

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 664 792**

51 Int. Cl.:

**C08F 2/00** (2006.01)

**G01N 1/20** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.02.2005 PCT/EP2005/050540**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.09.2005 WO05080441**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.02.2005 E 05707964 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.01.2018 EP 1713832**

54 Título: **Dispositivo y procedimiento para mejorar una reacción de polimerización tomando y analizando una muestra**

30 Prioridad:

**13.02.2004 EP 04100599**

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

**23.04.2018**

73 Titular/es:

**TOTAL RESEARCH & TECHNOLOGY FELUY  
(100.0%)**

**Zone Industrielle C  
7181 Seneffe, BE**

72 Inventor/es:

**VANDAELE, HUGO**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 664 792 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**

Dispositivo y procedimiento para mejorar una reacción de polimerización tomando y analizando una muestra

**Campo de la invención**

5 La presente invención se refiere al control de procedimiento. En un primer aspecto, la invención se refiere a un dispositivo para tomar y analizar una muestra de un reactor de polimerización, en particular, un reactor de polimerización adecuado para la polimerización de etileno. En otro aspecto la invención se refiere a un procedimiento para mejorar una reacción de polimerización en un reactor de polimerización durante un procedimiento para preparar polietileno bimodal.

**Antecedentes de la invención**

10 En una reacción normal de polimerización, el monómero, diluyente, catalizador, co-catalizador y opcionalmente co-monómero e hidrógeno se alimentan a un reactor, donde se polimeriza el monómero. El diluyente no reacciona, pero normalmente se utiliza para controlar la concentración de sólidos y también para proporcionar un mecanismo conveniente para introducir el catalizador en el reactor. El efluente del reactor, una mezcla de polímero, diluyente, que no ha reaccionado (co-)monómero e hidrógeno, se retira del reactor y se alimenta a un tanque de evaporación instantánea donde el polímero se separa del diluyente y (co-)monómero e hidrógeno sin reaccionar. Normalmente, el catalizador estará contenido en el polímero. Los procedimientos de polimerización de etileno se pueden realizar en reactores de bucle. En la reacción de polimerización de etileno, diferentes reactivos incluyendo el monómero de etileno, un diluyente hidrocarburo ligero tal como isobutano, un catalizador y opcionalmente, un co-monómero tal como hexeno-1 y el hidrógeno se alimentan a un reactor. Cuando se polimeriza el etileno, en presencia de una suspensión de catalizador en un diluyente, teniendo dicho diluyente baja solubilidad para el polímero, el polímero se produce en forma de partículas sólidas, insolubles en el diluyente. Los contenidos del reactor se hacen circular continuamente con una bomba para evitar la deposición de polímero sobre las paredes del reactor. Una suspensión, que consiste en los reactivos y polvo de polietileno, se recoge normalmente en una o más patas de asentamientos del reactor de polimerización y se descarga de forma continua en un tanque separador, a través de líneas separadoras, donde la mayor parte del diluyente hidrocarburo ligero y del etileno sin reaccionar se evapora, produciendo un lecho seco de polietileno en forma de polvo. El polvo se descarga a un secador de purga en el que el hidrocarburo ligero restante y el co-monómero se eliminan. A continuación, el polvo de polietileno se transporta a un área de acabado donde se incorporan diversos estabilizantes y aditivos. Por último se extrude en gránulos.

20  
25 Para obtener un polímero con las propiedades adecuadas, es esencial, en una reacción de polimerización, controlar las condiciones de reacción y las cantidades de componentes de entrada en el reactor. Para hacerlo, es convencional tomar muestras del contenido del reactor y controlar varias de las variables del procedimiento en respuesta al análisis de la muestra.

30 Se han descrito diversos procedimientos para tomar muestras de los contenidos del reactor. Por lo general, los reactivos en los reactores de tipo bucle se impulsan a velocidades relativamente altas para mantener el catalizador y el polímero en partículas producidos en un estado suspendido y evitar la deposición o cultivo del polímero sobre las paredes del reactor. Por tanto, es necesario que ninguna fase de vapor esté presente en el reactor donde podría crecer el polímero. Para tomar una muestra de tales reactores, se coloca por lo general un tubo vertical en la parte más superior del reactor para recoger suspensión. Sin embargo, la suspensión en dicho tubo vertical no está por lo general en equilibrio con los reactivos, y por lo tanto es casi totalmente imposible obtener una muestra representativa.

35 Una muestra de vapor se puede tomar desde el tanque separador. Sin embargo, el muestreo de los gases de los tanques separador tiene varias desventajas. En las plantas de polimerización que utilizan tanques separadores que se conectan a un reactor por medio de líneas separadoras y patas de estabilización, las propias patas de estabilización pueden presentar problemas. Las patas de estabilización convencionales tienen secciones en las que se puede recoger polímero mientras se espera el siguiente ciclo de descarga para la transferencia de la suspensión a un tanque separador. El polímero recogido puede fundirse con el tiempo y depositarse en las paredes interiores de la pata de estabilización. Además, durante la recogida de la suspensión en las patas de estabilización y antes de su descarga en el tanque separador, la reacción de polimerización aún continúa. También, hay un retraso en el tiempo entre la recuperación de suspensión en las patas de estabilización y el procesamiento posterior de la suspensión en el tanque separador. Como consecuencia de ello, las condiciones de reacción, que se monitorean después de la transferencia de la suspensión al tanque separador, son diferentes de las condiciones de reacción en el reactor. El análisis de una muestra de gas tomada del tanque separador no proporciona información actualizada sobre las condiciones de reacción en el reactor de polimerización y se traducirá en un análisis inexacto de la composición del gas en el reactor de polimerización.

40  
45  
50  
55 El documento US 3.556.730 se refiere a un aparato de muestreo para tomar una muestra que comprende líquido, gas disuelto y sólidos particulados en suspensión de un reactor en una cámara de volumen fijo. El fluido de reacción en la cámara se hace a continuación, no reactivo añadiendo inmediatamente un volumen predeterminado de fluido de terminación de la reacción. La muestra no reactiva se descarga automáticamente en una cámara de separación desde la que se analiza de forma continua una parte del gas disuelto y líquido.

El documento US 6.042.790 describe un aparato y un procedimiento para mantener la concentración de monómero sin reaccionar en un reactor de polimerización. En un procedimiento de polimerización que utiliza un separador de alta presión para separar el polímero del monómero sin reaccionar contenido en la corriente efluente del reactor, la concentración de monómero sin reaccionar en el efluente de reacción se determina mediante la retirada del reactor de una cantidad de análisis efectiva de efluente, exponiendo la cantidad a un separador de baja presión y analizando la porción vaporizada para determinar la concentración de monómero. Sin embargo, el aparato y procedimiento descritos no permiten tomar partículas sólidas del reactor ni analizarlas.

El documento US 4.469.853 proporciona un procedimiento para la preparación de poliolefinas. Una etapa de este procedimiento consiste en detectar las concentraciones de olefina e hidrógeno en la fase gaseosa dentro del reactor por cromatografía de gases. Sin embargo, el aparato y procedimiento descritos no permiten tomar partículas sólidas del reactor ni analizarlas.

El documento US 6.037.184 divulga un procedimiento y un aparato para tomar una muestra de una suspensión de flujo formada por partículas de polímero y diluyente de hidrocarburo en un procedimiento de polimerización de olefinas. El aparato se basa en el uso de un filtro que se coloca ya sea directamente en la pared del reactor de bucle, con lo que se toma una muestra directamente del reactor de bucle, o en un tubo de transferencia que conecta dos reactores de bucle. Se toma una muestra del reactor y se transfiere a un reductor de presión de vaporización. La muestra vaporizada se introduce a continuación en un recipiente de separación de cera y además en un recipiente de eliminación de cera. Sin embargo, la muestra extraída del reactor de bucle no contiene partículas sólidas. El análisis de dicha muestra no es, por tanto, totalmente representativa de las condiciones de reacción en el reactor de bucle. Además, en las realizaciones en las que un aparato de muestreo se proporciona en un conducto de transferencia que conecta dos reactores de bucle, las condiciones de reacción, que se monitorean después de la transferencia de la suspensión en el tubo de transferencia, son diferentes de las condiciones de reacción en el reactor de bucle. Por lo tanto, el análisis de una muestra tomada desde tal tubería de transferencia no proporciona información completamente actualizada sobre las condiciones de reacción en el reactor de polimerización.

Un inconveniente de los dispositivos y procedimientos descritos anteriores es que no permiten el control de varias variables diferentes del procedimiento de polimerización, tales como por ejemplo, el monómero, co-monómero e hidrógeno en la fase gaseosa y las propiedades del producto de polimerización tales como el índice de fluidez y densidad, en respuesta al análisis de la muestra.

Además, los procedimientos y dispositivos descritos anteriormente no son adecuados para controlar la reacción de polimerización en el sistema en el que se prepara polietileno bimodal, es decir, en el sistema que comprende dos reactores de polimerización interconectados. En particular, los procedimientos y dispositivos descritos anteriormente no proporcionan una muestra representativa de un primer reactor de polimerización en tal sistema bimodal.

En vista de esto, es evidente que sigue existiendo una necesidad en la técnica de proporcionar un sistema de muestreo más preciso para tomar y analizar una muestra de un reactor de polimerización. Por lo tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar un dispositivo capaz de tomar una muestra de un reactor de polimerización y analizar con precisión dicha muestra. Un objeto adicional de la invención es proporcionar un dispositivo capaz de tomar una muestra de un reactor de polimerización, que consiste en dos reactores conectados en serie. Otro objeto de la invención es proporcionar un sistema de muestreo para tomar y analizar una muestra de un reactor de polimerización en el que la fase sólida así como la fase gaseosa de dicha muestra se analizan.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento para mejorar una reacción de polimerización en un reactor de polimerización. En particular, la invención tiene como objetivo proporcionar un procedimiento para mejorar una reacción de polimerización para la preparación de polietileno bimodal en un reactor de polimerización, que consiste en dos reactores conectados en serie.

### **Sumario**

De acuerdo con la presente invención se proporciona un dispositivo de muestreo para tomar y analizar una muestra de un reactor de polimerización que contiene fluido reactivo, comprendiendo dicha muestra partículas sólidas en suspensión en dicho fluido reactivo. El dispositivo de acuerdo con la invención se define en la reivindicación 1 y consiste en:

uno o más conductos de muestra conectados a dicho reactor y dispuestos para tomar una muestra de dicho reactor

uno o más tanques separador de muestra conectados a dichos conductos y dispuestos para separar las partículas sólidas del gas evaporado, y

uno o más receptores de muestra conectados a dichos tanques separador de muestra y dispuestos para purificar dichas partículas sólidas, con lo que

cada conducto está provisto además de

una primera válvula de muestra y una segunda válvula de muestra, comprendiendo cada conducto medios para abrir y cerrar periódicamente de forma secuencial dichas válvulas y dispuestos para tomar un volumen específico de una muestra de dicho reactor, y

una válvula de descarga corriente abajo de la primera válvula y corriente arriba de la segunda válvula dispuesta para purgar automáticamente el conducto con un diluyente al reactor, en el que un mecanismo de descarga automática se activa después de tomar una muestra del reactor y en el que durante el descarga automática, la primera válvula permanece abierta junto con la válvula de paso intermitente para proporcionar lavado continuo al reactor.

En otro aspecto la invención se refiere al uso de un dispositivo de muestreo de acuerdo con la invención para tomar una muestra de un reactor de polimerización y analizar dicha muestra. El análisis químico y físico de las muestras obtenidas del reactor mediante el uso de un dispositivo de muestreo de acuerdo con la presente invención proporcionan información precisa y representativa de las condiciones de reacción dentro del reactor, así como de las propiedades de la composición de la fase gas y partículas sólidas en el reactor. Debido al tiempo de residencia insignificante en el dispositivo de muestreo, las muestras tomadas por medio del presente dispositivo de muestreo ofrecen una imagen precisa y representativa de las condiciones dentro del reactor al momento del muestreo.

Además, la invención se refiere además al uso del presente dispositivo de muestreo para mejorar una reacción de polimerización en un reactor de polimerización. El dispositivo de muestreo de acuerdo con la presente invención se puede utilizar para tomar una muestra de un reactor individual y determinar las condiciones de reacción en dicho reactor. Preferentemente, las muestras se analizan con frecuencia, para seguir con precisión la reacción de polimerización en el reactor. Basándose en los resultados de los análisis obtenidos, se pueden adaptar los parámetros de reacción operativos en el reactor para optimizar la reacción de polimerización y obtener un polímero que tenga las propiedades adecuadas y una calidad de producto deseada.

Además, el dispositivo de muestreo de acuerdo con la invención se puede utilizar también para mejorar una reacción de polimerización en un reactor de polimerización que consiste en dos reactores que se conectan entre sí, preferentemente en serie. Tal configuración de reactor permite ventajosamente la aplicación de diferentes condiciones de operación en los diferentes reactores, lo que permite jugar con las propiedades del producto final. El problema en tal configuración de reactor consiste, sin embargo, en determinar correctamente el momento adecuado en el que un producto de reacción tiene ciertas propiedades deseadas y es adecuado para ser transferido de un primer a un segundo reactor y del segundo reactor a los medios para su posterior procesamiento. La transferencia de un producto de reacción que tiene propiedades sub-óptimas de tal segundo reactor a los medios de procesamiento adicionales reduce considerablemente la calidad del producto. Utilizar el dispositivo de muestreo de acuerdo con la presente invención en tal configuración permite un análisis y seguimiento frecuente de las condiciones de reacción operativas en ambos reactores. Por lo tanto, la toma y el análisis de muestras con frecuencia desde un primer y un segundo reactores de la presente invención permiten adaptar las condiciones de reacción en el primer, así como en el segundo reactor de polimerización. Por otra parte, el dispositivo de muestreo de acuerdo con la invención se puede utilizar también para mejorar las condiciones de reacción de polimerización en un segundo reactor de polimerización de bucle de suspensión, tomando una muestra de un primer reactor de polimerización de bucle de suspensión, que se conecta al mismo, y mediante el análisis de dicha muestra. El momento adecuado para transferir el producto de reacción del segundo reactor a un procesamiento adicional puede determinarse correctamente, y un producto de reacción final que tiene las propiedades óptimas se suministra del segundo reactor a un procesamiento adicional.

En otro aspecto, la presente invención se refiere a procedimientos para mejorar una reacción de polimerización en un reactor de polimerización. La expresión "mejorar una reacción de polimerización en un reactor de polimerización" como se utiliza aquí se refiere al seguimiento de una reacción de polimerización y la puesta a punto -si es necesario- de las condiciones de reacción operativas de la misma en un reactor individual, para mejorar la eficacia de la reacción de polimerización y/o la calidad del producto en este reactor de polimerización individual. Esta expresión se refiere también a la siguiente de una reacción de polimerización y a la puesta a punto -si es necesario- de las condiciones de reacción operativas de la misma en dos o más reactores que se conectan entre sí, preferentemente en serie, de modo que se garantiza la eficacia de la reacción de polimerización y que un producto de reacción final que resulta de la reacción de polimerización en dichos reactores se alimenta en un momento adecuado y tenga una calidad de producto óptima para los medios de procesamiento adicionales.

En una realización, la presente invención se refiere a un procedimiento para mejorar una reacción de polimerización para preparar polietileno en un reactor de polimerización de bucle de suspensión, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de

- a) tomar una muestra de dicho reactor con un dispositivo de acuerdo con la invención,
- b) analizar dicha muestra para determinar dichas condiciones de reacción en dicho reactor, y
- c) basándose en los resultados obtenidos en la etapa b), adaptar las condiciones de reacción para mejorar la reacción de polimerización en dicho reactor.

En otra realización, la presente invención se refiere a un procedimiento para mejorar una reacción de polimerización para la preparación de polietileno bimodal en un primer y en un segundo reactor de polimerización de bucle de suspensión, que se conectan entre sí, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de

- a) tomar una muestra de dicho primer reactor con un dispositivo de acuerdo con la invención,

- b) analizar dicha muestra para determinar dichas condiciones de reacción en dicho primer reactor, y
- c) basándose en los resultados obtenidos en la etapa b), adaptar las condiciones de reacción en dicho primer reactor y en dicho segundo reactor para mejorar la reacción de polimerización en dicho primer reactor y en dicho segundo reactor.

5 En otra realización preferida, la invención se refiere a un procedimiento para mejorar una reacción de polimerización para la preparación de polietileno bimodal en un primer y en un segundo reactor de polimerización de bucle de suspensión, que se conectan entre sí, que comprende las etapas de:

- a) tomar una muestra de dicho primer reactor con un dispositivo de acuerdo con la invención,
- 10 b) analizar dicha muestra para determinar dichas condiciones de reacción en dicho primer reactor,
- c) basándose en los resultados obtenidos en la etapa b), adaptar las condiciones de reacción en dicho primer reactor para proporcionar un producto de reacción optimizado en dicho primer reactor,
- d) transferir dicho producto de reacción de dicho primer reactor a dicho segundo reactor,
- e) opcionalmente, basándose en los resultados obtenidos en la etapa b), adaptar las condiciones de reacción en dicho segundo reactor para proporcionar un producto de reacción optimizado en dicho segundo reactor, y
- 15 f) alimentar en un momento adecuado dicho producto de reacción optimizado de dicho segundo reactor a los medios de procesamiento adicionales.

En otra realización, la invención se refiere a un procedimiento para optimizar las condiciones de reacción de polimerización para la preparación de polietileno bimodal en un segundo reactor de polimerización de bucle de suspensión, conectado a un primer reactor de polimerización de bucle de suspensión, que comprende:

- 20 a) tomar una muestra de dicha primera suspensión del reactor de polimerización de bucle con un dispositivo de acuerdo con la invención,
- b) analizar dicha muestra, y
- c) basándose en los resultados obtenidos en la etapa b), adaptar las condiciones de reacción en dicho segundo reactor para proporcionar un producto de reacción optimizado en dicho primer reactor.

25 En particular, en una realización preferida, la etapa a) de estos procedimientos de tomar una muestra comprende

- proporcionar una muestra de dicho primer reactor en un tanque separador de muestra, mediante la transferencia de dicha muestra a través de un conducto que conecta dicho primer reactor a dicho tanque separador de muestra,
- 30 separar en dicho tanque separador de muestra las partículas sólidas del gas evaporado en dicha muestra mediante el control de la presión en dicho tanque separador,
- el suministro de dichas partículas sólidas de dicho tanque separador de muestra para uno o más receptores de la muestra, mediante la transferencia de dichas partículas sólidas a través de un conducto que conecta dicho tanque separador de muestra y dichos receptores de la muestra, y
- purificar dichas partículas sólidas en dichos receptores de muestra, mediante desgasificación y secado.

35 Además, en otra realización preferida, la etapa de análisis b) en el presente procedimiento comprende analizar el gas evaporado obtenido a partir de dichos tanques separador de muestra con medios de análisis, y el analizar las partículas sólidas obtenidas a partir de dichos receptores de muestra con medios de análisis.

En otra realización preferida de dicho procedimiento, dicha muestra se toma de una parte del reactor y se analiza por medio de un dispositivo de muestreo de acuerdo con la presente invención.

40 El dispositivo y el procedimiento de muestreo de acuerdo con la invención son particularmente útiles en el procedimiento de polimerización de etileno. Los expertos en la materia inmediata reconocen los muchos otros efectos y ventajas del presente procedimiento y dispositivo a partir de la descripción detallada y los dibujos adjuntos proporcionados a continuación.

#### **Descripción detallada de las Figuras**

- 45 La Figura 1 representa una vista esquemática de una realización de un dispositivo de muestreo de acuerdo con la presente invención.
- La Figura 2 es una representación esquemática de un sistema de reacción de polimerización y recuperación, que utiliza un dispositivo de muestreo de acuerdo con la presente invención.
- La Figura 3 muestra el efecto de utilizar la presente invención para controlar las condiciones de polimerización
- 50 para un polietileno bimodal.

#### **Descripción detallada de la invención**

La invención se describe en términos de la polimerización de etileno. La "polimerización de etileno" adecuada incluye pero no se limita a la homo-polimerización de etileno, co-polimerización de etileno y co-monómero de 1-olefina tal como buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno o 1-deceno. Más en particular, la presente invención se describe en

55 términos de la polimerización de etileno para la fabricación de polietileno bimodal (PE). "PE bimodal" se refiere a PE

que se fabrica mediante el uso de dos reactores, que se conectan entre sí en serie. Sin embargo, la invención se puede aplicar a cualquier reacción de polimerización cuando se desea tomar y analizar una muestra de un reactor de polimerización en una forma precisa, o mejorar la reacción de polimerización en el reactor.

5 En una realización preferida, la polimerización de etileno comprende alimentar reactivos a un reactor incluyendo el monómero de etileno, un diluyente de hidrocarburo ligero, un catalizador y opcionalmente un co-monómero e hidrógeno. En una realización de la presente invención, dicho co-monómero es hexeno y dicho diluyente es isobutano.

10 Tal como se utiliza aquí, la expresión "suspensión de polimerización" o "suspensión de polímero" o "suspensión" significa sustancialmente una composición de dos fases que incluye sólidos de polímero y líquido. Los sólidos incluyen un catalizador y una olefina polimerizada, tal como polietileno. Los líquidos incluyen un diluyente inerte, tal como isobutano, con monómero disuelto tal como el etileno, co-monómero, agentes de control de peso molecular, tales como hidrógeno, agentes antiestáticos, agentes antiincrustantes, neutralizantes y otros aditivos del procedimiento.

15 En un primer aspecto, la presente invención se refiere a un dispositivo de muestreo para tomar y analizar una muestra de un reactor de polimerización. Haciendo referencia a la Figura 1, se ilustra una realización de un dispositivo 1 de muestreo de acuerdo con la invención. En una realización particularmente preferida, el dispositivo 1 de muestreo de acuerdo con la invención se compone de dos conductos 2 de muestra, cada uno conectado a un tanque 3 de evaporación instantánea de muestra, que se conecta a dos receptores 6 de muestra, como se ilustra en la Figura. 1. Sin embargo, queda claro que el presente dispositivo puede contemplar más conductos, tanques  
20 separadores de muestra y/o receptores de muestra. Queda claro a partir de la presente descripción que los números de las dimensiones de las diferentes partes del dispositivo de muestreo se pueden relacionar con el tamaño de los reactores de polimerización y se pueden cambiar en función de los tamaños de reacción.

25 El término "muestra" tal como se utiliza aquí se refiere a una muestra de suspensión que se toma del reactor. En el tanque de evaporación instantánea de muestra, la mayor parte del diluyente de hidrocarburo ligero, etileno y co-monómero se evapora sin reaccionar y se retira del tanque separador de muestra. Una porción del gas eliminado se toma para el análisis. Los sólidos, es decir, el polietileno en forma de polvo, que queda en el tanque separador de muestra se transfieren a los receptores de muestra en los que los hidrocarburos ligeros y co-monómero restantes se eliminan y se analiza el polvo de polietileno resultante. Por lo tanto, de acuerdo con la presente invención, la muestra se separa en una fase gaseosa y sólida, que son analizadas a la vez.

30 Técnicamente hablando, como se utiliza en la presente memoria las expresiones "un reactor" o "una parte de un reactor" deben considerarse como equivalentes. En vista de la presente memoria, se entenderá que las realizaciones de la presente invención con referencia a un primer y un segundo reactores de polimerización, que se conectan entre sí, pueden también referirse a realizaciones que se refieren a una primera parte y una segunda parte (diferente de la primera parte) de un solo reactor de polimerización. Esto significa que las realizaciones de la  
35 invención con referencia a un primer y un segundo reactores de polimerización que se conectan entre sí, y en el que se toma una muestra de un primer reactor y se analiza para adaptar las condiciones operativas de un segundo reactor, pueden también referirse a realizaciones en las que se toma una muestra de una primera *parte* de un único reactor y se analiza con el fin de adaptar las condiciones operativas en otra *parte* de dicho único reactor.

40 El dispositivo comprende uno o más conductos 2 de muestra, para tomar una muestra de dicho reactor. Una cantidad de análisis efectiva de la suspensión se retira a través de dos conductos 2 de un reactor 19 de polimerización. En la Figura 1, se ilustra la obtención de una muestra a partir de dos reactores 19, 20 separados, que no están interconectados. En una realización preferida dichos reactores consisten en reactores de bucle cargados con líquido. Los reactores de bucle son conocidos en la técnica y no necesitan describirse aquí en detalle. Sin embargo, debe entenderse que el presente dispositivo se puede aplicar también para tomar muestras de los  
45 reactores, en particular, de los reactores de bucle cargados con líquido, que se conectan en serie, como se ilustra en la Figura. 2. En una realización más preferida, el dispositivo se puede utilizar en un reactor de polimerización que comprende un primer reactor 19 y un segundo reactor 20 que están interconectados en serie por una o más patas 21 de estabilización del primer reactor 19 conectadas para la descarga de la suspensión del primer reactor 19 en dicho segundo reactor 20, como se ilustra en la Figura 2.

50 El dispositivo de muestreo de acuerdo con la presente invención se puede colocar en uno de los codos del reactor de bucle o en otros lugares. Preferentemente, el dispositivo 1 se coloca en un codo del reactor, pero no en la proximidad de la bomba para la circulación continua de los contenidos del reactor a través de los bucles del reactor. Por ejemplo, en uno de los codos de tal reactor 19, 20 de bucle, uno o más conductos 2 se pueden proporcionar para tomar una muestra del reactor y transferir dicha muestra a uno de los tanques 3 separadores de muestra. Los  
55 conductos 2 están, cada uno, en comunicación con dicho reactor 19, 20 y con el separador de muestra del tanque 3. Se pueden proporcionar varios conductos que se pueden utilizar por separado o simultáneamente.

60 En una realización preferida, los conductos 2 están provistos de al menos dos válvulas 4, 5 de muestreo. Las válvulas se colocan preferentemente tan cerca del reactor como es posible debido a las limitaciones de tamaño de la válvula, accesorios, etc. Preferentemente, entre las válvulas 4 y el reactor 19, 20, se proporcionan medios de lavado para evitar el taponamiento y bloqueo de la parte de conducto entre las válvulas 4 y el reactor 19, 20.

Los conductos 2 están provistos de medios para abrir y cerrar periódicamente de forma secuencial dichas válvulas 4, 5. El mecanismo de cierre y apertura de las válvulas 4, 5 es el siguiente: en primer lugar la primera válvula 4 se abre mientras se mantiene dicha segunda válvula 5 cerrada, después dicha primera válvula 4 se cierra mientras se mantiene dicha segunda válvula 5 cerrada, posteriormente, la segunda válvula 5 se abre mientras se mantiene dicha primera válvula 4 cerrada y, finalmente, dicha segunda válvula 5 se cierra mientras se mantiene dicha primera válvula 4 cerrada. De acuerdo con este mecanismo, la válvula más cercana al reactor 4 se abre, mientras que la segunda válvula 5 se cierra. El volumen entre las dos válvulas se carga con suspensión procedente del reactor. La válvula cerca del reactor 4 se cierra y la segunda válvula 5 se abre. A medida que baja la presión, la suspensión estimula y empuja el producto hasta un tanque 3 separador de muestra. La válvula 4 está abierta solo el tiempo suficiente para tomar una muestra de tamaño suficiente tal que se minimiza el error analítico. Preferentemente, la secuencia de apertura y cierre de las válvulas 4, 5 sigue límites de tiempo fijos. A modo de ilustración, una secuencia adecuada de apertura y cierre de las válvulas puede comprender abrir la válvula 4 entre dos y diez segundos, y preferentemente durante cuatro segundos, mientras se mantiene la válvula 5 cerrada; seguido por el cierre de la primera válvula 4 entre uno y cinco segundos, y preferentemente durante dos segundos mientras se mantiene la segunda válvula 5 cerrada; abrir la válvula 5 entre dos y veinte segundos, y preferentemente durante seis segundos, mientras que la válvula 4 permanece cerrada y cerrar la válvula 5 entre uno y sesenta segundos, y preferentemente durante cinco segundos mientras se mantiene la válvula 4 cerrada. Después de esta secuencia, el mecanismo secuencial se puede repetir.

El tamaño de muestra se determina por el volumen de la tubería, que se extiende entre la válvula 4 y la válvula 5, que están cerradas durante el muestreo del reactor. Normalmente, una cantidad de análisis efectiva será una proporción de volumen menor de la cantidad producida por el reactor de polimerización. En una realización preferida, el tamaño del volumen de muestra se adapta al proporcionar diferentes longitudes de conductos y por lo tanto diferentes volúmenes de la tubería que se extiende entre la válvula 4 y la válvula 5. De acuerdo con la presente invención, tomar una pequeña cantidad relativa de muestra de dicho reactor proporciona datos fiables sobre la reacción de polimerización en el reactor. Una pequeña cantidad de muestra en la presente invención significa la cantidad más pequeña posible de material que es técnicamente factible retirar. Por consiguiente, el tamaño del tanque separador de muestra es inferior al 10 %, preferentemente inferior al 1 %, más preferentemente inferior al 0,1% de aquél de un único tanque separador de un tamaño adaptado al del reactor.

Además, el dispositivo proporciona válvulas 38 de descarga adicionales proporcionadas en el conducto corriente abajo de la primera válvula 4 y corriente arriba de la segunda válvula 5. Estas válvulas 38 desempeñan un papel en un mecanismo de descarga automática, que se activa después de tomar una muestra del reactor. El avado automático permite una limpieza y enjuague del volumen de muestra en el conducto con el diluyente, en particular isobutano, y mantiene el conducto libre.

Cuando se toma una muestra del reactor, el mecanismo de apertura/cierre secuencial de las válvulas 4, 5 se activa. La interrupción de dicho mecanismo secuencial detiene la toma de muestras y activa el mecanismo de descarga automática. Durante la descarga automático, la primera válvula 4 permanece abierta junto con la válvula 38 de descarga, para proporcionar descarga continua al reactor de tal manera que se evita el taponamiento. La válvula 38 de descarga está siempre cerrada antes de abrir la válvula 5. A modo de ilustración, un mecanismo secuencial adecuado para activar el mecanismo de descarga automática es el siguiente: la primera válvula 4 se cierra, la válvula 38 de descarga se cierra y la segunda válvula 5 se abre, preferentemente durante diez segundos, y posteriormente se cierra de nuevo. A continuación, se abre la válvula 38 de descarga, entre cinco y treinta segundos y preferentemente durante quince segundos y se cierra de nuevo. La segunda válvula 5 se vuelve a abrir posteriormente preferentemente durante diez segundos y a continuación se cierra. La válvula 38 de descarga se abre y se mantiene abierta, mientras que también se abre la primera válvula 4 y permanece abierta.

Cuando una nueva muestra se tiene que tomar de un reactor, el mecanismo de descarga automática se tiene que interrumpir, lo que se realiza preferentemente como sigue: la válvula 38 de descarga se cierra y permanece cerrada, la primera válvula 4 se cierra. La segunda válvula 5 se abre durante diez segundos y se cierra preferentemente de nuevo, mientras que la válvula 38 de descarga se cierra. Después de preferentemente veinte a treinta segundos, los mecanismos secuenciales de apertura y cierre de las válvulas 4, 5 como se ha descrito anteriormente, se pueden reactivar para obtener una muestra en el volumen de conducto proporcionado entre dichas válvulas 4, 5.

Cuando se abren las válvulas 4 cerca del reactor 19, la muestra se introduce en el conducto 2 y un volumen de muestra se transporta al tanque 3 separador de muestra, por medio de líneas 22 separadoras de muestra. En una realización preferida, la suspensión se proporciona en la entrada del tanque separador de muestra a una temperatura y presión adecuadas, de manera que la suspensión se introduce en el tanque separador de muestra en forma de gas.

Preferentemente, la presión en el reactor 19 es de aproximadamente de 43 bares. En las líneas separadoras de muestra, la presión se reduce para alcanzar una presión preferentemente comprendida entre 1,1 bar y 3 bar en el tanque 3 separador de muestra. La mayor caída de la presión tiene lugar preferentemente en la segunda válvula 5, y se reduce además linealmente entre la segunda válvula 5 y el tanque 3 separador de muestra en las líneas 22 separadoras.

En una realización preferida, dichas líneas 22 separadoras de muestra se construyen como tuberías encamisadas, es decir, intercambiadores de doble tubo envolvente. Las líneas 22 separadoras de muestra se componen de un

tubo interior para el transporte de muestra, y un tubo exterior, proporcionado como una capa sobre dicho tubo interior, que se puede calentar, por ejemplo, por medio de una corriente de vapor que fluye a través de dicho tubo exterior. El calentamiento de muestra mejora y facilita la purificación adicional de la muestra y aumenta la eficacia de desgasificación en el tanque separador de muestra, lo que garantiza un análisis de gas fiable y preciso.

5 Preferentemente, el tamaño de las líneas 22 separadoras de muestra se elige para tener la suspensión a una temperatura correcta a la entrada del tanque 3 separador de muestra. El tamaño de las líneas 22 separadoras de muestra se elige también para obtener una velocidad adecuada de la suspensión. La temperatura en el tubo de revestimiento se regula preferentemente adaptando la presión de vapor por medio de medios 23 de control de la presión de vapor. Se prefiere que la temperatura en el tanque separador de muestra sea al menos superior a 35 °C y  
10 preferentemente superior a 50 °C.

La suspensión transferida a través del conducto 2 y 22 se proporciona en un tanque 3 separador de muestra en el que una separación más completa entre el polietileno y los reactivos sin reaccionar que incluyen etileno, hexeno, hidrógeno e isobutano se produce. Preferentemente, dicho tanque 3 separador de muestra consiste en un cuerpo 9 tubular y un fondo 10 cónico.

15 Proporcionar una temperatura y presión adecuadas en el tanque 3 separador de muestra permite aumentar la eficacia de desgasificación en el tanque separador de muestra y obtener un polvo de polietileno sustancialmente desgasificado restante en el tanque. Aumentar la eficacia de desgasificación permite también aumentar la exactitud del análisis de gas que se realiza en una porción del gas retirado del tanque separador de muestra. El tanque 3 separador de muestra se puede calentar. El cuerpo 9 tubular está provisto de una capa 39 calefactable y el fondo 10  
20 cónico está preferentemente provisto, en su superficie, de los conductos 11 en los que se puede proporcionar vapor o agua caliente. Preferentemente, la temperatura en el tanque separador de muestra es mayor que 35 °C, e incluso más preferentemente, mayor que 50 °C. La presión en el tanque 3 separador de muestra variará dependiendo de la naturaleza del diluyente y del monómero y de la temperatura seleccionada. Preferentemente, de acuerdo con la presente invención, el valor de presión en el tanque 3 separador de muestra comprende entre 1,1 y 3 bares y más  
25 preferentemente entre 1,5 y 1,6 bares. En el tanque 3 separador de muestra el etileno, isobutano, co-monómero de hexeno e hidrógeno libres sin reaccionar se liberan en forma de vapor; cualquier hidrocarburos atrapados en los poros del polvo de polímero se alejan.

El gas separador, que comprende etileno, isobutano, co-monómero de hexeno e hidrógeno esencialmente sin reaccionar, se elimina del tanque 3 separador de muestra a través de un conducto 24, proporcionado  
30 preferentemente en la parte superior del tanque 3 separador de muestra. Los medios 26 se proporcionan preferentemente en el conducto 24 regulando la presión en dicho conducto de tal manera que la presión es mayor corriente arriba de los medios 26 que corriente abajo de los medios, para evitar el reflujo de los gases del reactor, lo que podría inducir un análisis de gas deficiente. Preferentemente, la presión del tanque separador de muestra se utiliza como control, y los medios 26 instalan una presión, que excede preferentemente la presión del tanque  
35 separador con 100 mbar.

El gas separador, que es una mezcla de reactivos sin reaccionar, se transfiere preferentemente a una sección 31 de reciclado, en el que se comprime el gas, los reactivos se separan de la mezcla, y se alimentaron al reactor de polimerización, si se desea a un caudal adecuado.

40 Una muestra del fluido (gas) que fluye a través del conducto 24 se proporciona en un analizador 7 de gas a través de medios 25 de conducto. Las muestras tomadas de la fase de vapor son indicativas de las composiciones en la fase de vapor existentes en el reactor. El analizador 7 es preferentemente un analizador cromatográfico. El analizador 7 proporciona una señal de salida, que es representativa de la concentración de uno o varios reactivos en el fluido que fluye a través del conducto 24. En esencia, esta señal es representativa de la concentración de etileno, hexeno, e hidrógeno sin reaccionar retirados del reactor 19. La señal se puede proporcionar desde el analizador 7  
45 como una entrada a un ordenador. En respuesta a esta señal, el ordenador puede determinar la concentración de etileno, hexeno, e hidrógeno al reactor 19 y determina si es necesario un ajuste del flujo de etileno, hexeno, e hidrógeno al reactor 19. Además, en lugar de ajustar estas alimentaciones, el sistema puede también configurarse de manera que otros o reactivos adicionales tales como una alimentación de diluyente (isobutano) o una alimentación de catalizador se ajusten en respuesta a una señal procedente del ordenador.

50 Una fracción sólida o en polvo que consiste esencialmente de PE e isobutano y co-monómero disueltos se recoge en el fondo del tanque 3 separador de muestra desde donde se transfiere a los receptores 6 de muestra para su purificación adicional. La transferencia del polvo se realiza por medio de un conducto 12, provisto de al menos dos válvulas 13, 14. Dicho conducto 12 está preferentemente provisto de medios para abrir periódicamente de forma secuencial dicha primera válvula 13 mientras se mantiene dicha segunda válvula 14 cerrada, cerrar dicha primera  
55 válvula 13 mientras se mantiene dicha segunda válvula 14 cerrada, abrir dicha segunda válvula 14 mientras se mantiene dicha primera válvula 13 cerrada y cerrar dicha segunda válvula 14 mientras se mantiene dicha primera válvula 13 cerrada. Este mecanismo permite que una cantidad bien definida de polvo se transfiera a los medios de recepción 6 de muestra. Las válvulas evitan también la entrada de nitrógeno, previsto corriente abajo en el sistema, en el tanque 3 separador de muestra. Preferentemente, el dispositivo de muestreo está provisto además de medios  
60 27 para purgarse con nitrógeno húmedo, preferentemente corriente abajo de la segunda válvula 14 en el conducto 12. Proporcionar el nitrógeno húmedo permite eliminar el alquilo y catalizador residual del polvo.

El polvo eliminado del tanque 3 separador de muestra a través de los medios 12 de conducto se trata para eliminar cualquier co-monómero y diluyente restantes. Tales tratamientos incluyen, preferentemente, desgasificación y



secado en un receptor 6 de muestra. Preferentemente, dicho receptor 6 de muestra consiste en un cuerpo 15 tubular y un fondo 16 cónico. El receptor 6 de muestra se puede calentar. El fondo 16 cónico se proporciona preferentemente en la superficie con los conductos 11 en los que se proporciona vapor o agua caliente. Se prefiere calentar los receptores para aumentar la eficacia de desgasificación y la purificación en el receptor de muestra.

Preferentemente, el tanque 3 separador de muestra se puede conectar a varios receptores 6 de muestra por medio del conducto 12. Para enviar alternativamente polvo al uno o al otro receptor 6, se proporciona un desviador 18, corriente debajo de la segunda válvula 14 y corriente arriba de los receptores 6 de muestra en dicho conducto 12.

Por lo general, polvo de PE se recoge en un receptor 6 de muestra, que está en conexión con los medios 8 para analizar dicho polvo de polímero. Si es necesario tomar una muestra para su análisis, o cambiar a otro receptor 6, por ejemplo, cuando uno de los receptores está cargado y se tiene que vaciar, el polvo de PE se puede dirigir, mediante la regulación del desviador 18, a un segundo receptor de muestra, mientras que el primer receptor puede drenarse mientras tanto. Posteriormente, el tanque separador se conecta de nuevo al primer receptor, y desde el segundo receptor se puede tomar una muestra para su análisis.

En particular, la finalidad de los receptores 6 de muestra es despojar hidrocarburos atrapados en los poros del polímero. Esto se hace preferentemente con un largo tiempo de permanencia en el receptor y un barrido de nitrógeno. Los receptores 6 de muestra comprenden medios 28 para proporcionar nitrógeno, preferentemente en el fondo de dicho receptor 6. La provisión de nitrógeno en el receptor permite además purgar y purificar el polvo de PE en el receptor 6. El nitrógeno descargado en los receptores se puede retirar por medio de un conducto 29 hasta un recipiente 30 de recogida, por ejemplo, cuenco de aceite de sellado, que puede ser común para dos o varios receptores 6 de muestra. A partir de este recipiente de recogida, el nitrógeno se libera a la atmósfera. Además, los receptores 6 de muestra pueden proporcionarse adicionalmente con medios para medir la explosividad.

En otra realización preferida, los receptores 6 de muestra se proporcionan con un filtro 17, preferentemente en la parte superior del cuerpo 15 tubular de los receptores 6, para evitar que los finos de polvo sean barridos con el nitrógeno que se libera del conducto 29. Estos filtros son preferentemente filtros de bolsa que tienen un chorro de impulso para la limpieza.

El dispositivo de muestreo de acuerdo con la presente invención comprende varios mecanismos de protección para controlar correcta y eficazmente las operaciones del dispositivo de muestreo. Por ejemplo, cuando la presión es demasiado alta en el tanque separador de muestra o cuando un nivel alto se alcanza en el tanque separador de muestra, el mecanismo secuencial de muestreo se detiene y se activa la descarga automática. Cuando se obtiene una presión muy alta en el tanque separador de muestra, las válvulas 4, 5 y las válvulas 38 de descarga están cerradas. En otro ejemplo, un receptor de muestra se puede drenar y vaciar, cuando el desviador 18 está orientado hacia otro receptor de muestra, puesto que la explosividad es suficientemente baja. Otro sistema de control consiste en desviar la transferencia del polvo de PE desde el tanque 3 separador de muestra hasta otro de los receptores 6 de muestra, cuando se obtiene un nivel alto en un primer receptor de muestra. La transferencia del polvo de PE desde el tanque 3 separador de muestra hasta los receptores 6 de muestra a través del conducto 12 se puede interrumpir en caso de una alta presión en el tanque 3 separador de muestra o un nivel alto en los receptores 6 de muestra. Otro sistema de control consiste en cerrar el conducto hacia el analizador 7 de gas en caso de obtener una alta presión en el tanque 3 separador de muestra. Además, cuando se ha registrado una baja presión en el reactor 19 de polimerización, el mecanismo de secuencia de muestreo se detiene y se activa la descarga automática.

Haciendo referencia a continuación a la Figura 2, una representación esquemática de un sistema de reacción de polimerización y recuperación, que utiliza dispositivos de muestreo de acuerdo con la presente invención, se ilustra. La Figura muestra dos reactores de bucle cargados con líquido, que comprende un primer reactor 19 y un segundo reactor 20 conectados en serie por una o más patas 21 de estabilización del primer reactor conectado para la descarga de suspensión del primer reactor 19 a dicho segundo reactor 20. Tal configuración se puede aplicar para la fabricación de PE bimodal. Cada reactor 19, 20 está provisto de un dispositivo 1 de muestreo de acuerdo con la invención. Preferentemente, en el caso de utilizar dos reactores, la presión en el primer reactor 19, está comprendida preferentemente entre 43 y 44 bar, mientras que la presión en el segundo reactor está comprendida entre 41 y 42 bar. La presión es por lo general inferior en el segundo reactor en comparación con el primer reactor para garantizar un caudal suficiente.

El procedimiento para la fabricación de PE bimodal se conoce en la técnica y, por ejemplo, se divulga en el documento US 5.639.834, que describe un procedimiento para la co-polimerización de etileno en dos reactores de bucle cargados con líquido en serie en los que los polímeros de alto y bajo peso molecular medio se producen, respectivamente, en un primer y un segundo reactor. Las condiciones de reacción en el primer y segundo reactores son diferentes para obtener polímeros de alto y bajo peso molecular medio, respectivamente, en el primer y segundo reactores. La corriente de polímero de etileno obtenido en el primer reactor se transfiere al segundo reactor de bucle a través de una o más patas de estabilización del primer reactor, por ejemplo, utilizando seis patas de estabilización cada una cargada de forma independiente con suspensión del reactor, concentrándose los sólidos por sedimentación por gravedad, y siendo descargados.

Para tomar una muestra de la suspensión que se produce en los reactores 19, 20 en dicha configuración, para el análisis de gas de salida y la determinación de las características de la composición del gas y PE polvo producido, un dispositivo de muestreo específico de acuerdo con la presente invención se proporciona en el primer reactor 19 o tanto en el primer 19 como en el segundo reactor 20, como se ilustra en la Figura 2. Sin embargo, debe quedar claro que el dispositivo de muestreo de acuerdo con la presente invención es también muy adecuado para su uso en reactores individuales para la fabricación de polietileno, o en reactores para la fabricación de PE monomodal. El "PE monomodal" se produce mediante el uso de dos reactores, que están operando en paralelo. De acuerdo con tales

reactores, el dispositivo de muestreo de acuerdo con la presente invención puede proporcionarse en ambos reactores.

Como se ilustra en la Figura. 2, los siguientes reactivos se proporcionan en el reactor 19 de polimerización: etileno, co-monómero hexeno-1, diluyente de isobutano, un catalizador e hidrógeno. Los diversos reactivos se pueden introducir en el reactor por medio de uno o varios conductos. La mayoría del efluente de reacción, es decir, la suspensión de polimerización, se retira del reactor 19 por una o más patas 21 de estabilización del primer reactor y se descarga del primer reactor 19 en dicho segundo reactor 20. Un dispositivo 1 de muestreo de acuerdo con la invención se conecta a dicho primer reactor 19. La suspensión retirada a través de los medios 2 y 22 de conducto se proporciona en un tanque 3 separador de muestra. En el tanque 3 separador de muestra se produce la vaporización del monómero, co-monómero, hidrógeno y diluyente; sin embargo, la vaporización se puede producir también al menos parcialmente dentro del conducto 22. Los reactivos que no han reaccionado se retiran del tanque 3 separador de muestra a través de medios 24 de conducto. Una muestra del gas que fluye a través de medios 24 de conducto se proporciona en un analizador 7, preferentemente un analizador cromatográfico. El gas restante que fluye a través del conducto 24 se puede reciclar por medio de una sección 31 de reciclado, y los reactivos separados se pueden alimentar al reactor 19 de polimerización si se desea. El polietileno sólido se proporciona desde el tanque 3 separador de muestra a través de medios 12 de conducto a un receptor 6 de muestra. Las condiciones de reacción en el primer reactor se controlan por medio de un dispositivo de muestreo de acuerdo con la presente invención. Basándose en los resultados obtenidos a partir de este análisis, las condiciones de reacción en el primer reactor se adaptan para obtener un producto de reacción óptimo que abandona el primer reactor 19.

La suspensión se transfiere del primer 19 al segundo reactor 20 por medio de líneas 40. La transferencia de la suspensión de un reactor a otro se realiza preferentemente de forma continua mediante el uso de las patas 21 de estabilización.

El segundo reactor 20 se conecta además por medio de líneas 32 separadoras a un tanque 33 separador. Los reactivos que no han reaccionado se separan de la suspensión entrante en dicho tanque 33 separador. El polvo de polietileno se retira del tanque 33 a través de medios 34 de conducto que conducen el polvo de polietileno a una columna 36 de purga. En el tanque 33 separador, los reactivos sin reaccionar se retiran como vapor del tanque 33 separador a través del conducto 35. El gas que fluye a través del conducto 35 se puede transferir a una sección 31 de reciclado, donde se separan los reactivos en el gas y si desea se alimentan de nuevo al reactor 19 de polimerización. El conducto 35 puede ser provisto además de un analizador 7 de gas para el análisis de una parte del gas que fluye a través de dicho conducto 35. El polvo de PE retirado del tanque 33 separador se trata adicionalmente para eliminar cualquier resto de co-monómero y diluyente proporcionándolos a una columna 36 de purga, donde después el PE se retira adicionalmente a través de medios 37 de conducto. El análisis del polvo de PE se puede hacer con medios 8 de análisis, que se proporcionan en relación con el conducto 34 o con el conducto 37. Preferentemente, los medios 8 proporcionados en relación con el conducto 34 se utilizan cuando el tiempo de residencia en la columna 36 de purga es largo, mientras que los medios 8 proporcionados en relación con el conducto 37 se pueden utilizar cuando el tiempo de residencia en la columna 36 de purga es corto.

Una vez más, un dispositivo de muestreo de acuerdo con la invención se puede conectar en dicho segundo reactor 20, para tomar una muestra y analizar una muestra del segundo reactor 20. La suspensión que se retira a través de los medios 2 y 22 de conducto se proporciona en un tanque 3 separador de muestra. Los reactantes sin reaccionar se evaporan y se eliminan del tanque 3 separador de muestra a través de medios 24 de conducto. Una muestra del gas que fluye a través de los medios 24 de conducto se puede proporcionar en un analizador 7 de gas, preferentemente un analizador cromatográfico. El fluido restante que fluye a través del conducto 24 se puede comprimir y reciclarse de nuevo al reactor 19 o 20 de polimerización después de su paso a través de una sección 31 de reciclado, si se desea. El polvo de PE se proporciona desde el tanque 3 separador de muestra a través de medios 12 de conducto hacia un receptor 6 de muestra para su purificación adicional.

En otra realización preferida, se debe entender que, cuando sea necesario, hay medios y líneas de descarga y purga cuando disponibles en el dispositivo de muestreo de acuerdo con la invención para evitar los riesgos de taponamiento, bloqueo o explosividad.

Con referencia a la Figura 2, se debe observar que el tanque 3 separador de muestra y los receptores 6 de muestra, tienen preferentemente una configuración similar a la del tanque 33 separador y a la de la columna 36 de purga, respectivamente, pero son relativamente mucho más pequeños que el tanque 33 separador y la columna 36 de purga. En una realización preferida, el tanque 3 separador de muestra y los receptores 6 de muestra son al menos 10 veces, y preferentemente 100 veces e incluso más preferentemente 1000 veces más pequeños que el tanque 33 separador y la columna 36 de purga. Esto indica que de acuerdo con la invención pequeños volúmenes de muestras, preferentemente de aproximadamente 40 cm<sup>3</sup>, son suficientes para proporcionar datos precisos y fiables en la reacción con un reactor. Otro aspecto se refiere a un procedimiento para mejorar una reacción de polimerización en un reactor de polimerización. En un aspecto el procedimiento comprende la mejora y optimización de una reacción de polimerización en un reactor de polimerización individual. En una realización, dicho procedimiento comprende las etapas de

- a) tomar una muestra de dicho reactor, preferentemente por medio de un dispositivo de muestreo de acuerdo con la presente invención.
- b) analizar dicha muestra para determinar dichas condiciones de reacción en dicho reactor, y
- c) basándose en los resultados obtenidos en la etapa b), adaptar las condiciones de reacción para mejorar la reacción de polimerización en dicho reactor.

En otro aspecto, el procedimiento comprende la mejora y optimización de una reacción de polimerización en un reactor de polimerización, que consiste en varias partes o varios reactores, que se conectan entre sí en serie. Preferentemente, dicha reacción de polimerización comprende la polimerización de etileno para preparar polietileno bimodal en un primer y un segundo reactores que se conectan entre sí. Dicho procedimiento comprende las etapas de:

- a) tomar una muestra de dicho primer (parte de dicho) reactor 19 con un dispositivo de acuerdo con la presente invención,
- b) analizar dicha muestra para determinar dichas condiciones de reacción en dicho primer (parte de dicho) reactor 19,
- c) basándose en los resultados obtenidos en la etapa b), adaptar las condiciones de reacción en dicho primer y segundo (partes de dichos) reactores para mejorar la reacción de polimerización en dicho primer y segundo (partes de dichos) reactores.

En una realización preferida, dicho procedimiento comprende las etapas de

- a) tomar una muestra de dicho primer (parte de dicho) reactor 19,
- b) analizar dicha muestra para determinar dichas condiciones de reacción en dicho primer (parte de dicho) reactor 19,
- c) basándose en los resultados obtenidos en la etapa b), adaptar las condiciones de reacción en dicho primer (parte de dicho) reactor 19 para proporcionar un producto de reacción optimizado en dicho primer (parte de dicho) reactor, y
- d) transferir dicho producto de reacción a partir de dicho primer (parte de dicho) reactor 19 a dicho segundo (parte de dicho) reactor 20,
- e) opcionalmente, basándose en los resultados obtenidos en la etapa b), adaptar las condiciones de reacción en dicho segundo (parte de dicho) reactor para proporcionar un producto de reacción optimizado en dicho segundo (parte de dicho) reactor, y
- f) transferir en un momento adecuado dicho producto de reacción optimizado a partir de dicho segundo (parte de dicho reactor 20) a los medios de procesamiento adicionales.

En una realización particularmente preferida, el procedimiento comprende proporcionar un reactor en el que dicha primera parte y dicha segunda parte de dicho reactor de polimerización consisten en un primer reactor 19 y un segundo reactor 20 de bucle de líquido, conectados entre sí en serie, en el que el primer reactor 19 tiene una o más patas 21 de estabilización para la descarga de suspensión del primer reactor 19 en dicho segundo reactor 20. El procedimiento es particularmente adecuado para su aplicación para mejorar una reacción de polimerización en un reactor de polimerización durante un procedimiento para preparar polietileno bimodal. Para la preparación de polietileno bimodal, se utilizan dos reactores de polimerización que se conectan entre sí en serie, como por ejemplo se ilustra en la Figura. 2.

La presente invención proporciona un procedimiento para el seguimiento y la optimización de las condiciones de funcionamiento en un primer reactor en el procedimiento de polimerización para la obtención de polietileno. El procedimiento consiste en tomar una muestra del reactor, analizar dicha muestra para determinar las condiciones de reacción operativas en el primer reactor. Un dispositivo de muestreo de acuerdo con la invención se proporciona preferentemente en dicho primer reactor y permite analizar una muestra de dicho reactor y determinar las condiciones de reacción en el primer reactor. Basándose en los resultados de los análisis obtenidos, se pueden adaptar o afinar los parámetros de reacción de operación en el primer reactor, si es necesario, para mejorar la reacción de polimerización en dicho reactor y obtener polietileno con las propiedades deseadas.

Preferentemente, el muestreo se realiza de forma continua y las muestras se analizan con frecuencia, para seguir con precisión hasta la reacción de polimerización en el primer reactor. El análisis de estas muestras se realiza preferentemente en puntos de tiempo definidos. Preferentemente, una muestra de polvo de PE obtenido de los receptores 6 de muestra se analiza cada una o dos horas, y una muestra de gas, obtenida del tanque 3 separador de muestra se analiza automáticamente cada cinco a quince minutos.

En otra realización, el dispositivo de muestreo de acuerdo con la invención se puede proporcionar tanto en un primer como en un segundo reactor. Al proporcionar adicionalmente un dispositivo de muestreo de acuerdo con la invención en el segundo reactor, las muestras de dicho segundo reactor se pueden tomar de forma continua y analizarse con frecuencia y uno es capaz de seguir las condiciones de reacción y la reacción de polimerización en el segundo reactor, y adaptar los parámetros de reacción operativa si se requiere, para mejorar la reacción de polimerización y obtener un producto final que tenga las propiedades deseadas. Una vez que el producto de reacción del primer reactor se ha transferido a la segunda reacción, el procedimiento puede comprender, además, tomar una muestra del segundo reactor; analizar dicha muestra para determinar dichas condiciones de reacción en dicho segundo reactor y basándose en los resultados obtenidos en las condiciones de reacción, afinar y adaptar las condiciones de reacción en la segunda parte de dicho reactor para proporcionar un producto de reacción optimizado como resultado de la reacción en dicha segunda parte de dicho reactor.

El procedimiento permite además determinar el momento adecuado para transferir el producto de reacción que tiene las propiedades deseadas óptimas a los medios de procesamiento adicionales. La transferencia de un producto de

reacción que tiene las propiedades óptimas en un momento óptimo para su posterior procesamiento, mejora considerablemente la calidad del producto de reacción obtenido.

5 Las diferentes propiedades del polietileno (peso molecular, densidad, ...) se pueden ajustar mediante el control de los parámetros de operación de los reactores, tales como la temperatura, concentración de etileno, concentración de hexeno, concentración de hidrógeno, tiempo de residencia. Otros parámetros del reactor se pueden controlar también, tal como la presión del reactor, concentración de sólidos dentro del reactor y la productividad del catalizador, propiedades del polvo, etc...

10 En otra realización preferida, el procedimiento comprende tomar un volumen específico de una muestra a partir de dicha primera parte 19 de dicho reactor. Esto se puede obtener mediante el uso de un mecanismo de muestreo específico. El procedimiento consiste en proporcionar válvulas 4, 5 en conductos 2 que conectan el reactor 19 con unos tanques 3 separadores de muestra, que tienen medios para abrir y cerrar periódicamente de forma secuencial dichas válvulas 4, 5. El mecanismo de cierre y apertura de las válvulas 4, 5 se ha descrito con más detalle anteriormente. El tamaño de muestra se determina por el volumen de la tubería, que se extiende entre la válvula 4 y la válvula 5.

15 En una realización adicional, la presente invención se refiere a un procedimiento, en el que la etapa a) en la que se toma una muestra comprende

20 proporcionar una muestra a partir de dicha primera parte 19 de dicho reactor en uno de los tanques 3 separadores de muestra, mediante la transferencia de dicha muestra a través de un conducto 2 que conecta dicha primera parte 19 de dicho reactor con dicho tanque 3 separador de muestra, separar en dicho tanque 3 separador de muestra las partículas sólidas del gas evaporado en dicha muestra mediante el control de la presión en dicho tanque 3 separador, suministrar dichas partículas sólidas de dicho tanque 3 separador de muestra en uno o más receptores 6 de muestra, mediante la transferencia de dichas partículas sólidas a través de un conducto 12 que conecta dicho tanque 3 separador de muestra con dichos receptores 6 de muestra, y  
25 purificar dichas partículas sólidas en dichos receptores 6 de muestra, mediante desgasificación y secado.

Además, en otra realización adicional, la etapa b) en el presente procedimiento comprende analizar el gas evaporado obtenido a partir de dichos tanques 3 separadores de muestra con los medios 7 de análisis, y analizar las partículas sólidas obtenidas a partir de dichos receptores 6 de muestra con los medios 8 de análisis.

### **Ejemplo**

30 El siguiente ejemplo ilustra la eficacia de la presente invención en el mejor control de las condiciones de polimerización y las propiedades de polímero posteriores.

El reactor utilizado en la presente memoria es un reactor de doble bucle comercial con los dos bucles en configuración secuencial equipados con un sistema de muestreo tal como se ha descrito en la presente memoria.

35 El reactor se utiliza para producir una resina de polietileno bimodal. Las condiciones de polimerización se controlan en ambos reactores para garantizar propiedades de producto adecuadas.

La Figura 3 muestra los efectos del uso del sistema de muestreo de la presente invención para controlar las condiciones de polimerización en el índice de fluidez de fusión de un polietileno bimodal. La Figura 3 muestra la evolución del índice de fusión escalado en el tiempo. El índice de fusión escalado se calcula después de completar la campaña de producción de la siguiente manera: A partir de los índices de flujo de fusión medidos durante las primeras 21 horas se calcula un flujo de fusión medio. El índice de fluidez escalado ("fluctuaciones MI") es el cociente del flujo de fusión real actual y el índice de fluidez de fusión promedio de las primeras 21 horas. Para un sistema perfectamente controlado el cociente asume un valor de 1.

40 En la Figura 3, las primeras 21 horas muestran la evolución del índice de fluidez de fusión escalado cuando el sistema de muestreo de la presente invención estaba en uso. El uso del sistema de muestreo permite controlar el índice de fluidez de fusión del polietileno bimodal dentro de especificaciones muy estrechas.

45 Después de 21 horas el sistema de muestreo de la presente invención se apagó. Esto inmediatamente conllevó a un aumento significativo en la fluctuación del índice de fluidez de fusión en el polietileno bimodal.

Los datos muestran claramente que el sistema de muestreo de la presente invención permite un mejor control de las condiciones de polimerización y, por consiguiente, de las propiedades del producto final.

50

## REIVINDICACIONES

1. Dispositivo (1) para tomar y analizar una muestra representativa de un reactor (19) de polimerización, comprendiendo dicho dispositivo:
- 5 uno o más conductos (2) de muestra conectados a dicho reactor (19) y dispuestos para tomar una muestra de dicho reactor,  
 uno o más tanques (3) separadores de muestra conectado a dichos conductos (2) y dispuestos para separar las partículas sólidas del gas evaporado, y  
 uno o más receptores (6) de muestra conectados a dichos tanques (3) separadores de muestra y dispuestos para purificar dichas partículas sólidas, con lo que  
 10 cada conducto (2) está dotado además de
- una primera válvula (4) de muestra y una segunda válvula (5) de muestra, comprendiendo cada conducto medios para abrir y cerrar periódicamente de forma secuencial dichas válvulas (4, 5) y dispuestos para tomar un volumen específico de una muestra de dicho reactor (19), y  
 15 una válvula (38) de descarga corriente abajo de la primera válvula (4) y corriente arriba de la segunda válvula (5) dispuesta para descargar automáticamente el conducto (2) con un diluyente al reactor (19), en el que un mecanismo de descarga automática se activa después de tomar una muestra del reactor (19) y en el que durante una descarga automática, la primera válvula (4) permanece abierta junto con la válvula (38) de descarga para proporcionar la descarga continua al reactor (19).
2. Dispositivo de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el uno o más tanques (3) separadores están provistos de medios para analizar dicho gas (7) evaporado.
3. Dispositivo de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que el uno o más receptores (6) de muestra están provistos de medios (8) para analizar dichas partículas sólidas.
4. Dispositivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, para la toma y el análisis de una muestra de un reactor (19) de polimerización, por lo que dicho reactor es adecuado para la polimerización de etileno y contiene fluido reactivo que comprende etileno, un diluyente, y un catalizador, y opcionalmente un co-monómero e hidrógeno.
- 25 5. Dispositivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, para la toma y el análisis de una muestra de un reactor (19) de polimerización, por lo que dicho reactor es un reactor de polimerización de bucle de suspensión.
- 30 6. Dispositivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que dichos medios dispuestos para abrir y cerrar periódicamente de forma secuencial dichas válvulas (4, 5) son capaces de abrir dicha primera válvula (4) mientras dicha segunda válvula (5) se mantiene cerrada, cerrar dicha primera válvula (4) mientras dicha segunda válvula (5) se mantiene cerrada, abrir dicha segunda válvula (5) mientras dicha primera válvula (4) se mantiene cerrada y cerrar dicha segunda válvula (5) mientras dicha primera válvula (4) se mantiene cerrada.
- 35 7. Dispositivo de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho tanque (3) separador de muestra consiste en un cuerpo (9) tubular y un fondo (10) cónico, en el que dicho cuerpo (9) tubular y dicho fondo (10) cónico se pueden calentar.
8. Dispositivo de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 7, en el que dicho tanque (3) separador de muestra se conecta a dicho receptor (6) de muestra por medio de un conducto (12) provisto de al menos dos válvulas (13, 14).
- 40 9. Dispositivo de acuerdo con la reivindicación 8, en el que dicho conducto (12) está provisto de una primera (13) y una segunda válvula (14), y en el que dicho conducto (12) está provisto de medios dispuestos para abrir y cerrar periódicamente de forma secuencial dichas válvulas (13, 14), para proporcionar un volumen específico de una muestra en dichos medios (6) de recepción.
- 45 10. Dispositivo de acuerdo con la reivindicación 9, en el que dichos medios dispuestos para abrir y cerrar periódicamente de forma secuencial dichas válvulas (13, 14) son capaces de abrir dicha primera válvula (13) mientras se mantiene dicha segunda válvula (14) cerrada, cerrar dicha primera válvula (13) mientras se mantiene dicha segunda válvula (14) cerrada, abrir dicha segunda válvula (14) mientras se mantiene dicha primera válvula (13) cerrada y cerrar dicha segunda válvula (14) mientras se mantiene dicha primera válvula (13) cerrada.
- 50 11. Dispositivo de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho receptor (6) de muestra consiste en un cuerpo (15) tubular y un fondo (16) cónico, en el que dicho fondo (16) cónico se puede calentar.
12. Dispositivo de acuerdo con la reivindicación 1 o 11, en el que dicho receptor (6) de muestra está provisto además de medios (17) de filtrado.
13. Dispositivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 u 11-12, en el que se proporcionan al menos

dos receptores (6) que se pueden conectar indistintamente a un tanque (3) separador de muestra por medio de un desviador (18).

14. Uso de un dispositivo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-13 para tomar una muestra de un reactor de polimerización y analizar dicha muestra.

5 15. Uso de un dispositivo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-13, para mejorar una reacción de polimerización en un reactor de polimerización.

10 16. Uso de un dispositivo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-13, para mejorar una reacción de polimerización en un primer y en un segundo reactores de polimerización que se conectan entre sí, tomando una muestra de dicho primer reactor de polimerización con el dispositivo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-13 y/o de dicho segundo reactor de polimerización con el dispositivo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-13, y analizando dicha muestra.

15 17. Uso de un dispositivo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-13, para optimizar las condiciones de reacción de polimerización en un segundo reactor de polimerización, tomando una muestra de una primera polimerización con el dispositivo de acuerdo con el reactor de cualquiera de las reivindicaciones 1-13 conectado al mismo y analizando dicha muestra.

18. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 14 a 17, en el que dicho reactor de polimerización es un reactor de polimerización de bucle de suspensión.

20 19. Procedimiento para mejorar una reacción de polimerización para la preparación de polietileno bimodal en un primer (19) y un segundo (20) reactores de polimerización que se conectan entre sí, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de

25 a) tomar una muestra de dicho primer reactor (19) con un dispositivo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13,  
 b) analizar dicha muestra para determinar dichas condiciones de reacción en dicho primer reactor (19),  
 c) basándose en los resultados obtenidos en la etapa b), adaptar las condiciones de reacción en dicho primer reactor (19) y en dicho segundo reactor (20), para mejorar la reacción de polimerización en dicho primer reactor (19) y en dicho segundo reactor (20).

20. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 19, en el que dicho reactor de polimerización es un reactor de polimerización de bucle de suspensión.

21. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 19 o 20, que comprende las etapas de

30 d) tomar una muestra de dicho primer reactor (19),  
 e) analizar dicha muestra para determinar dichas condiciones de reacción en dicho primer reactor (19),  
 f) basándose en los resultados obtenidos en la etapa b), adaptar las condiciones de reacción en dicho primer reactor (19) para proporcionar un producto de reacción optimizado en dicho primer reactor (19).  
 35 g) transferir dicho producto de reacción de dicho primer reactor (19) a dicho segundo reactor (20), y  
 h) opcionalmente, basándose en los resultados obtenidos en la etapa b), adaptar las condiciones de reacción en dicho segundo reactor para proporcionar un producto de reacción optimizado en dicho segundo reactor, y  
 i) transferir en un momento adecuado dicho producto de reacción optimizado de dicho segundo reactor (20) a los medios de procesamiento adicionales.

40 22. Procedimiento para optimizar las condiciones de reacción de polimerización para la preparación de polietileno bimodal en un segundo reactor (20) de polimerización de bucle de suspensión, conectado a un primer reactor (19) de polimerización de bucle de suspensión, que comprende:

45 a) tomar una muestra de dicha primera suspensión del reactor de polimerización de bucle con un dispositivo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13,  
 b) analizar dicha muestra, y  
 c) basándose en los resultados obtenidos en la etapa b), adaptar las condiciones de reacción en dicho segundo reactor (20) para proporcionar un producto de reacción optimizado en dicho primer reactor (20).

23. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 19 a 22, que comprende tomar un volumen específico de una muestra de dicho primer reactor (19).

50 24. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 19 a 23, en el que la etapa a) comprende proporcionar una muestra de dicho primer reactor (19) a un tanque (3) separador de muestra, mediante la transferencia de dicha muestra a través de un conducto (2) que conecta dicho primer reactor (19) con dicho tanque (3) separador de muestra, separar en dicho tanque (3) separador de muestra las partículas sólidas del gas evaporado en dicha muestra mediante el control de la presión en dicho tanque (3) separador,

suministrar dichas partículas sólidas de dicho tanque (3) separador de muestra a uno o más receptores (6) de muestra, mediante la transferencia de dichas partículas sólidas a través de un conducto (12) que conecta dicho tanque (3) separador de muestra con dichos receptores (6) de muestra, y purificar dichas partículas sólidas en dichos receptores (6) de muestra, mediante desgasificación y secado.

5 25. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 19 a 23, en el que la etapa b) comprende

analizar el gas evaporado obtenido de dichos tanques (3) separadores de muestra con medios (7) de análisis, y analizar las partículas sólidas obtenidas a partir de dichos receptores (6) de muestra con medios (8) de análisis.

26. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 19 a 25, que comprende:

10 proporcionar un primer (19) y un segundo (20) reactores de bucle de líquido, y conectar dicho primero (19) con dicho segundo (20) reactores de bucle de líquido en serie mediante una o más patas (21) de estabilización del primer reactor conectado para la descarga de suspensión del primer reactor (19) a dicho segundo reactor (20).

15 27. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 19 a 26, mediante el que dicha muestra se toma de un primer reactor y se analiza por medio de un dispositivo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-13.

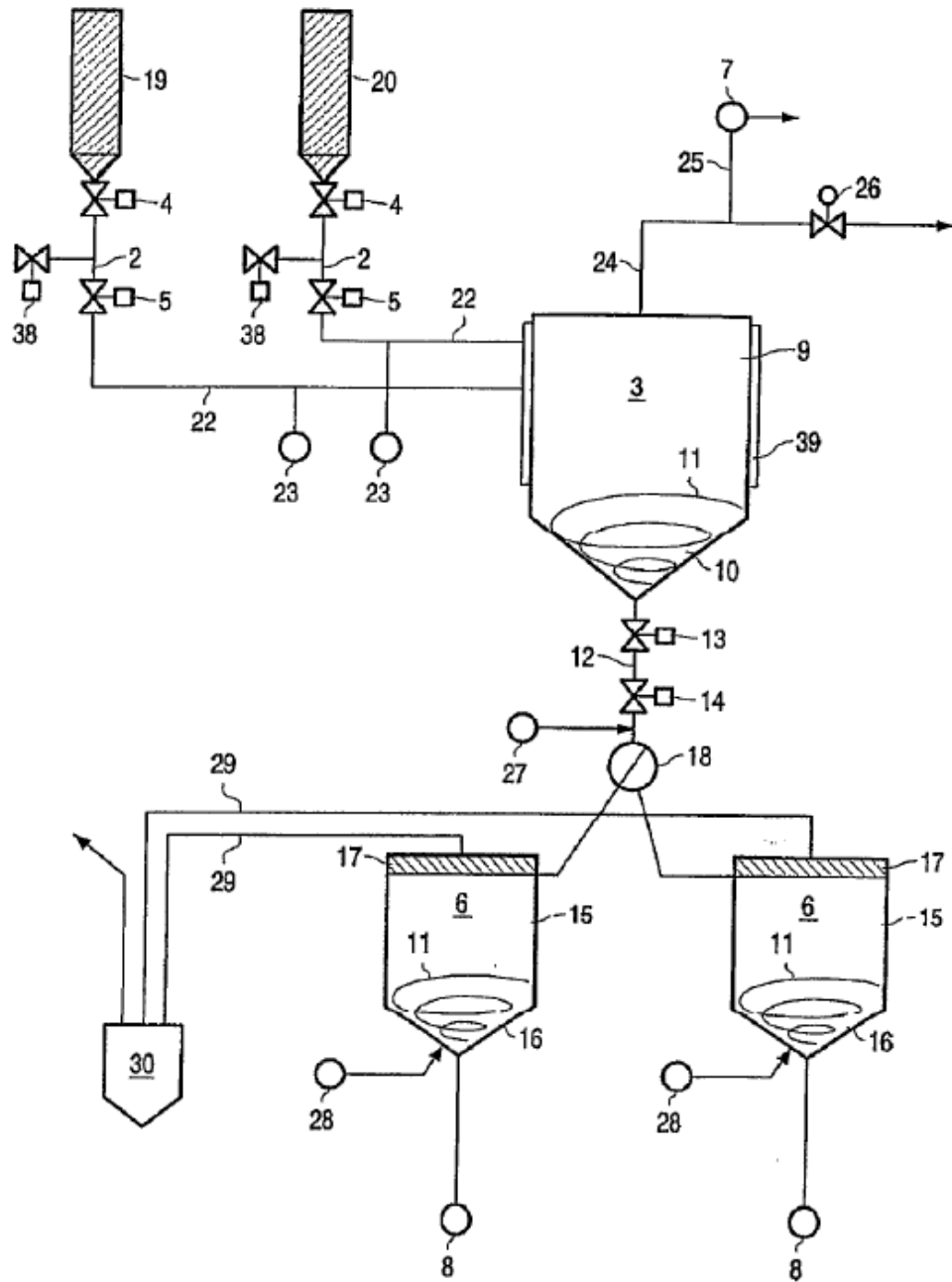


FIG. 1



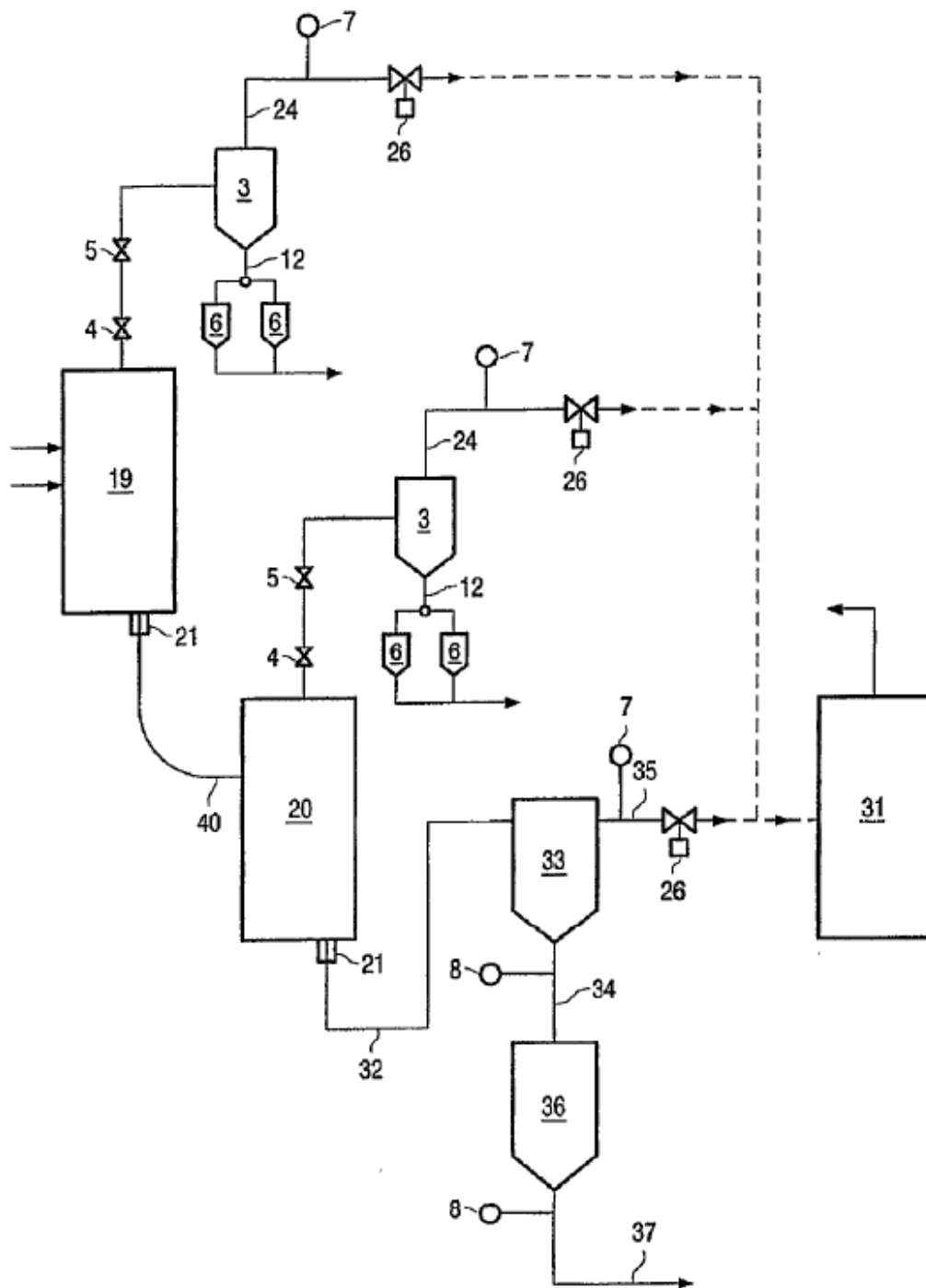


FIG. 2

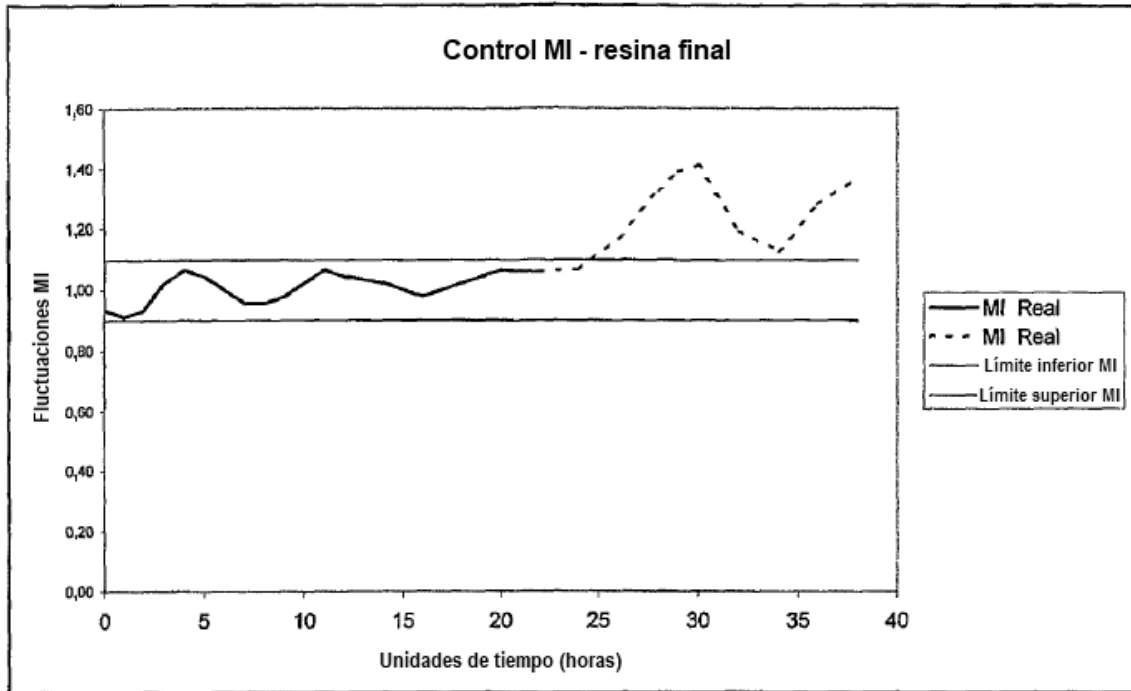


Fig. 3