



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

**ESPAÑA** 

① Número de publicación: 2 360 656

(51) Int. Cl.:

C08F 10/00 (2006.01) C08F 4/60 (2006.01)

**B65G 53/00** (2006.01)

C08F 2/00 (2006.01)

(12)

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

Т3

- 96 Número de solicitud europea: 08804840 .0
- 96 Fecha de presentación : 26.09.2008
- 97 Número de publicación de la solicitud: **2201044** 97 Fecha de publicación de la solicitud: 30.06.2010
- (54) Título: Procedimiento de suministro de material granulado a un reactor de polimerización.
- (30) Prioridad: **01.10.2007 EP 07117589**

(73) Titular/es:

TOTAL PETROCHEMICALS RESEARCH FELUY Zone Industrielle C 7181 Seneffe (Feluy), BE

- (45) Fecha de publicación de la mención BOPI: 08.06.2011
- (72) Inventor/es: Queyrel, Claude y Bouquoyoue, Yahya
- 45) Fecha de la publicación del folleto de la patente: 08.06.2011
- (74) Agente: Carpintero López, Mario

ES 2 360 656 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 suministro de material granulado a un reactor de polimerización

#### Campo de la invención

10

30

La presente invención se refiere a un procedimiento de suministro de material granulado para la introducción de un material en un reactor para la polimerización de una o más olefinas. La presente invención se refiere, en concreto, a un medio de suministro de un catalizador para la introducción de un catalizador dentro de un reactor de polimerización.

#### Antecedentes de la invención

Es sabido que la polimerización de olefinas, por ejemplo de etileno, especialmente mediante un proceso de polimerización en fase gaseosa, implica la polimerización de un monómero olefínico con la ayuda de un catalizador y, de manera opcional, si se requiere, dependiendo del catalizador usado, un cocatalizador. Catalizadores apropiados para su uso en la producción de poliolefinas, y en particular para la preparación de polietileno, comprenden catalizadores tipo cromo, catalizadores Ziegler-Natta y catalizadores de metaloceno.

El documento US 3,726,845 describe el suministro y control de la cantidad del catalizador y el mantenimiento de la conducción del catalizador y la bomba libres para alimentar alternativamente unos lodos del catalizador y un diluyente sobre la zona de reacción.

Bien sabido es que la reacción de polimerización es bastante sensible a la cantidad de catalizador utilizada. Es importante controlar el flujo del catalizador hacia un reactor dado que una inyección del catalizador no esperada o incontrolada en un reactor podría llevar a reacciones que excedieran la capacidad de refrigeración del reactor.

20 Sin embargo uno de los problemas principales de la inyección del catalizador en un reactor en procedimientos de la técnica anterior es que es difícil controlar la cantidad del catalizador y del caudal del catalizador inyectado.

Constituye un objetivo de la presente invención proporcionar un procedimiento para el suministro de un catalizador a un reactor de polimerización en el que al menos se solvente uno de los inconvenientes mencionados con anterioridad.

### 25 Sumario de la invención

La presente invención proporciona un procedimiento mejorado para suministrar un material granulado a un reactor para su uso en la polimerización de alfaolefinas que comprende las etapas de:

- (a) la provisión de un primer conducto con una entrada de material granulado, estando el primer conducto conectado operativamente con una válvula de bola con receptáculo que comprende al menos un receptáculo, estando dicha válvula de bola con receptáculo conectada operativamente con un segundo conducto, conectado, de forma opcional, con dicho segundo conducto a través de una cámara intermedia por medio de una válvula de cierre conectada operativamente a dicha válvula con receptáculo, estando dicho segundo conducto operativamente conectado a un reactor de polimerización.
- (b) la introducción de un material granulado en el primer conducto a través de dicha entrada, la dosificación del material granulado a través de la válvula de bola con receptáculo y
  - (c) la introducción de dicho material granulado a través de dicho segundo conducto dentro de dicho reactor. En una primera forma de realización dicho procedimiento de suministro de material granulado a un reactor para su uso en la polimerización de alfaolefinas comprende las etapas de:
- (a) la provisión de un primer conducto que tiene una entrada de material granulado, estando el conducto 40 operativamente conectado a una válvula de bola con receptáculo que comprende al menos un receptáculo, estando la válvula de bola con receptáculo operativamente conectada a un segundo conducto, estando dicho segundo conducto operativamente conectado a un reactor de polimerización;
  - (b) la introducción de un material granulado en el primer conductor a través de dicha entrada; la dosificación del material granulado a través de la válvula de bola con receptáculo;
- (c) y el paso de dicho material a través del segundo conducto hacia el reactor de polimerización, en el que dicho primer conducto, dicha válvula de bola con receptáculo y dicho segundo conducto están sometidos a presión y dicho al menos un receptáculo tiene un volumen que oscila entre aproximadamente 1 y aproximadamente 100 cm<sup>3</sup>.

En una forma de realización, dicho reactor de polimerización es un reactor de polimerización de fase gaseosa. En otra forma de realización, dicho reactor de polimerización es un reactor de lodos.

50 En una forma de realización, dicha presión oscila entre aproximadamente 5 y aproximadamente 80 barias.

La presente invención tiene la ventaja de proporcionar un sistema de suministro que permite la dosificación y medición precisas del material granulado preservando al tiempo la vida útil de la válvula de bola con receptáculo. La válvula de bola con receptáculo de uso en la presente invención no está sometida a una diferencia de presión dado que el entero sistema de suministro está sometido a presión.

- Al menos un conducto de alimentación de fluido monómero puede estar operativamente conectado al segundo conducto configurado para transferir dicho material granulado al reactor de polimerización. El fluido de transferencia puede ser un monómero u otro fluido portador compatible con la polimerización, designado como fluido inerte. La válvula de bola con receptáculo puede, así mismo, estar operativamente conectada a al menos un conducto de alimentación para un fluido inerte.
- 10 El primer conducto está, de modo preferente, operativamente conectado a un tanque de impulsión para el suministro de catalizador en el que dicho tanque de impulsión está bajo presión.

La presente invención proporciona, así mismo, un proceso de producción de polioelefinas que comprende las etapas de:

- la introducción en un reactor de uno o más reactivos olefínicos y opcionalmente diluyentes,
- la introducción en dicho reactor de uno o más catalizadores y, mientras circulan dichos reactivos, catalizadores y diluyentes,
  - la polimerización de uno o más reactivos olefínicos para producir un polímero, y
  - la recuperación de las partículas de polímero olefínico producidas, en el que dicho catalizador es suministrado de acuerdo con un procedimiento de suministro de material granulado de acuerdo con la invención.
- 20 La presente invención proporciona, así mismo, una unidad de producción de poliolefinas, que comprende:
  - un medio para alimentar un monómero, un comonómero y, de manera opcional, un diluyente a al menos un reactor de polimerización;
  - un medio para alimentar un catalizador de polimerización a dicho al menos un reactor de polimerización;
  - un sistema de reactor que comprende al menos un reactor de polimerización;
- en la que dicho medio para alimentar un catalizador de polímero comprende un primer conducto que tiene una primera entrada del catalizador, estando el primer conducto operativamente conectado a una válvula de bola con receptáculo, estando dicha bola de válvula con receptáculo conectada a un segundo conducto, estando dicho segundo conducto operativamente conectado a dicho reactor de polimerización, y en la que dicha válvula de bola con receptáculo tiene al menos un receptáculo con un volumen que oscila entre aproximadamente 1 y aproximadamente 100 cm<sup>3</sup>.

A continuación se describirá la presente invención. En los pasajes que siguen, se definen diferentes aspectos de la invención con mayor detalle. Cada aspecto así definido puede ser combinado con cualquier otro aspecto o aspectos a menos que claramente se indique lo contrario. En particular, cualquier característica distintiva indicada como preferente o ventajosa puede ser combinada con cualquier otra característica o características distintivas indicadas como preferentes o ventajosas. La descripción se ofrece solo a modo de ejemplo y no limita la invención. Los números de referencia se refieren a las figuras adjuntas a la presente memoria.

### Breve descripción de los dibujos

35

La Figura 1 representa un diagrama simplificado de un sistema de suministro de catalizador de acuerdo con una forma de realización de la presente invención.

40 La Figura 2 representa un diagrama simplificado de un sistema de suministro de catalizador de acuerdo con otra forma de realización de la presente invención.

La Figura 3 representa un diagrama simplificado del núcleo esférico de una válvula de bola con receptáculo para su uso en una forma de realización de la presente invención.

La Figura 4 representa una vista desde arriba a lo largo de A del núcleo esférico de la Figura 3.

La Figura 5 representa un diagrama específico de un núcleo esférico de una válvula de bola con receptáculo para su uso en una forma de realización de la presente invención.

La Figura 6 representa una vista desde arriba reducida a lo largo de F del núcleo esférico de la Figura 5.

La Figura 7 representa un diagrama simplificado de un núcleo esférico de una válvula de bola con receptáculo para su uso en una forma de realización de la presente invención.

### Descripción detallada

5

10

20

30

35

40

45

50

55

La presente invención proporciona un procedimiento de suministro de material granulado, en particular un polvo catalizador y / o un polímero a un reactor de polimerización de fase de lodos o gaseosa que utiliza una válvula de bola con receptáculo en el que el catalizador y / o el sistema de suministro de prepolímero está bajo presión, llevándose a cabo el suministro de dicho catalizador y / o de dicho prepolímero por medio de una válvula de bola con receptáculo que comprende al menos un receptáculo que tiene un volumen que oscila aproximadamente 1 cm³ y aproximadamente 100 cm³. En una forma de realización, dicha presión oscila entre aproximadamente 5 y aproximadamente 80 barias, de modo preferente entre aproximadamente 15 y aproximadamente 50 barias. Dicha válvula de bola con receptáculo comprende al menos un receptáculo que tiene un volumen que oscila entre aproximadamente 1 y aproximadamente 100 cm³, de modo preferente entre aproximadamente 10 y aproximadamente 100 cm³, por ejemplo entre aproximadamente 10, 20, 30, 40, 50 y aproximadamente 100 cm³. El pequeño tamaño del receptáculo permite una dosificación casi continua del catalizador y / o del prepolímero. En una forma de realización dicha válvula de bola con receptáculo comprende un miembro elástico operativamente fijado en de fondo de dicho al menos un receptáculo.

- 15 La presente invención proporciona, así mismo, un proceso de polimerización de alfaolefinas que comprende
  - la provisión de un reactor de polimerización configurado para la polimeriacion de alfaolefinas,
  - la provisión de un primer conducto con una entrada del catalizador y / o del copolimérico configurada para el transporte de un catalizador y / o prepolímero, estando el conducto operativamente conectado a una válvula de bola con receptáculo configurada para la medición de dicho catalizador y / o prepolímero, estando dicha válvula de bola con receptáculo operativamente conectada a dicho segundo conducto configurado para transportar dicho catalizador y / o prepolímero hasta una zona de polimerización, estando el segundo conducto operativamente conectado al reactor de polimerización,
  - la introducción de un monómero dentro de dicho reactor,
- la introducción de un catalizador y / o prepolímero en el primer conducto a través de la entrada del catalizador, medición del catalizador y / o prepolímero a través de la válvula de bola con receptáculo y el paso del catalizador y / o prepolímero a través del segundo conducto hacia el reactor de polimerización, y la polimerización de dicho monómero en presencia de dicho catalizador y / o prepolímero, en el que dicho conducto, dicha válvula de bola con receptáculo y dicho segundo conducto están bajo presión.
  - En una forma de realización preferente, la invención proporciona, así mismo, un alimentador del catalizador para su uso en combinación con un catalizador. El alimentador del catalizador comprende una vasija del catalizador (también designada como tanque de impulsión) para contener un catalizador de polimerización, estando la vasija del catalizador operativamente conectada a un primer conducto de inyección del catalizador para suministrar el catalizador de polimerización a la zona de reacción, estando el conducto de inyección del catalizador operativamente conectado a una válvula de bola con receptáculo, estando dicha válvula de bola con receptáculo operativamente conectada a un segundo conducto de inyección operativamente conectado a un reactor de polimerización, en el que dicha vasija del catalizador, dicho primer conducto de inyección, dicha válvula de bola con receptáculo y dicho segundo conducto de inyección están bajo presión. En una forma de realización, dicho segundo conducto de inyección del catalizador puede ser dispuesto dentro de un tubo de soporte que sobresalga a través de la pared del reactor de polimerización penetrando en la zona de reacción. El proceso puede, así mismo, incluir la introducción de al menos un flujo de catalizador corriente abajo de la válvula de bola con receptáculo.

Tal y como se utiliza en la presente memoria el término "conducto" se refiere a cualquier conducción, tubería, tubo, etc. configurados para pasar un catalizador y / o un prepolímero a través de aquellos.

La presente invención es de particular utilidad para el suministro de un catalizador a un reactor de polimerización, utilizando una válvula de bola con receptáculo haciendo posible distribuir cantidades determinadas de manera fiable de una sustancia granular, como por ejemplo un catalizador o un prepolímero granular o en polvo. El proceso de polimerización puede llevarse a cabo dentro de cualquier tipo del sistema de polimerización incluyendo, pero no limitado a, una solución, un proceso en fase gaseosa o de lodos, o combinaciones de éstos.

El proceso es de particular utilidad para la introducción de un catalizador en un reactor de polimerización de alfaolefinas en el que la polimerización se lleva a cabo sometida a una elevada presión y, más concretamente, en un reactor de polimerización de alfaolefinas en fase gaseosa, como por ejemplo en un reactor de lecho fluidizado en fase gaseosa o en un reactor agitado en fase gaseosa. De modo preferente, dicho reactor es accionado, por ejemplo, bajo condiciones de lecho fluidizado.

Típicamente, en una polimerización en fase gaseosa, se emplea un ciclo continuo en el que una parte del ciclo de un sistema de reactor, un flujo de gases de funcionamiento cíclico conocido también como flujo de reciclaje o medio de fluidización, es calentado en el reactor mediante el calor de la polimerización. Este calor es retirado de la composición de reciclaje en otra parte del ciclo mediante un sistema de refrigeración externo al reactor. El flujo gaseoso que contiene uno o más monómeros puede ser continuamente sometido a un ciclo de operaciones a través

de un lecho fluidizado en presencia de un catalizador bajo condiciones reactivas. El flujo gaseoso es retirado del lecho fluidizado y reciclado de nuevo dentro del reactor. De manera simultánea, el producto de polímero es retirado del reactor y un nuevo monómero es añadido para sustituir al monómero polimerizado. Como alternativa, pueden, así mismo, ser utilizados otros tipos de procesos de polimerización en fase gaseosa.

Como material granulado, se prevé la incorporación de cualquier polvo catalizador capaz de polimerizar poleolefinas en un reactor de polimerización. Por ejemplo, pueden ser utilizados unos sistemas de catalizadores de metaloceno, o de catalizadores Ziegler-Natta. Catalizadores de utilidad se describen con detalle en la Patente estadounidense No. 6,368,999, descripciones de catalizadores que se incorporan en la presente memoria por referencia. El catalizador puede consistir en un sólido granulado (como por ejemplo un polvo) o en formas de un polvo de prepolímero. El término "prepolímero" se refiere a un sólido obtenido mediante la polimerización en forma de partículas de un sistema catalitico en una etapa de polimerización previa, de tal manera que el catalizador permanezca activo. El prepolímero puede a continuación ser utilizado como catalizador en un proceso de polimerización.

De modo preferente, el catalizador puede consistir en un polvo fluyente. El polvo fluyente puede ser conducido / transferido a través del segundo conducto mediante un fluido inerte. En una forma de realización, la válvula de bola con receptáculo para su uso en la presente invención está operativamente conectada a un tubo de alimentación configurado para transportar un fluido inerte (por ejemplo un gas inerte, como por ejemplo nitrógeno).

De modo preferente, dicho catalizador es un sistema de catalizador de metaloceno. Cuando se utiliza un catalizador de metaloceno, el procedimiento puede incluir la combinación de un vehículo, como por ejemplo un fluido inerte, con el catalizador de metaloceno antes de la introducción del catalizador de metaloceno en el reactor de polimerización para transportar el catalizador de metaloceno a través del segundo conducto.

20

25

30

35

40

45

El conducto para la transferencia de dicho catalizador desde la vasija de almacenamiento hasta el catalizador está provisto de una válvula de bola con receptáculo. De acuerdo con la presente invención, el sistema de suministro de catalizador está bajo presión. De modo preferente, dicho sistema bajo presión oscila entre aproximadamente 5 y aproximadamente 80 barias, de modo preferente, entre aproximadamente 15 y aproximadamente 50 barias, de modo más preferente entre aproximadamente 10 y aproximadamente 40 barias, de modo más preferente entre aproximadamente 25 barias, por ejemplo, aproximadamente 20 barias.

La Figura 1 representa de manera esquemática un sistema de suministro de catalizador de acuerdo con una forma de realización de la presente invención. El catalizador puede ser descargado en un tanque de compensación 10 no mostrado (por ejemplo utilizando un sistema de transporte neumático con nitrógeno ...). El tanque de compensación recibe el catalizador desde el recipiente, sometido a una presión baja. Este tanque 10 puede operar en dos niveles de presión: próxima a la atmosférica cuando se descarga el recipiente del catalizador y por encima de la presión del reactor para la transferencia del catalizador hasta el tanque de impulsión 12 bajo una presión alta. Se muestra una conducción de alimentación 11 del catalizador. El sistema puede comprender más de una conducción de alimentación del catalizador.

El catalizador es descargado a través de dicha conducción de alimentación 11 del catalizador dentro de un tanque de impulsión 12, bajo alta presión. El tanque de impulsión 12 recibe el catalizador desde el tanque de compensación del catalizador, y puede almacenar suficiente catalizador durante varias horas de funcionamiento. De modo preferente, el tanque de impulsión 12 funciona a una presión constante, la cual puede fijarse en unas pocas barias por encima de la presión del reactor o más alta. El catalizador puede entonces ser descargado desde el tanque de impulsión 12 a través de un primer conducto 13 operativamente conectado a una válvula de bola rotatoria 14 con receptáculo. Dicha válvula rotatoria 14 con receptáculo está acoplada con un motor (no mostrado) apropiado para funcionar a una velocidad variable. En una forma de realización, dicha válvula de bola rotatoria 14 con receptáculo está operativamente conectada a n fluido inerte o a una conducción de alimentación 15 de monómero. La válvula de bola rotatoria 14 está operativamente conectada a un segundo conducto 16 operativamente conectado a la zona de polimerización 17. Aunque no se muestran, otras diversas conducciones pueden ser conectadas al segundo conducto 16 para el suministro de monómeros o diluyente a la zona de polimerización 17. Aunque no se muestra, en una forma de realización, dicho segundo conducto 16 puede estar provisto de una válvula de apertura rápida con descarga a plena sección situada cerca del reactor.

En una forma de realización, no mostrada, un tanque de amortiguación del catalizador puede estar operativamente conectado al tanque de impulsión 12 del catalizador y / o al tanque de compensación. El tanque de vaciado del catalizador puede recibir el catalizador desechado desde el tanque de compensación y desde el tanque de impulsión, y almacenarlos como lodos en aceite, por ejemplo.

La presente invención comprende, asi mismo, una unidad de producción de poleolefinas que comprende:

- un medio para alimentar un monómero, un comonómero, y, de manera opcional, un diluyente a al menos un reactor de polimerización;
  - un medio para alimentar un catalizador de polimerización a dicho al menos un reactor de polimerización; un sistema de reactor que comprende al menos un reactor de polimerización;

- uno o más sistemas de recuperación del monómero y / o del diluyente configurados para recuperar el monómero no reaccionado y / o el diluyente descargados desde el reactor de polimerización; y
- un sistema de tratamiento de las poleolefinas configurado para tratar partículas de poleolefina producidas en dicho reactor de polimerización:
- en la que dicho medio para alimentar un catalizador de polímero comprende un primer conducto que tiene una entrada del catalizador, estando el primer conducto operativamente conectado una válvula de bola con receptáculo estando dicha válvula de bola con receptáculo operativamente conectada a un segundo conducto, estando dicho segundo conducto operativamente conectado a dicho reactor de polimerización, y en el que dicha válvula de bola con receptáculo tiene al menos un receptáculo con un volumen que oscila entre aproximadamente 1 y aproximadamente 100 cm<sup>3</sup>.

En una segunda forma de realización, la invención proporciona un procedimiento mejorado para suministrar material granulado a un reactor para su uso en la polimerización de poleolefinas que comprende las etapas de:

(a) la provisión de un primer conjunto con una entrada de material granulado, estando el primer conducto operativamente conectado a una válvula de bola con receptáculo que comprende al menos un receptáculo, estando dicha válvula de bola con receptáculo conectada a una cámara intermedia de una válvula de cierre, estando dicha cámara intermedia operativamente conectada a un segundo conducto operativamente conectado a un reactor de polimerización.

15

20

30

35

40

45

- (b) la introducción de un material granulado en un primer conducto a través de dicha entrada, la medición del material granulado a través de la válvula de bola con receptáculo y la introducción de dicho material granulado a través de dicha válvula de cierre en la cámara intermedia, bajo una presión reducida (de modo preferente alrededor de aproximadamente 100 Kpa),
- (c) el cierre de dicha válvula de cierre y la presurización de la cámara intermedia antes de la introducción de dicho material granulado en el segundo conducto y en el reactor de polimerización. En una forma de realización, dicha presurización oscila entre 5 y 80 barias.
- Tal y como se utiliza en la presente memoria, el término "presión reducida" se refiere a una presión cercana a la presión atmosférica y por oposición a la alta presión utilizada durante el proceso de polimerización. De modo preferente, la válvula de bola con receptáculo es accionada a una presión cercana a la atmosférica, esto es, alrededor de 1 atm (aproximadamente 100.000 Pa), por ejemplo de aproximadamente 1 a 2 barias.
  - La presente invención, en esta forma de realización, presenta, así mismo, la ventaja de proporcionar un sistema de suministro que permite la dosificación y medición precisas del material granulado preservando al tiempo la vida útil de la válvula de bola con receptáculo, dado que la válvula de bola con receptáculo, en esta forma de realización está funcionando sometida a una presión baja. En esta forma de realización, la válvula de bola con receptáculo para su uso con la presente invención no está sometida a una diferencia de presión, dado que está protegida de la presión del sistema de polimerización mediante la válvula de cierre que hay en la cámara intermedia de la válvula de bola con receptáculo. Al menos una conducción de alimentación para el fluido de monómero puede estar operativamente conectada al segundo conducto configurada para transferir dicho material granulado desde la cámara intermedia hasta el reactor de polimerización. La válvula de bola con receptáculo puede, así mismo, estar operativamente conectada con al menos una conducción de alimentación para un fluido inerte. El primer conducto está, de modo preferente, operativamente conectado a un tanque de impulsión para el suministro del catalizador, estando dicho tanque de impulsión sometido a una presión baja, como por ejemplo la presión atmosférica.

En esta forma de realización, el conducto para transferir dicho catalizador desde la vasija de almacenamiento hasta el reactor está provisto de una válvula de bola con receptáculo operativamente conectada a una cámara intermedia a través de una válvula de cierre. En esta forma de realización la válvula de cierre protege la válvula de bola con receptáculo de la presión accionada durante el proceso de polimerización. De forma preferente, dicho proceso de polimerización se lleva a cabo bajo una presión que oscila entre aproximadamente 5 y aproximadamente 80 barias, de modo preferente, entre aproximadamente 15 y aproximadamente 50 barias, de modo más preferente entre aproximadamente 10 y aproximadamente 40 barias, de modo más preferente, entre aproximadamente 15 y aproximadamente 25 barias, por ejemplo aproximadamente 20 barias.

La Figura 2 representa de manera esquemática un sistema de suministro del catalizador de acuerdo con esta segunda forma de realización de la presente invención. El catalizador puede ser descargado en un tanque de compensación 100 no mostrado (por ejemplo utilizando un sistema de transporte neumático que utilice nitrógeno) ... El tanque de compensación recibe el catalizador desde el recipiente, sometido a una presión baja. Este tanque de compensación actúa a una presión casi atmosférica al descargar el recipiente del catalizador, y el catalizador puede entonces ser transferido a una presión casi atmosférica hasta el tanque de impulsión 120, el cual, así mismo, está sometido a una presión casi atmosférica. Se muestra una conducción de alimentación 110 del catalizador. El sistema puede comprender más de una conducción de alimentación del catalizador.

El catalizador es descargado a través de dicha conducción de alimentación 110 del catalizador dentro del tanque de impulsión 120, bajo presión atmosférica. El tanque de impulsión 120 recibe el catalizador desde el tanque de compensación del catalizador, y puede almacenar suficiente catalizador durante varias horas de funcionamiento.

El catalizador puede entonces ser descargado desde el tanque de impulsión 120 a través de un primer conducto 130 operativamente conectado a una válvula de bola rotatoria 140 con receptáculo. Dicha válvula rotatoria 140 está acoplada con un motor (no mostrado) apropiado para funcionar a una velocidad variable. En una forma de realización, dicha válvula de bola rotatoria 140 con receptáculo está operativamente conectada a un fluido inerte o a una conducción de alimentación 180 de monómero. La válvula de bola rotatoria 140 está operativamente conectada a una válvula de cierre 150 operativamente conectada a una cámara intermedia 160. Dicha válvula de cierre 150 está dispuesta sobre la parte superior de dicha cámara intermedia 150, aislando de forma hermética de esta manera dicha cámara intermedia 160 respecto del sistema de suministro del catalizador (la válvula de bola rotatoria con receptáculo y el tanque de impulsión) cuando está cerrado. Esta cámara intermedia 160 puede funcionar en dos niveles de presión casi atmosférica al descargar el catalizador desde la válvula de bola rotatoria 140 con receptáculo y por encima de la presión del reactor, una vez que la válvula de cierre 150 se ha cerrado, para la transferencia del catalizador hasta la zona de polimerización 190 sometida a una alta presión. En una forma de realización dicha cámara 160 está operativamente conectada a un fluido inerte o a una conducción de alimentación 170 de monómero. Un segundo conducto conecta la parte interior de la cámara intermedia con la zona de polimerización 190 (reactor). Aunque no se muestra, en una forma de realización, dicho conducto puede estar provisto de una válvula de apertura rápida con descarga a plena sección situada cerca del reactor. Aunque no se muestra otras conducciones pueden estar operativamente conectadas a dicho conducto para suministrar monómero o diluyente a la zona de polimerización 190.

En una forma de realización, no mostrada, un tanque de vaciado del catalizador puede estar operativamente conectado a un tanque de conducción 120 del catalizador y / o a un tanque de compensación. El tanque de vaciado del catalizador puede recibir el catalizador desechado desde el tanque de compensación y desde el tanque de impulsión, y los almacena en un lodo en aceite, por ejemplo. En una forma de realización, dicha válvula de bola con receptáculo y dicha válvula de cierre están operativamente conectadas a través de un conducto con una cámara intermedia mediante una válvula de cierre. La válvula de bola con receptáculo es accionada a una presión casi atmosférica (también designada como presión reducida, esto es a aproximadamente 1 atm). Dicha válvula de bola con receptáculo comprende al menos un receptáculo. En una forma de realización, dicho al menos un receptáculo presenta un volumen que oscila entre aproximadamente 1 y aproximadamente 100 cm³, de modo preferente entre aproximadamente 10 y aproximadamente 100 cm³ por ejemplo, entre aproximadamente, 20, 30, 40, 50, y aproximadamente 100 cm³. El pequeño tamaño del receptáculo permite una dosificación casi continua del catalizador y / o del prepolímero. En una forma de realización, dicha válvula de bola con receptáculo comprende un miembro elástico operativamente fijado al fondo de dicho al menos un receptáculo.

La presente invención proporciona, así mismo, un procedimiento para suministrar un catalizador y / o un prepolímero a un reactor de polimerización de fase gaseosa o de lodos, utilizando una válvula de bola con receptáculo operativamente conectada a una válvula intermedia provista de una válvula de cierre que aísla dicha cámara de dicha válvula de bola con receptáculo, cuando dicha válvula de cierre está cerrada.

La presente invención proporciona, así mismo, un proceso de polimerización de poliolefinas, que comprende:

- 40 la provisión de un reactor de polimerización configurado para la polimerización de poliolefinas,
  - la provisión de un primer conducto con una entrada del catalizador y / o del prepolímero configurado para el transporte de un catalizador y / o del prepolímero, estando el conducto operativamente conectado a una válvula de bola con receptáculo configurada para la medición de dicho catalizador y / o prepolímero, estando dicha válvula de bola con receptáculo operativamente conectada a una cámara intermedia a través de una válvula de cierre, estando dicha cámara intermedia operativamente conectada a un segundo conducto configurado para transportar dicho catalizador y / o prepolímero hasta una zona de polimerización, estando dicho segundo conducto operativamente conectado al reactor de polimerización.
  - la introducción de un monómero dentro de dicho reactor,

5

10

15

20

25

30

45

50

55

- la introducción de un catalizador y / o de un polímero en el primer conducto a través de la entrada del catalizador, la medición del catalizador y / o del prepolímero a través de la válvula de bola con receptáculo y la introducción de dicho catalizador y / o prepolímero a través de dicha válvula de cierre hasta la cámara intermedia, bajo una presión reducida.
  - el cierre de dicha válvula de cierre y la presurización de la cámara intermedia antes de introducir dicho material granulado dentro del segundo conducto y hasta el reactor de polimerización presurizado, y la polimerización de dicho monómero en presencia de dicho catalizador y / o prepolímero.

La invención proporciona, así mismo, un alimentador del catalizador para su uso en combinación con un reactor, comprendiendo el alimentador del catalizador una vasija del catalizador (también designada como tanque de impresión) para contener un catalizador de polimerización, estando la vasija del catalizador operativamente

conectada a un primer conducto de inyección del catalizador para suministrar el catalizador de polimerización a la zona de reactor, estando dicho conducto de inyección operativamente conectado a una válvula de bola con receptáculo, estando dicha válvula de bola con receptáculo operativamente conectada a una cámara intermedia a través de una válvula de cierre, estando dicha cámara intermedia operativamente conectada en su base inferior a un segundo conducto de inyección operativamente conectado con un reactor de polimerización. En una forma de realización, la cámara intermedia se compone de un recipiente cilíndrico vertical que presenta una porción inferior de forma cónica o en forma de cono truncado. La capacidad de esta cámara intermedia es de al menos 1,1 veces, de modo preferente de al menos 1,5 veces el volumen del polvo suministrado periódicamente por el dispositivo de medición. Sin embargo, la capacidad de la cámara intermedia puede ser considerablemente mayor.

- 10 La presente invención proporciona, así mismo, una unidad de producción de poliolefinas, que comprende:
  - un medio para alimentar un monómero, un comonómero y, de manera opcional, un diluyente a al menos un reactor de polimerización,
  - un medio para alimentar un catalizador de polimerización a dicho al menos un reactor de polimerización;
  - un sistema de reactor que comprende al menos un reactor de polimerización,

30

35

40

45

50

- en la que dicho medio para alimentar un catalizador de polímero comprende un primer conducto que presenta una entrada del catalizador, estando el primer conducto operativamente conectado a una válvula de bola con receptáculo, estando dicha válvula de bola con receptáculo operativamente conectada a una cámara intermedia a través de una válvula de cierre, estando dicha cámara intermedia operativamente conectada a un segundo conducto, estando dicho segundo conducto operativamente conectado a dicho reactor de polimerizacion.
- La válvula de bola con receptáculo de uso en la invención permite la medición precisa del catalizador y posibilita la alimentación de un caudal controlado del catalizador hasta el reactor. La válvula de bola con receptáculo posibilita la transferencia de un volumen predeterminado de catalizador hasta el reactor. El catalizador descargado por la válvula es conducido hasta la vasija del reactor mediante un flujo de gas. En una forma de realización dicho flujo de gas es un flujo de fluido inerte. En otra forma de realización, dicho flujo de gas es un flujo de fluido de monómero. En otra forma de realización, dicho flujo de gas es un flujo de fluido de monómero.

La válvula de bola con receptáculo de uso en la invención posibilita la dispensación de cantidades determinadas de manera fiable de un polvo de catalizador hasta un reactor de polimerización y, de modo más preferente, hasta el interior de un reactor de polimerización de fase gaseosa, accionado, por ejemplo, bajo condiciones de lecho fluidizado. La invención emplea una válvula de bola con receptáculo, la cual distribuye de manera fiable, sin riesgo de bloqueo, una cantidad determinada de polvo catalizador, por ejemplo entre aproximadamente 1 y aproximadamente 100 cm³ dentro del reactor de polimerización. De modo preferente, dicha válvula de bola con receptáculo se utiliza con un catalizador fluyente.

Con referencia a la Figura 3, en ella se representa de manera esquemática el núcleo esférico de una válvula de bola con receptáculo, para su uso en cualquier forma de realización de la invención. La válvula de bola con receptáculo para su uso en la invención se describe en las líneas siguientes para el suministro del catalizador, pero se entiende que dicha válvula de bola con receptáculo puede ser utilizada para el suministro de cualquier material granulado. La válvula de bola con receptáculo de acuerdo con una forma de realización de la invención comprende un núcleo sustancialmente esférico 1 que puede ser rotado sobre un eje horizontal 2 y alojado dentro de una envuelta fija (no mostrada), teniendo el núcleo esférico 1 al menos una cavidad 3 para la recepción del catalizador definida por unas superficies laterales e inferiores situadas dentro del núcleo esférico 1 y una abertura circular 4 situada en la superficie del núcleo 1. La parte superior de la envuelta presenta un orificio de entrada de alimentación, y la parte superior de la envuelta presenta un orificio de salida para la descarga del catalizador. La Figura 4 representa la vista desde arriba a lo largo de A del núcleo esférico de la Figura 3.

En una forma de realización, dicho núcleo esférico está hecho de metal, proporcionando con ello robustez al sistema.

La válvula de bola con receptáculo puede comprender una o más cavidades (también designadas como receptáculos) dependiendo del tamaño del núcleo esférico de la válvula y del volumen de las cavidades. El número de cavidades depende, así mismo, de manera en la que la válvula de bola con receptáculo opera, como se describirá posteriormente. Si el núcleo esférico comprende más de una cavidad, las cavidades deben estar separadas entre sí, de tal manera que en cualquier momento, durante la rotación del núcleo el orificio de entrada y el orifico de salida de la envuelta puedan estar situados cada uno solo en comunicación con una única cavidad. En este caso, es preferente que en el momento en que una cavidad esté situada en posición con el orificio de entrada, otra cavidad esté en comunicación con el orificio de salida.

Los orificios de entrada y salida del catalizador están, de modo preferente, situados en la parte superior y en la parte inferior, respectivamente, de la envuelta. De modo preferente, están en relación diametralmente opuesta respecto del centro del núcleo esférico y dispuestos sobre un eje geométrico circular y perpendicular al eje geométrico de rotación del núcleo esférico, para que el llenado y vaciado de la cavidad se proporcionen mediante la fuerza de la

gravedad servida sobre el catalizador fluyente. Unos orificios de entrada y salida existentes en la envuelta tienen, de modo preferente, forma circular de igual diámetro.

El diámetro de la cavidad es inferior a o, de modo preferente, igual al diámetro del orificio de salida de la envuelta. En una forma de realización, dicha cavidad tiene un volumen que oscila entre aproximadamente 1 y aproximadamente 100 cm<sup>3</sup>, de modo preferente entre aproximadamente 20 y aproximadamente 20 y aproximadamente 20 y aproximadamente 100 cm<sup>3</sup>.

La forma de la cavidad puede ser cónica, cilíndrica, esférica, o con forma de cono truncado. En una forma de realización preferente, dicha forma es esférica. En otra forma de realización, dicha forma es un cono truncado.

En una forma de realización, ilustrada en la Figura 5 dicho núcleo esférico 1 está provisto de una cavidad esférica 3 provista un miembro elástico 5 (por ejemplo un resorte) fijado en el fondo de dicha cavidad 3. En una forma de realización dicho resorte es helicoidal y está fijado a un medio de retención 6 (como por ejemplo un émbolo) alojado en el fondo 7 de dicha cavidad 3. En una forma de realización, dicho medio de retención está fijado al fondo 7 de dicha cavidad 3 por medio de fijación 8, como por ejemplo un tornillo. La Figura 6 representa una vista desde arriba reducida a lo largo del eje geométrico del núcleo esférico 1 de la Figura 5.

Dicho resorte está destinado a facilitar el vaciado del catalizador para que salga por la válvula de bola con receptáculo restaurando de esta manera la energía de compresión debido a la alta presión a la cual el contenido de la cavidad está sujeta. La Figura 7 representa otra forma de realización en la que el núcleo esférico 1 está provisto de una cavidad 3 con forma de cono truncado. Dicha cavidad 3 está provista de un miembro elástico 5 (por ejemplo un resorte) fijado en el cono de dicha cavidad 3, mediante un medio de retención 6 fijado al fondo 7 de dicha cavidad 3 por un medio de fijación 8.

Cuando la abertura de la cavidad está orientada hacia arriba y situada en comunicación con el orificio de alimentación, el resorte helicoidal, cuya parte superior está por debajo de la abertura, es comprimido bajo el efecto de su propio peso, el peso del polvo del catalizador que penetra en el receptáculo. Cuando la abertura del receptáculo a continuación se orienta hacia abajo se sitúa en comunicación con el orificio de salida, el resorte helicoidal se retrotrae y provoca una fuerza de cizalla que rompe la fuerza de la fuerza de adherencia entre la pared del receptáculo y el polvo del catalizador, lo que facilita la descarga de este último fuera del receptáculo.

La presente invención proporciona, así mismo, un procedimiento de producción de poliolefinas, que comprende las etapas de: la introducción en un reactor de uno o más reactivos olefínicos y, de manera opcional unos diluyentes, la introducción en dicho reactor de uno o más catalizadores mientras se hacen circular dichos reactivos, los catalizadores y los diluyentes, la polimerización de uno o más reactivos olefínicos para producir un polímero, y la recuperación de las partículas de polímero olefínicas producidas, en el que dicho catalizador es suministrado de acuerdo con un procedimiento de suministro granulado de acuerdo con la invención. De modo preferente, dicho proceso de producción de poliolefinas es un proceso de producción de poliolefinas de fase gaseosa. De modo preferente, e catalizador es un sistema de catalizador de metalofeno fluyente. En una forma de realización, el catalizador es introducido en el reactor por medio de un fluido en movimiento. En una forma de realización, dicho fluido en movimiento es un fluido en movimiento de gas inerte y /o de un monómero.

Con la presente invención, no es necesario utilizar una proporción elevada de fluido inerte. De acuerdo con el procedimiento de la presente invención, la proporción de fluido inerte oscila, de modo preferente, entre aproximadamente un 5% y aproximadamente un 55% por volumen, particularmente, de modo preferente, entre aproximadamente un 5 y aproximadamente un 30% por volumen en base al volumen total del gas de reacción. En una forma de realización, el catalizador es empujado hasta el interior del reactor utilizando un flujo de monómero, como por ejemplo etileno en lugar de un flujo de fluido inerte.

El actual procedimiento permite la medición precisa del catalizador o del prepolímero. La medición es así mismo volumétrica, dado que la válvula está montada para que funcione lentamente.

Los sistemas y procedimientos de acuerdo con la invención tienen la ventaja de que la limpieza del sistema de suministro del catalizador se produzca con menor frecuencia. A la vista de un diseño del sistema y de la válvula de bola con receptáculo, la cual permite el suministro de una pequeña cantidad de catalizador, el sistema de suministro solo necesita ser limpiado por ejemplo, una vez por semana, de modo preferente, una vez cada dos semanas.

50

5

25

30

35

40

#### REIVINDICACIONES

- 1. Procedimiento de suministro de un material granulado a un reactor para su uso en la polimerización de alfaolefinas que comprende las etapas de:
- la provisión de un primer conducto que presenta una entrada de material granulado, estando el conducto operativamente conectado a una válvula de bola con receptáculo que comprende al menos un receptáculo, estando dicha válvula de bola con receptáculo operativamente conectada a un segundo conducto, estando dicho segundo conducto operativamente conectado a un reactor de polimerizacion,
  - la introducción de un material granulado en el primer conducto a través de dicha entrada, la medición del material granulado a través de la válvula de bola con receptáculo y el paso de dicho material a través del segundo conducto hasta el reactor de polimerización.
  - en el que dicho primer conducto, dicha válvula de bola con receptáculo y dicho segundo conducto están bajo presión y dicho al menos un receptáculo tiene un volumen que oscila entre aproximadamente 1 y aproximadamente 100 cm<sup>3</sup>.
  - 2.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho reactor de polimerización es un reactor de polimerización de fase gaseosa.
- 15 3.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho reactor de polimerización es un reactor de polimerización de lodos.
  - 4.- Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 o 3, en el que al menos un conducto de alimentación para el fluido de monómero está operativamente conectado a dicho segundo conducto.
- 5.- Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que dicha válvula de bola con receptáculo está operativamente conectada a al menos un conducto de alimentación para un gas inerte.
  - 6.- Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que dicho material granulado es un catalizador fluyente, sólido, apropiado para la polimerización de alfaolefinas.
  - 7.- Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que dicho material granulado es un polvo de prepolímero apropiado para la polimerización de alfaolefinas.
- 25 8.- Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que dicha válvula de bola con receptáculo comprende un miembro elástico operativamente fijado en el fondo de dicho al menos un receptáculo.
  - 9.- Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que dicha presión oscila entre aproximadamente 5 y aproximadamente 80 barias, de modo preferente, entre aproximadamente 15 y aproximadamente 50 barias.
- 30 10.- Procedimiento de producción de poliolefinas, que comprende las etapas de:

10

- la introducción en un reactor de uno o más reactivos olefínicos y, de manera opcional, de diluyentes,
- la introducción en dicho reactor de uno o más catalizadores y , mientras dichos reactivos, catalizadores y diluyentes circulan.
- la polimerización de uno o más reactivos olefínicos para producir un polímero, y
- la recuperación de las partículas de polímero olefínicas producidas, en el que dicho catalizador es suministrado de acuerdo con un procedimiento tal y como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.
  - 11.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, en el que la polimerización es una polimerización de fase gaseosa.
- 12.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 10 u 11, en el que dicho catalizador comprende un sistema de catalizador de metaloceno.
  - 13.- Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, en el que dicho catalizador es producido en el reactor por medio de un flujo de fluido.
  - 14.- Unidad de producción de poleolefinas, que comprende:
- un medio para alimentar un monómero, un comonómero y, de manera opcional, un diluyente a al menos un reactor de polimerización,
  - un medio para alimentar un catalizador de polimerización a dicho al menos un reactor de polimerización;

# ES 2 360 656 T3

un sistema de reactor que comprende al menos un reactor de polimerización,

uno o más sistemas de recuperación del monómero y / o del diluyente configurados para recuperar el monómero y / o el diluyente no reaccionado descargado desde el reactor de polimerización; y

- un sistema de procesamiento de poliolefinas configurado para procesar partículas de poliolefinas producidas en dicho reactor de polimerización,
  - en el que dicho medio para alimentar un catalizador de polímero comprende un primer conducto que presenta una entrada del catalizador, estando el primer conducto operativamente conectado a una válvula de bola con receptáculo, estando dicha válvula de bola con receptáculo operativamente conectada a un segundo conducto, estando dicho segundo conducto operativamente conectado a dicha reactor de polimerización, y en el que dicha válvula de bola con receptáculo tiene al menos un receptáculo con un volumen que oscila entre aproximadamente 1 y aproximadamente 100 cm<sup>3</sup>.

15

10

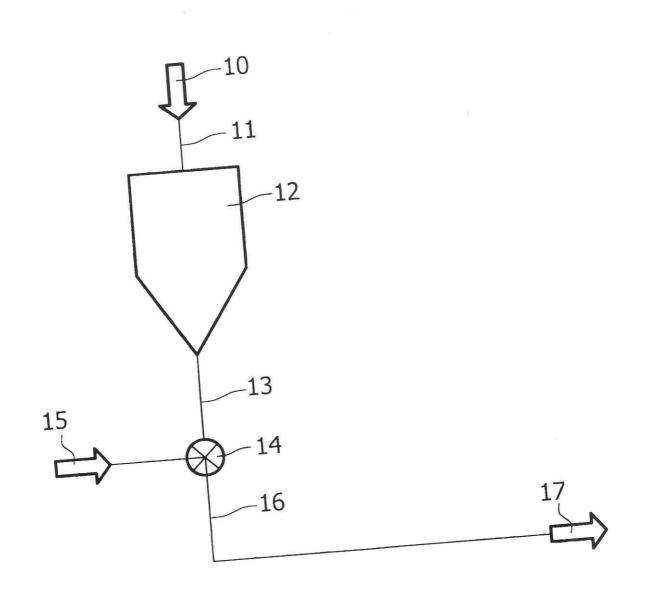


FIG. 1

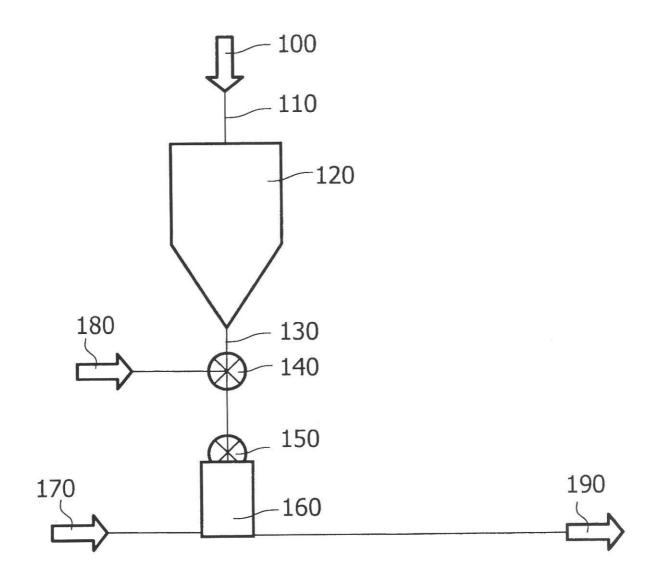


FIG.2

