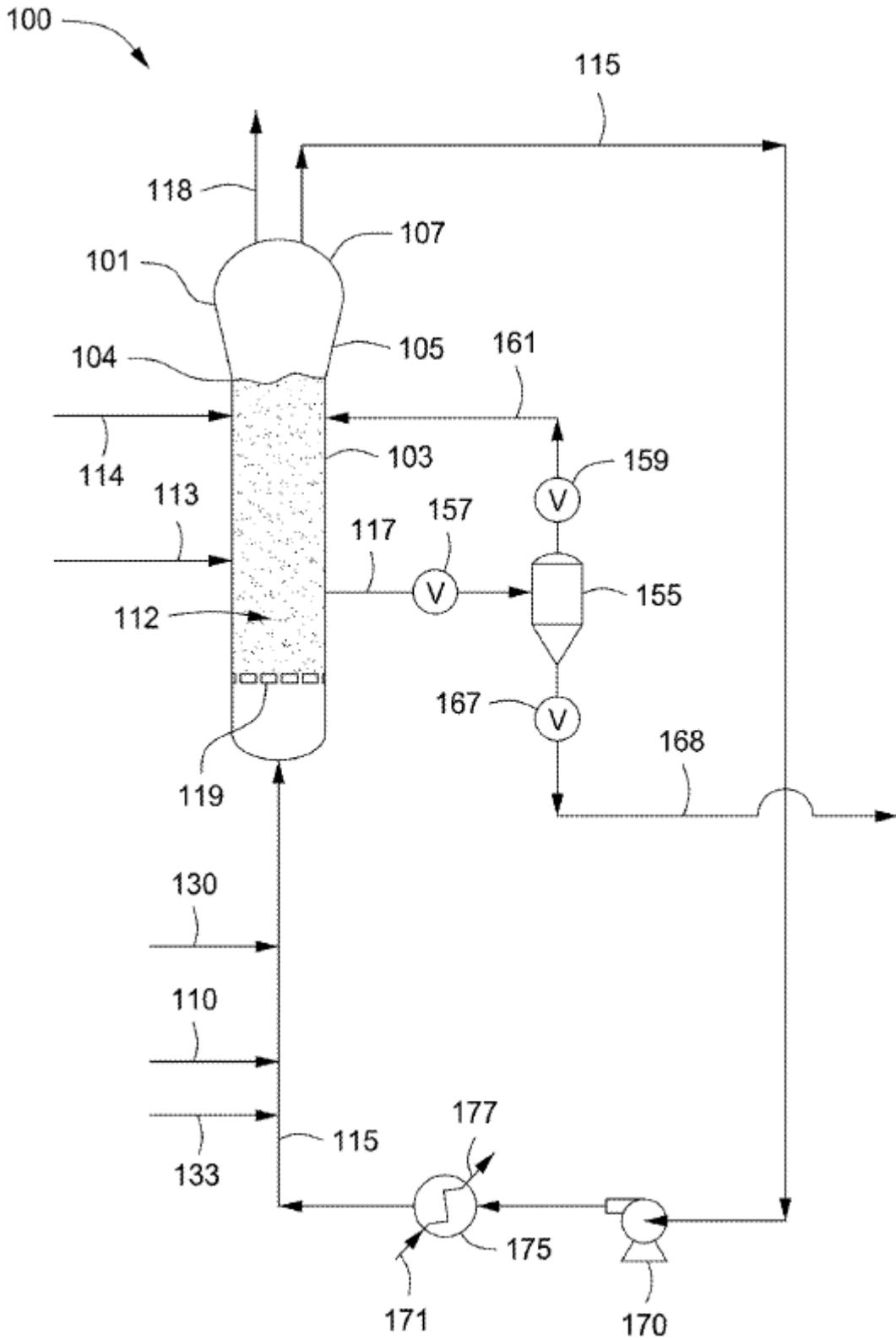


FIG. 1