

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 373 579**

51 Int. Cl.:

B01J 8/00 (2006.01)

B01J 8/20 (2006.01)

B01J 19/18 (2006.01)

B01J 19/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07726655 .9**

96 Fecha de presentación: **06.03.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **1991349**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **19.11.2008**

54 Título: **PROCEDIMIENTO Y SISTEMA PARA DETERMINAR UNA ACTIVIDAD CATALÍTICA.**

30 Prioridad:
07.03.2006 EP 06110767

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
06.02.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
06.02.2012

73 Titular/es:
**Total Petrochemicals Research Feluy
Zone Industrielle C
7181 Seneffe (Feluy), BE**

72 Inventor/es:
**SIRAUX, Daniel y
BRUSSELLE, Alain**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 373 579 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 y sistema para determinar una actividad catalítica

Campo de la invención

5 La presente invención versa acerca de un procedimiento para determinar la actividad de un catalizador en un proceso de polimerización, comprendiendo dicho proceso de polimerización las etapas de alimentar un catalizador y un diluyente dentro de un recipiente de almacenamiento, para formar un catalizador asentado concentrado, alimentar dicho catalizador asentado concentrado dentro de un recipiente de mezcla equipado con un medio de mezcla y alimentar un diluyente de hidrocarburo dentro de dicho recipiente de mezcla, para formar una suspensión espesa catalizadora diluida, alimentar dicha suspensión espesa catalizadora diluida dentro de un reactor de polimerización por medio de una bomba volumétrica, y alimentar al menos un monómero dentro de dicho reactor de polimerización para formar un polímero.

15 La presente invención también versa acerca de un sistema para determinar la actividad de un catalizador en un proceso de polimerización que comprende al menos un recipiente de almacenamiento dotado de una entrada para el catalizador, una entrada para el diluyente y una salida para una suspensión espesa catalizadora concentrada, un medio para transferir dicha suspensión espesa catalizadora concentrada desde el recipiente de almacenamiento hasta un recipiente de mezcla, equipado al menos un recipiente de mezcla con un medio de mezcla, una entrada para la suspensión espesa catalizadora concentrada, una entrada para la suspensión espesa catalizadora concentrada, una entrada para el diluyente y una salida para la suspensión espesa catalizadora diluida en un reactor de polimerización, estando equipado dicho medio con una bomba volumétrica, comprendiendo un reactor de polimerización una entrada para la suspensión espesa catalizadora diluida, una entrada para el monómero y una salida para el polímero, y un medio para medir la cantidad de polímero formado.

Antecedentes y objetos de la invención

25 El polietileno (PE) se sintetiza mediante la polimerización de monómero de etileno ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$) y opcionalmente un comonómero de 1-olefina de grado mayor tal como 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno o 1-deceno. Debido a que el PE es barato, seguro, estable en la mayoría de entornos y es sencillo de procesar, los polímeros de polietileno son útiles en muchas aplicaciones. Según los procedimientos de síntesis, el PE puede ser clasificado en general en distintos tipos, tal como LDPE (polietileno de baja densidad), LLDPE (polietileno lineal de baja densidad), y HDPE (polietileno de alta densidad). Cada tipo de polietileno tiene distintas propiedades y características.

30 Es conocido que la polimerización de olefinas, por ejemplo, etileno, especialmente por medio de un proceso de polimerización en fase gaseosa, implica la polimerización de un monómero de olefina con la ayuda de un catalizador y, opcionalmente, si se requiere dependiendo del catalizador utilizado, un cocatalizador. Los catalizadores adecuados para ser utilizados en la producción de poliolefinas, y en particular para la preparación de polietileno comprenden catalizadores de tipo cromo, catalizadores de Ziegler-Natta y catalizadores de metalloceno.

35 Según la presente descripción, el término "catalizador" está definido en el presente documento como una sustancia que provoca un cambio en la velocidad de una reacción de polimerización sin que sea consumida ella misma en la reacción. Se puede utilizar cualquier catalizador que permita que el etileno sea polimerizado. A modo de ejemplos de tales catalizadores, se puede hacer mención de catalizadores del tipo Ziegler-Natta, catalizadores basados en vanadio o cromo, y catalizadores de metalloceno. Según una realización preferente dicho catalizador es un metalloceno.

40 La expresión "catalizador de metalloceno" se utiliza para describir cualquier complejo de metal de transición que consisten en átomos metálicos "intercalados" entre uno o dos ligandos. En una realización preferente, el catalizador de metalloceno tiene una fórmula general MX , en la que M es un compuesto de metal de transición seleccionado del grupo IV y en la que X es un ligando que consiste en uno o dos grupos de ciclopentadienilo (Cp), indenilo, fluorenilo o sus derivados. Los ejemplos ilustrativos de los catalizadores de metalloceno comprenden pero no están limitados a Cp_2ZrCl_2 , Cp_2TiCl_2 o Cp_2HfCl_2 .

45 Los catalizadores de metalloceno están proporcionados, en general, sobre un soporte sólido. El soporte debería ser un sólido inerte, que sea no reactivo químicamente con cualquiera de los componentes del catalizador convencional de metalloceno. Preferentemente, el soporte es un compuesto de sílice.

50 Es conocido en la técnica el uso de catalizadores de metalloceno en la producción de poliolefinas en general, y de polietileno en particular. Los catalizadores de metalloceno son compuestos de metales de transición del grupo IV de la tabla periódica tal como titanio, circonio, hafnio, etc., y tienen una estructura coordinada con un compuesto metálico y ligandos que consisten en uno o dos grupos de ciclopentadienilo, indenilo, fluorenilo o sus derivados. El uso de catalizadores de metalloceno en la polimerización de olefinas tiene diversas ventajas. Los catalizadores de metalloceno tienen actividades elevadas y son capaces de preparar polímeros con propiedades físicas mejoradas en comparación con los polímeros preparados utilizando catalizadores de Ziegler-Natta. Los catalizadores de metalloceno son empleados normalmente con un cocatalizador tal como un compuesto organometálico, o una

mezcla de ácido de Lewis no coordinado y alquilaluminio, como es bien conocido en la técnica. La clave de los metalocenos es la estructura del complejo. Se pueden variar la estructura y la geometría del metaloceno para adaptarlo a la necesidad del productor dependiendo del polímero deseado. Los metalocenos comprenden un único sitio metálico, que permite un mayor control de la ramificación y de la distribución del peso molecular del polímero. Los monómeros son insertados entre el metal y la cadena polimérica creciente.

Según se utiliza en el presente documento, la expresión "suspensión espesa catalizadora" hace referencia a una composición que comprende partículas sólidas de catalizador que se encuentran en suspensión. La expresión "suspensión espesa catalizadora concentrada" hace referencia a una composición que comprende partículas sólidas de catalizador que se encuentran en suspensión, por lo que la concentración del catalizador es al menos superior a un 10% en peso. La expresión "suspensión espesa catalizadora diluida" hace referencia a una composición que comprende partículas sólidas de catalizador que se encuentran en suspensión, por lo que la concentración de catalizador es menor o igual que un 10% en peso. Típicamente, el diluyente es un diluyente de hidrocarburo.

Es bien conocido que la reacción de polimerización es bastante sensible a la cantidad utilizada de catalizador. Es importante controlar el flujo de catalizador a un reactor, dado que una inyección inesperada o descontrolada de catalizador en un reactor podría dar lugar a reacciones descontroladas. Además, los catalizadores de metaloceno son empleados normalmente con un cocatalizador para la polimerización de olefinas, lo que puede mejorar de forma significativa las eficacias de polimerización hasta más allá de un millón de unidades de polímero por unidad de catalizador. En la solicitud de patente WO 2005/077522 se ha propuesto una solución a problemas debidos a estos hechos.

En la actualidad, se estima la productividad catalítica al medir en primer lugar la cantidad de sílice en el polvo final de PE por medio de fluorescencia de rayos X (XRF). Entonces, se calcula la productividad del catalizador como g de PE/g de catalizador que ha entrado en el reactor. El problema de este procedimiento actual es que los catalizadores de metaloceno tienen una productividad elevada con cantidades relativamente bajas de sílice, lo que hace difícil medir la cantidad de sílice en el PE final, lo que da lugar a errores importantes en el cálculo y, por lo tanto, en la productividad estimada. La productividad estimada tampoco puede ser controlada de la forma rápida que a veces es requerida para un control en línea del procedimiento. El documento WO 2004-054700 describe un procedimiento en el que se mide la densidad de la suspensión espesa catalizadora y la cantidad de catalizador determinado pero no se lleva a cabo ninguna comparación con el polímero formado. El documento EP 1564229 describe que se calcula la actividad del catalizador a partir de la productividad medida por medio de fluorescencia de rayos X.

Por lo tanto, un objeto general de la presente invención es proporcionar un procedimiento y un sistema para medir la productividad catalítica de una forma precisa, especialmente en el caso de metalocenos. Un objeto adicional de la presente invención es proporcionar un procedimiento y un sistema para medir la productividad catalítica en línea y/o sin ningún retraso significativo. Además, la presente invención tiene como objetivo proporcionar una mejora del sistema y del procedimiento descritos en el documento WO 2005/07.

Resumen de la invención

Se soluciona al menos uno de los problemas mencionados anteriormente y se consiguen los objetos al menos parcialmente con la presente invención, concretamente un procedimiento para determinar la actividad de un catalizador en un proceso de polimerización, que comprende dicho proceso de polimerización las etapas de alimentar un catalizador y un diluyente dentro de un recipiente de almacenamiento, para formar un catalizador asentado concentrado, alimentar dicho catalizador asentado concentrado dentro de un recipiente de mezcla equipado con un medio de mezcla y alimentar diluyente de hidrocarburo dentro de dicho recipiente de mezcla, para formar una suspensión espesa catalizadora diluida, alimentar dicha suspensión espesa catalizadora diluida dentro de un reactor de polimerización por medio de una bomba volumétrica, y alimentar al menos un monómero dentro de dicho reactor de polimerización para formar un polímero.

El procedimiento se **caracteriza porque** se mide la densidad de la suspensión espesa catalizadora diluida entre una salida del recipiente de mezcla y la bomba volumétrica, se determina la cantidad de catalizador alimentado dentro del reactor de polimerización en base a la densidad medida de la suspensión espesa catalizadora diluida, y se compara la cantidad de catalizador alimentado dentro del reactor de polimerización con la cantidad de polímero formado para determinar la actividad del catalizador.

La presente invención también versa acerca de un sistema para determinar la actividad de un catalizador en un proceso de polimerización que comprende al menos un recipiente de almacenamiento dotado de una entrada para el catalizador, una entrada para el diluyente y una salida para una suspensión espesa catalizadora concentrada, un medio para transferir dicha suspensión espesa catalizadora concentrada desde el recipiente de almacenamiento hasta un recipiente de mezcla, al menos un recipiente de mezcla equipado con un medio de mezcla, una entrada para la suspensión espesa catalizadora concentrada, una entrada para el diluyente y una salida para la suspensión espesa catalizadora diluyente, un medio para transferir la suspensión espesa catalizadora diluida dentro de un reactor de polimerización, estando equipado dicho medio con una bomba volumétrica, que comprende un reactor de polimerización una entrada para la suspensión espesa catalizadora diluida, una entrada para el monómero y una salida para el polímero, y un medio para medir la cantidad de polímero formado.

El sistema se **caracteriza porque** comprende, además, un medio para medir la densidad dispuesto entre la salida para la suspensión espesa catalizadora diluida del recipiente de mezcla y la bomba volumétrica, y un medio para comparar la cantidad de catalizador alimentado dentro del reactor de polimerización con la cantidad del polímero formado para determinar la actividad del catalizador.

5 **Breve descripción del dibujo**

La Figura 1 ilustra un sistema según una primera realización de la presente invención.

Descripción detallada de la invención

La presente invención versa acerca de un procedimiento para determinar la actividad de un catalizador en un proceso de polimerización, comprendiendo el proceso de polimerización las etapas de

- 10 - alimentar un catalizador y un diluyente dentro de un recipiente de almacenamiento, para formar un catalizador asentado concentrado,
- alimentar dicho catalizador asentado concentrado dentro de un recipiente de mezcla equipado con un medio de mezcla y alimentar diluyente de hidrocarburo dentro de dicho recipiente de mezcla, para formar una suspensión espesa catalizadora diluida,
- 15 - alimentar dicha suspensión espesa catalizadora diluida dentro de un reactor de polimerización por medio de una bomba volumétrica,
- alimentar al menos un monómero dentro de dicho reactor de polimerización para formar un polímero, y
- medir la cantidad de polímero formado.

El procedimiento se **caracteriza porque**

- 20 - se mide la densidad de la suspensión espesa catalizadora diluida entre una salida del recipiente de mezcla y la bomba volumétrica,
- se determina la cantidad de catalizador alimentado dentro del reactor de polimerización en base a la densidad medida de la suspensión espesa catalizadora diluida, y
- 25 - se compara la cantidad de catalizador alimentado dentro del reactor de polimerización con la cantidad del polímero formado para determinar la actividad del catalizador.

Por lo tanto, para solucionar los problemas de imprecisión, la presente invención propone utilizar los parámetros de producción para evaluar la productividad del catalizador, en línea y sin ningún retraso. Esto también da lugar a un mejor control del procedimiento. Por ejemplo, será posible ver inmediatamente si ha habido una contaminación del catalizador, un cambio en el lote del catalizador, si los secadores no están funcionando bien, etc.

- 30 Según una realización de la invención, la alimentación de dicho catalizador asentado concentrado dentro de un recipiente de mezcla se realiza en lotes.

Según una realización de la presente invención, se mide la cantidad de polímero formado al comparar el flujo de monómero alimentado dentro del reactor de polimerización y el flujo de monómero evacuado no reaccionado en la salida del reactor de polimerización. Esta medición es conocida *per se* por los expertos en la técnica.

- 35 Según otra realización, la suspensión espesa catalizadora diluida es diluida adicionalmente corriente abajo de la bomba volumétrica. La dilución es realizada al inyectar una cantidad adicional de diluyente en la suspensión espesa catalizadora diluida, y preferentemente se mide el flujo de diluyente añadido y se utiliza esta medición para determinar la cantidad de catalizador alimentado dentro del reactor de polimerización de una forma aún más precisa.

- 40 Según una realización adicional más, la cantidad de catalizador alimentado dentro del reactor de polimerización es determinada como la media de

- la cantidad determinada en base a la densidad medida de la suspensión espesa catalizadora diluida, y

al menos uno de los valores seleccionados del grupo que consiste en

- la cantidad determinada en base a un caudal de diluyente que entra en el recipiente de mezcla y una concentración de la suspensión espesa catalizadora diluida,

- 45 - la cantidad determinada en base al caudal de la bomba volumétrica, y

- la cantidad determinada en base a un flujo del diluyente de hidrocarburo utilizado para diluir adicionalmente la suspensión espesa catalizadora diluida y un flujo de la suspensión espesa catalizadora diluida adicionalmente.

También puede medirse la cantidad de catalizador alimentado dentro del recipiente de mezcla en base a la cantidad de los lotes alimentados dentro de dicho recipiente de mezcla por unidad de tiempo.

- 5 En la presente invención, la cantidad de catalizador que entra en el reactor es evaluada por lo tanto, de forma preferente, en base a la media de dos a cuatro mediciones y al comparar esta media con la cantidad de producto polimérico resultante. También se puede seguir la variación media de las mediciones para controlar el procedimiento.

- 10 Preferentemente, el catalizador es un catalizador de metaloceno, debido al hecho de que las cantidades de catalizador utilizadas en los procedimientos de metaloceno son tan pequeñas que la imprecisión en la medición de la cantidad de sílice en el polímero final da lugar a errores importantes en el cálculo y, por lo tanto, en la productividad estimada. Por lo tanto, la presente invención soluciona este problema y proporciona un procedimiento mediante el cual se puede medir incluso la productividad de pequeñas cantidades de catalizador de una forma precisa.

- 15 Según una realización, el monómero está seleccionado del grupo que consiste en etileno, propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octano, 1-deceno y mezclas de los mismos.

El diluyente utilizado en el presente procedimiento puede estar seleccionado del grupo que consiste en diluyentes de hidrocarburo y aceites minerales, tales como isobuteno, hexano, pentano, heptano, octano o ciclohexano.

- 20 La invención puede ser utilizada en la polimerización de cualquier monómero deseado. Sin embargo, es particularmente preferente en una polimerización en bucle de suspensión espesa en la que se polimeriza etileno. La "polimerización de etileno" adecuada incluye, pero sin limitación, una homopolimerización de etileno, una copolimerización de etileno y un comonómero de 1-olefina de grado mayor tal como buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno o 1-deceno.

- 25 La polimerización de etileno comprende alimentar en un reactor los reactivos, incluyendo el monómero de etileno, un diluyente de hidrocarburo ligero, un catalizador y, opcionalmente, un comonómero e hidrógeno. En una realización de la presente invención, dicho comonómero es hexeno y dicho diluyente es isobutano.

El procedimiento de alimentación del catalizador utilizado preferentemente en la presente invención ha sido descrito en el documento WO 2005/077522, los contenidos del cual están incorporados por la presente por referencia. Este documento menciona que un medio de medición puede medir la densidad de la suspensión espesa pero no menciona que podría utilizarse ninguna medición tal para determinar la actividad catalítica.

- 30 Según una realización de la presente invención, la alimentación del catalizador se lleva a cabo de la siguiente forma. En primer lugar, se alimenta el catalizador en un depósito no agitado lleno de isobutano a 0,9 MPa. Se alimenta un lote del catalizador en el segundo depósito por medio de un alimentador de catalizador, siendo denominado cada lote un vaciado. En base al número de vaciados/hora (siendo conocido el volumen de un vaciado), es posible calcular la cantidad de catalizador que entra en dicho segundo depósito, siendo esta una primera forma de medir la cantidad de catalizador. Esta medición ya es utilizada para algunos procedimientos con catalizadores de cromo.

- 35 Se agita el segundo depósito, de forma que se crea una suspensión espesa del catalizador en isobutano, siendo alimentado isobutano en dicho segundo depósito a una presión de 0,4 MPa y estando el segundo depósito lleno de líquido en todo momento. En la salida de dicho segundo depósito, un dispositivo de medición de la densidad determina la densidad de la suspensión espesa que pasa. Una segunda forma de medición de la cantidad de catalizador está basada en esta densidad en la salida del segundo depósito, al multiplicarla por el flujo de isobutano y la concentración del catalizador.

- 40 Después del dispositivo de medición de la densidad, se proporciona una bomba volumétrica. Una tercera forma de medición de la cantidad de catalizador es multiplicar la frecuencia de la bomba por la densidad medida inmediatamente antes de ella y un factor empírico específico de la bomba, para alcanzar la cantidad de catalizador. Esta forma es utilizada en la actualidad para algunos procedimientos catalíticos de Ziegler-Natta.

- 45 Después de dicha bomba, se añade a la suspensión espesa una alimentación constante adicional de isobutano a 50 l/hora, siendo medido el flujo de alimentación por medio de un primer caudalímetro, normalmente antes de mezclarlo con la suspensión espesa catalizadora diluida. La suspensión espesa catalizadora diluida adicionalmente resultante pasa a través de un segundo caudalímetro, y la cantidad final de suspensión espesa que entra en el reactor es la diferencia entre las mediciones de los caudalímetros segundo y primero. Al multiplicar esto con la densidad y la concentración del catalizador, se puede estimar una cuarta medición de la cantidad de catalizador utilizado.

- 50 Al final, se calcula un valor medio de estas cuatro mediciones, lo que da el caudal medio del catalizador. Preferentemente, los medios de medición están conectados a un ordenador, de cualquier forma conocida, tal como mediante cables o transmisión por radio, ordenador que está dotado de un programa adecuado para seguir los valores emitidos por los medios de medición, para calcular los valores medios y las variaciones medias.

Preferentemente, también se proporcionan al programa valores umbrales adecuados, de forma que alerte al controlador del procedimiento de una posible anomalía en los valores.

5 Una ventaja de utilizar los cuatro valores es la mayor fiabilidad de la medición, dado que proporcionará resultados lo suficientemente precisos incluso si uno de los sistemas de medición se encuentra fuera de servicio. Como se ha mencionado anteriormente, también puede seguirse la variación media de las mediciones para controlar el procedimiento, es decir, también se puede detectar un problema debido a un cambio en uno de los sistemas de medición.

10 En una realización particularmente preferente, la invención versa acerca de un procedimiento para determinar la actividad de un catalizador en un proceso de polimerización en el que se prepara polietileno (PE) bimodal. "PE bimodal" hace referencia a PE que está fabricado utilizando dos reactores, que están conectados entre sí en serie. Sin embargo, se debería comprender que el presente procedimiento es aplicable a procedimientos en los que también tienen lugar otros tipos de reacciones de polimerización.

La presente invención también versa acerca de un sistema para determinar la actividad de un catalizador en un proceso de polimerización que comprende

- 15 - al menos un recipiente de almacenamiento dotado de una entrada para el catalizador, una entrada para el diluyente y una salida para una suspensión espesa catalizadora concentrada,
- un medio para transferir dicha suspensión espesa catalizadora concentrada desde el recipiente de almacenamiento hasta un recipiente de mezcla,
- 20 - al menos un recipiente de mezcla equipado con un medio de mezcla, una entrada para la suspensión espesa catalizadora concentrada, una entrada para el diluyente y una salida para la suspensión espesa catalizadora diluida,
- un medio para transferir la suspensión espesa catalizadora diluida dentro de un reactor de polimerización, estando equipado dicho medio con una bomba volumétrica,
- 25 - un reactor de polimerización que comprende una entrada para la suspensión espesa catalizadora diluida, una entrada para el monómero y una salida para el polímero, y
- un medio para medir la cantidad de polímero formado.

El sistema se **caracteriza porque** comprende adicionalmente

- 30 - un medio para medir la densidad dispuesto entre la salida para la suspensión espesa catalizadora diluida del recipiente de mezcla y la bomba volumétrica,
- un medio para determinar la cantidad de catalizador alimentado dentro del reactor de polimerización, en base a la densidad medida de la suspensión espesa catalizadora diluida, y
- un medio para comparar la cantidad de catalizador alimentado dentro del reactor de polimerización con la cantidad del polímero formado para determinar la actividad del catalizador.

35 El sistema según la presente invención es adecuado, por lo tanto, para llevar a cabo el procedimiento según la invención y para conseguir, al menos parcialmente, al menos uno de los objetos mencionados anteriormente.

40 Los caudales de la bomba volumétrica pueden ser controlados mediante la actividad del reactor. La bomba volumétrica puede ser controlada en particular en función de la concentración del reactivo en dicho reactor. Preferentemente, dicho reactivo es la concentración de monómero, es decir, etileno, en el reactor. Sin embargo, debería ser evidente que las bombas volumétricas, preferentemente bombas de membrana, también pueden ser controladas en función de la concentración de otros reactivos, tales como, por ejemplo, también las concentraciones de comonómero o de hidrógeno en el reactor. Según una realización de la invención, el sistema también comprende un medio para diluir adicionalmente la suspensión espesa catalizadora diluida corriente abajo de la bomba volumétrica.

45 Según otra realización, el sistema comprende adicionalmente al menos un dispositivo seleccionado del grupo que consiste en

- un medio para medir el flujo de diluyente que entra en el recipiente de mezcla,
- un medio para medir la concentración de la suspensión espesa catalizadora diluida en la salida para la suspensión espesa catalizadora diluida del recipiente de mezcla,
- un medio para medir el caudal de la bomba volumétrica,

- un medio para medir el flujo de un diluyente de hidrocarburo utilizado para diluir adicionalmente la suspensión espesa catalizadora diluida, y
- un medio para medir un flujo de la suspensión espesa catalizadora diluida adicionalmente.

5 Las mediciones obtenidas de estos medios, que están todos conectados al medio para comparar la cantidad de catalizador alimentado dentro del reactor de polimerización con la cantidad del polímero formado para determinar la actividad del catalizador, son utilizadas para determinar adicionalmente la cantidad de catalizador alimentado dentro del reactor de polimerización. Por lo tanto, los medios para comparar son capaces, preferentemente, de determinar los valores medios de estas mediciones.

10 Según una realización preferente de la invención, el reactor de polimerización comprende al menos dos reactores en bucle conectados en serie, como se ha expuesto con más detalle anteriormente.

15 En una realización adicional, el presente sistema también está dotado de un sistema de distribución de cocatalizador (también denominado en el presente documento como un sistema de alimentación de cocatalizador), para poner a una cantidad adecuada de cocatalizador en contacto con la suspensión espesa catalizadora durante un periodo adecuado de tiempo antes de suministrar dicha suspensión espesa catalizadora a dicho reactor. Este sistema de distribución de cocatalizador también se describe con más detalle en el documento WO 2005/077522.

En una realización preferente adicional, cada uno de dichos conductos para transferir dicha suspensión espesa catalizadora desde un recipiente de almacenamiento hasta un recipiente de mezcla está dotado de una válvula dosificadora, proporcionada corriente abajo de las líneas de conexión. Esta realización se explica con más detalle a continuación.

20 Los detalles y las realizaciones dados anteriormente en conexión con el procedimiento también son aplicables al sistema según la presente invención y viceversa.

La presente invención versa, además, acerca de un procedimiento para controlar un proceso de polimerización, es decir, el presente procedimiento también puede ser utilizado para controlar un proceso de polimerización.

25 La invención versa, además, acerca de un uso de un aparato según el documento WO 2005/077522 equipado con un medio para medir la densidad dispuesto entre una salida para la suspensión espesa catalizadora diluida del recipiente de mezcla y una bomba de membrana, y un medio para comparar la cantidad de catalizador alimentado dentro del reactor de polimerización con la cantidad de polímero formado, para determinar la actividad del catalizador.

30 Por lo tanto, la invención versa acerca de un uso de un aparato para preparar y suministrar una suspensión espesa catalizadora a un reactor de polimerización en el que se prepara polietileno, que comprende uno o más recipientes de almacenamiento para contener suspensión espesa catalizadora concentrada que comprende partículas sólidas de catalizador suspendidas en un diluyente de hidrocarburo o en un aceite mineral, un recipiente de mezcla para contener la suspensión espesa catalizadora diluida de una concentración adecuada para ser utilizada en una reacción de polimerización, estando conectado con dichos recipientes de almacenamiento por medio de uno o más conductos para transferir dicha suspensión espesa catalizadora desde dichos recipientes de almacenamiento hasta dicho recipiente de mezcla, y estando dotado de uno o más conductos para transferir la suspensión espesa catalizadora diluida desde dicho recipiente de mezcla hasta dicho reactor, y uno o más conductos, que conectan dicho recipiente de mezcla a un reactor de polimerización para transferir dicha suspensión espesa catalizadora diluida desde dicho recipiente de mezcla hasta dicho reactor, por lo que cada conducto está dotado de una bomba de membrana para bombear dicha suspensión espesa hasta dicho reactor, que puede ser controlado en función de la concentración de un reactivo en dicho reactor, estando equipado dicho aparato con un medio para medir la densidad dispuesto entre una salida para la suspensión espesa catalizadora diluida del recipiente de mezcla y una bomba de membrana, y un medio para comparar la cantidad de catalizador alimentado dentro del reactor de polimerización con la cantidad de polímero formado, para determinar la actividad del catalizador.

45 Los detalles y las realizaciones dados anteriormente en conexión con el procedimiento y el sistema también son aplicables al procedimiento y al uso como se ha dado a conocer anteriormente, y viceversa.

50 La invención es descrita con más detalle en la siguiente descripción del dibujo. Solo se pretende que esta descripción proporcione algunos ejemplos de la invención y no debe ser interpretada como limitante del alcance de la invención. Además, las marcas de referencia en las reivindicaciones son simplemente indicativas y no deben ser interpretadas como limitantes del alcance de la protección.

Descripción detallada del dibujo

55 La Figura 1 ilustra un sistema según una primera realización de la presente invención. El sistema comprende uno o más recipientes de almacenamiento de catalizador, o un denominado tanque o depósito 2 de lodo que contienen suspensión espesa sólida-líquida de catalizador de metaloceno y diluyente de isobutano. Se alimenta la suspensión espesa desde el depósito 2 de lodo a través de la combinación de los conductos 6, 7 y el conducto 15 hasta un

recipiente 3 de mezcla, en el que se diluye la suspensión espesa hasta una concentración adecuada. Además, el sistema comprende adicionalmente uno o más conductos 4, que conectan el recipiente 3 de mezcla con un reactor 1 de polimerización y a través de los cuales se bombea la suspensión espesa catalizadora diluida desde dicho recipiente 3 de mezcla hasta el reactor 1, por medio de una bomba volumétrica 5 proporcionada en este conducto 4.

- 5 Los catalizadores de metaloceno pueden ser proporcionados en una forma seca en depósitos o recipientes cilíndricos 26 disponibles comercialmente. Utilizando sistemas apropiados, el catalizador es transferido, preferentemente, desde tales depósitos cilíndricos hasta un recipiente 2 de almacenamiento. Según una realización preferente, se proporciona el catalizador de metaloceno desde los depósitos cilíndricos 26 hasta un recipiente 2 de almacenamiento a través de un conducto 27. En una realización alternativa, el catalizador de metaloceno también puede ser proporcionado en un recipiente comercial que es adecuado para ser utilizado como un recipiente 2 de almacenamiento. El diluyente de isobutano es alimentado en el recipiente 2 de almacenamiento por medio de un conducto 32 equipado con una válvula de control.

- 15 En una realización particularmente preferente, los conductos 6, 7 están interconectados por medio de líneas 8 de conexión. Tales líneas 8 permiten que los distintos recipientes 2 de almacenamiento sean utilizados en consonancia con todos los conductos proporcionados 6, 7.

Preferentemente, cada conducto 6, 7 está equipado con válvulas dosificadoras 9 que permiten la alimentación de un caudal controlado de catalizador en el recipiente 3 de mezcla. Preferentemente, estas válvulas están proporcionadas corriente abajo de las líneas 8 de conexión. La diferencia de presión entre el recipiente 2 de almacenamiento y el recipiente 3 de mezcla suministra la fuerza motriz para alimentar el catalizador en el recipiente de mezcla.

- 20 Las válvulas dosificadoras 9 permiten la transferencia de un volumen predeterminado, es decir, un lote de catalizador al recipiente 3 de mezcla. La suspensión espesa catalizadora descargada por medio de las válvulas es transportada hasta el recipiente de mezcla por medio de un flujo de diluyente. Por lo tanto, cada uno de los conductos 6, 7 está dotado, preferentemente, de una vía 24 de acceso, que puede estar conectado para evacuar con diluyente. Preferentemente, se proporciona tal vía de acceso corriente abajo de las válvulas 9.

- 25 En una realización preferente, las válvulas dosificadoras 9 son válvulas de retención de alimentación por bola o de alimentación por inyección. El tiempo de ciclo de las válvulas determina el caudal de catalizador al recipiente 3 de mezcla. Por ejemplo, cuando se aumenta este tiempo de ciclo, se reduce el caudal de catalizador.

- Debido al grado elevado de dilución y al uso de bombas de membrana el sistema de alimentación de catalizador permite, de forma ventajosa, proporcionar catalizador desde el recipiente 2 de almacenamiento hasta el recipiente 3 de mezcla con un caudal controlado al recipiente 3 de mezcla. Además, el sistema de alimentación permite mantener la concentración de la suspensión espesa catalizadora en el recipiente 3 de mezcla a un nivel sustancialmente constante, dado que el flujo de catalizador regulado por medio de la válvula 9 al recipiente 3 de mezcla depende de la cantidad dosificada (concentración) de catalizador y diluyente en el recipiente 3 de mezcla. En una realización preferente de la invención se mantiene la concentración de suspensión espesa catalizadora en el recipiente de mezcla en un nivel sustancialmente constante.

- Los desechos de catalizador pueden ser enviados a uno o más recipientes 28 de vaciado, que están dotados, preferentemente, de un medio 25 de agitación y contienen aceite mineral para la neutralización y eliminación de los desechos. Preferentemente, los recipientes de vaciado están conectados por medio de conductos 29 a los conductos 6 o 7 de alimentación de catalizador. Preferentemente, el recipiente 28 de vaciado está conectado al recipiente 3 de mezcla, para transferir desechos de catalizador por medio de un conducto 23. El desecho de catalizador restante después de la evaporación del diluyente es retirado de los recipientes 28, preferentemente por medio de un sistema de drenaje, proporcionado en la parte inferior del recipiente 28.

- El recipiente 3 de mezcla puede ser operado bien cuando está lleno de líquido o cuando no lo está. Preferentemente, el recipiente 3 de mezcla es operado lleno de líquido, dado que si hay una interfase con nitrógeno la suspensión espesa catalizadora puede asentarse o adherirse a las paredes del recipiente.

- Preferentemente, la suspensión espesa catalizadora de metaloceno está diluida en un diluyente de hidrocarburo en el recipiente 3 de mezcla hasta una concentración entre 0,1% y 10% en peso. Más preferentemente, la suspensión espesa está diluida en un diluyente de hidrocarburo hasta una concentración comprendida entre 0,1% y 4% en peso, más preferentemente entre 0,1 y 1%, y aún más preferente de 0,5% en peso. La preparación de la suspensión espesa diluida que tiene estas concentraciones permite, de forma ventajosa, el uso adicional de bombas 5 de membrana para inyectar la suspensión espesa en el reactor 1, como se describe con más detalle a continuación. El recipiente 3 de mezcla también está dotado de un agitador 25 para mantener la homogeneidad de la suspensión espesa.

- La suspensión espesa catalizadora diluida es extraída del recipiente 3 de mezcla a través de uno o más conductos 4 y se proporciona a través de estos conductos a un reactor 1 de polimerización. Cada conducto 4 está dotado de un medio 5 de bombeo, que controla la transferencia y la inyección de la suspensión espesa catalizadora de metaloceno dentro del reactor 1. En una realización particularmente preferente, dichos medios de bombeo son

bombas de membrana. Preferentemente, los conductos 4 dejan el recipiente 3 de mezcla en una dirección ascendente con un ángulo preferentemente superior a 10°, y más preferentemente superior a 30°. Además, el conducto proporcionado hacia abajo del medio 5 de bombeo conduce la suspensión espesa catalizadora, preferentemente, hacia abajo, con un ángulo preferentemente superior a 10°. Tal configuración mejora la acción del medio 5 de bombeo y también permite evitar una obturación en el medio 5 de bombeo dado que bajo esta configuración la suspensión espesa tiende a asentarse lejos de las bombas 5 en caso de que se interrumpan o se detengan las bombas 5. Sin embargo, se debe comprender que no se requieren conductos, que se extienden hacia abajo, si se puede obtener una evacuación suficiente del conducto 4.

El conducto 4 está equipado con un medio 14 para medir la densidad de la suspensión espesa catalizadora diluida, preferentemente entre el recipiente 3 de mezcla y la bomba 5. El conducto 4 también está equipado con una conexión para diluyente en la que hay dispuesto un medio 16 de medición del flujo. Esta conexión es utilizada para inyectar diluyente en la corriente de la suspensión espesa catalizadora diluida para diluirla adicionalmente.

Además, los conductos 4 están dotados de medios de evacuación de isobutano, bien en la entrada, en la salida 33 o en ambos lados de las bombas 5 de membrana, como se ilustra en la Figura 1. Los medios 30, 33 de evacuación de isobutano permiten evacuar isobutano a través del conducto 4 y mantener a los conductos 4 y al medio 5 de bombeo no obstruido. Además, se pueden instalar válvulas 31 de doble paso en los conductos, para no detener nunca el medio 5 de bombeo.

En una realización adicional, el sistema según la presente invención está dotado, además, de un sistema de distribución de un cocatalizador, para poner en contacto una cantidad adecuada de cocatalizador con la suspensión espesa catalizadora durante un periodo adecuado de tiempo antes de suministrar dicha suspensión espesa catalizadora a dicho reactor. Cuando se utiliza un catalizador de metaloceno, se utiliza preferentemente tri-isobutil aluminio (TIBAL) como cocatalizador.

Con referencia a la Figura 1, el sistema 11 de distribución de cocatalizador puede comprender dos recipientes de almacenamiento de cocatalizador en los que se prepara y se almacena el cocatalizador. Un recipiente puede estar conectado al conducto 4 por medio de un conducto 12 de alimentación para proporcionar el cocatalizador al mismo. También se pueden enviar desechos de cocatalizador a un recipiente de vaciado. En el caso de que se proporcione adicionalmente un medio 10 de medición del flujo en los conductos 4, el conducto 12 de alimentación de cocatalizador intersecta, preferentemente, el conducto 4, corriente abajo de dicho caudalímetro 10 y corriente arriba del reactor 1.

Cada conducto 4 también está dotado de un recipiente 13 de contacto, preferentemente corriente abajo del punto de inyección del sistema de distribución de cocatalizador, para mejorar el tiempo de contacto de dicho cocatalizador con dicha suspensión espesa catalizadora en los conductos 4.

Además, en diversas realizaciones de un sistema según la invención se proporcionan conductos 10 que están dotados, además, de medios 10 de medición, para medir fácilmente el caudal de catalizador en los conductos 4. Preferentemente, estos medios 10 de medición del flujo son medios de medición del flujo de Coriolis. Se pueden proporcionar los medios 10 entre el recipiente 3 de mezcla y las bombas 5 de membrana o corriente abajo de dichos medios 5 de bombeo. Preferentemente, dichos medios 10 están proporcionados corriente arriba del conducto 11 de inyección de cocatalizador.

En otra realización, se inyecta la suspensión espesa catalizadora bajo un caudal controlado dentro del reactor. Los conductos 4 para transferir la suspensión espesa catalizadora dentro del reactor están equipados con una o más válvulas, preferentemente válvulas 22 de pistón. Las válvulas 22 de pistón son capaces de cerrar de forma estanca el orificio mediante el cual está conectado el conducto 4 con el reactor 1.

En la Figura 1 no se muestra el medio para comparar la cantidad de catalizador alimentado dentro del reactor de polimerización con la cantidad de polímero formado para determinar la actividad del catalizador, al igual que el medio para conectar los distintos medios de medición a dicho medio de comparación, en aras de la claridad.

Por razones de brevedad y claridad, no se han incluido equipos auxiliares convencionales tales como bombas, válvulas adicionales y otros equipos de fabricación en la presente descripción y en el dibujo adjunto, dado que no desempeñan ninguna parte en la explicación de la invención. Además, tampoco se han ilustrado dispositivos adicionales de medición y de control que serían utilizados normalmente en un proceso de polimerización.

Es evidente a partir de la presente descripción que los números y las dimensiones de las distintas piezas del sistema según la presente invención están relacionados con el tamaño de los reactores de polimerización y que pueden ser cambiados en función de los tamaños del reactor.

En otra realización preferente, mediante la operación según la presente invención, todas las líneas, recipientes, bombas, válvulas, etc. pueden ser mantenidos libres de obstrucciones por medio de la evacuación o la purga con nitrógeno o diluyente, es decir, isobutano. Se debe comprender que cuando sea necesario hay disponibles medios y líneas de evacuación y de purga en el dispositivo según la invención para evitar una obturación, o un bloqueo.

En otra realización preferente, se debe comprender que se puede dotar a todas las líneas o conductos aplicados según la presente invención, cuando sea necesario, de medios de medición del flujo.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para determinar la actividad de un catalizador en un proceso de polimerización, comprendiendo dicho proceso de polimerización las etapas de
- 5
- alimentar un catalizador y un diluyente dentro de un recipiente (2) de almacenamiento, para formar un catalizador asentado concentrado,
 - alimentar dicho catalizador asentado concentrado dentro de un recipiente (3) de mezcla equipado con un medio (25) de mezcla y alimentar diluyente de hidrocarburo dentro de dicho recipiente de mezcla, para formar una suspensión espesa catalizadora diluida,
- 10
- alimentar dicha suspensión espesa catalizadora diluida dentro de un reactor (1) de polimerización por medio de una bomba volumétrica (5),
 - alimentar al menos un monómero dentro de dicho reactor de polimerización para formar un polímero, y
 - medir la cantidad de polímero formado,
- caracterizado porque**
- 15
- se mide (14) la densidad de la suspensión espesa catalizadora diluida entre una salida del recipiente (3) de mezcla y la bomba volumétrica (5),
 - se determina la cantidad de catalizador alimentado dentro del reactor (1) de polimerización en base a la densidad medida de la suspensión espesa catalizadora diluida, y
 - se compara la cantidad de catalizador alimentado dentro del reactor de polimerización en comparación con la cantidad del polímero formado para determinar la actividad del catalizador.
- 20
2. Un procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la cantidad de polímero formado es medida al comparar el flujo de monómero alimentado dentro del reactor (1) de polimerización y el flujo de monómero evacuado no reaccionado en la salida del reactor de polimerización.
3. Un procedimiento según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** se diluye adicionalmente la suspensión espesa catalizadora diluida corriente abajo de la bomba volumétrica (5).
- 25
4. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** se determina la cantidad de catalizador alimentado dentro del reactor (1) de polimerización como la media de
- 30
- la cantidad determinada en base a la densidad medida de la suspensión espesa catalizadora diluida, y al menos uno de los valores seleccionados del grupo que consiste en
 - la cantidad determinada en base a un caudal de diluyente que entra en el recipiente (3) de mezcla y una concentración de la suspensión espesa catalizadora diluida,
 - la cantidad determinada en base al caudal de la bomba volumétrica (5), y
 - la cantidad determinada en base a un flujo de un diluyente de hidrocarburo utilizado para diluir adicionalmente la suspensión espesa catalizadora diluida y a un flujo de la suspensión espesa catalizadora diluida adicionalmente.
- 35
5. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** la cantidad de catalizador alimentado dentro del recipiente (3) de mezcla está medida en base a la cantidad de lotes alimentados en dicho recipiente de mezcla por unidad de tiempo.
6. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el catalizador es un catalizador de metaloceno.
- 40
7. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el monómero está seleccionado del grupo que consiste en etileno, propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno y mezclas de los mismos.
8. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el diluyente está seleccionado del grupo que consiste en diluyentes de hidrocarburo y aceites minerales.
- 45
9. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** la alimentación del catalizador asentado concentrado dentro de un recipiente (3) de mezcla se lleva a cabo en lotes.

10. Un sistema para determinar la actividad de un catalizador en un proceso de polimerización que comprende
- al menos un recipiente (2) de almacenamiento dotado de una entrada (27) para el catalizador, una entrada (32) para el diluyente y una salida (6) (7) para una suspensión espesa catalizadora concentrada,
 - 5 - un medio para transferir dicha suspensión espesa catalizadora concentrada desde el recipiente (2) de almacenamiento hasta un recipiente (3) de mezcla,
 - al menos un recipiente (3) de mezcla equipado con un medio (25) de mezcla, una entrada (15) para la suspensión espesa catalizadora concentrada, una entrada (24) para el diluyente y una salida (4) para la suspensión espesa catalizadora diluida,
 - 10 - un medio para transferir la suspensión espesa catalizadora diluida dentro de un reactor de polimerización, estando equipado dicho medio con una bomba volumétrica (5),
 - un reactor (1) de polimerización que comprende una entrada (22) para la suspensión espesa catalizadora diluida, una entrada para el monómero y una salida para el polímero, y
 - un medio para medir la cantidad de polímero formado,
- caracterizado porque** comprende, además,
- 15 - un medio (14) para medir la densidad dispuesto entre la salida para la suspensión espesa catalizadora diluida del recipiente (3) de mezcla y la bomba volumétrica (5), un medio para determinar la cantidad de catalizador alimentado dentro del reactor de polimerización, en base a la densidad medida de la suspensión espesa catalizadora diluida, y
 - 20 - un medio para comparar la cantidad de catalizador alimentado dentro del reactor de polimerización con la cantidad de polímero formado para determinar la actividad del catalizador.
11. Un sistema según la reivindicación 10, **caracterizado porque** comprende un medio (16) para diluir adicionalmente la suspensión espesa catalizadora diluida corriente abajo de la bomba volumétrica.
12. Un sistema según la reivindicación 10 u 11, **caracterizado porque** comprende, además, al menos un dispositivo seleccionado del grupo que consiste en
- 25 - un medio para medir el flujo de diluyente que entra en el recipiente (3) de mezcla,
 - un medio (14) para medir la concentración de la suspensión espesa catalizadora diluida en la salida para la suspensión espesa catalizadora diluida del recipiente de mezcla,
 - un medio para medir el caudal de la bomba volumétrica (5),
 - 30 - un medio (16) para medir el flujo de un diluyente de hidrocarburo utilizado para diluir adicionalmente la suspensión espesa catalizadora diluida, y
 - un medio (10) para medir un flujo de la suspensión espesa catalizadora diluida adicionalmente.
13. Un sistema según cualquiera de las reivindicaciones 10-12, **caracterizado porque** el reactor (1) de polimerización comprende, al menos, dos reactores en bucle conectados en serie.

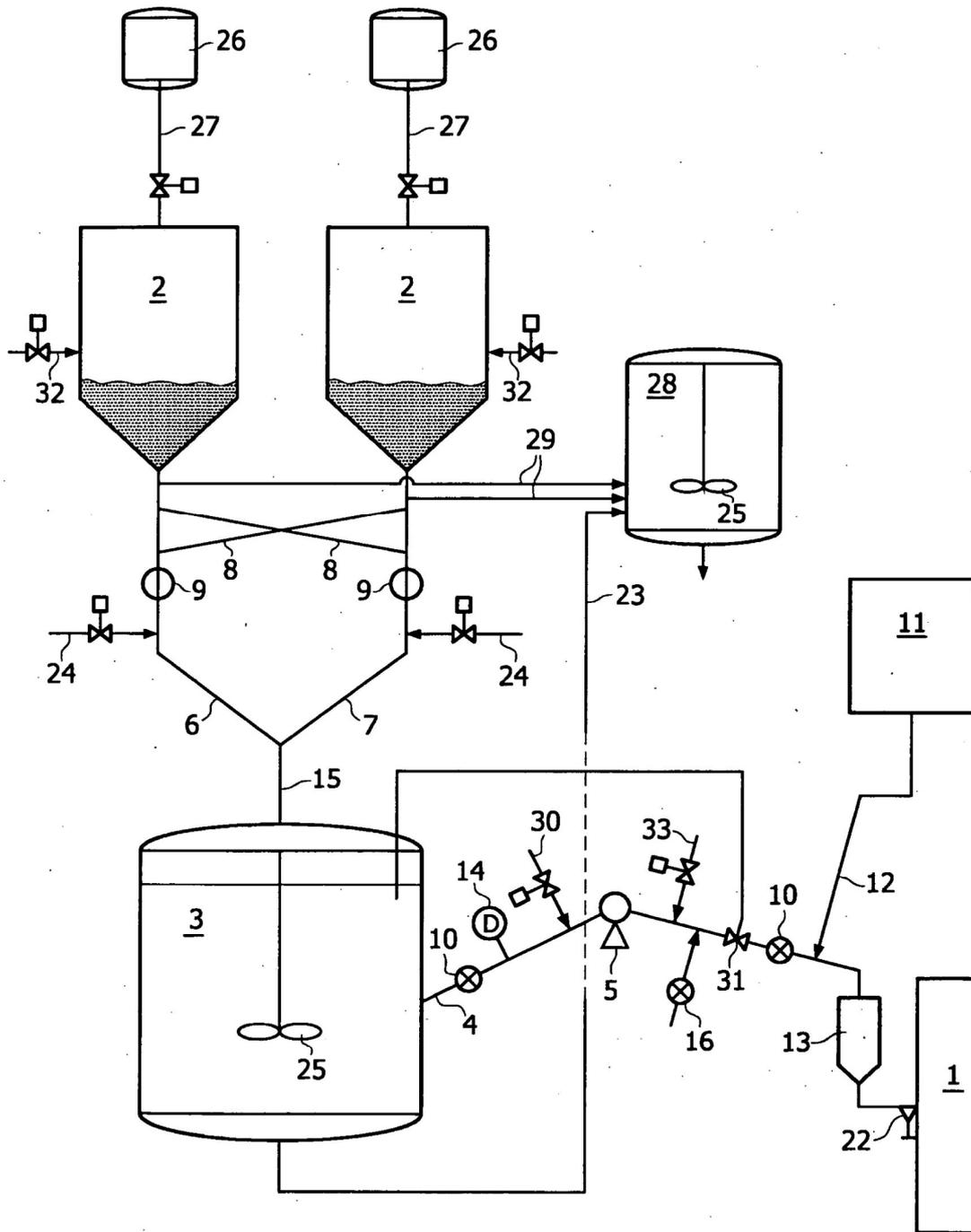


FIG. 1