(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 514 691**

(51) Int. CI.:

B01J 8/00 (2006.01)
C08F 2/00 (2006.01)
C08F 210/16 (2006.01)
C08F 2/01 (2006.01)
C08F 10/00 (2006.01)
F03B 17/00 (2006.01)
C08F 4/659 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.07.2011 E 11737965 (1)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.07.2014 EP 2477733**

(54) Título: **Procedimiento de suministro de catalizador a un reactor de polimerización**

(30) Prioridad:

30.07.2010 EP 10171369

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.10.2014

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

DEWACHTER, DAAN y
BRUSSELLE, ALAIN

(74) Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de suministro de catalizador a un reactor de polimerización

Campo técnico de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento de suministro de suspensión de catalizador a un reactor de polimerización usando un dispositivo de desplazamiento positivo. Ventajosamente, la presente invención se puede usar en fabricación química, específicamente en la polimerización de olefinas, en particular etileno (PE).

Antecedentes de la invención

Las poliolefinas, tales como polietileno (PE), se sintetizan por medio de polimerización de olefinas, tales como monómeros de etileno (CH_2=CH_2). Debido a que resultan baratos, seguros, estables frente a la mayoría de los entornos y fáciles de procesar, los polímeros de polietileno son útiles en muchas aplicaciones. De acuerdo con las propiedades, el polietileno se puede clasificar en varios tipos, tales como, pero sin limitarse a LDPE (Polietileno de Baja Densidad), LLDPE (Polietileno Lineal de Baja Densidad), y HDPE (Polietileno de Alta Densidad). Cada tipo de polietileno tiene características y propiedades diferentes.

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

Una vez que se ha recogido el producto polimérico del reactor y se han retirado los residuos de hidrocarburos, se seca el producto polimérico, se pueden añadir aditivos y finalmente se puede someter el polímero a extrusión y formación de microgránulos.

La polimerización de etileno implica la polimerización de monómero de etileno en el reactor en presencia de un catalizador de polimerización y opcionalmente, si se requiere dependiendo del catalizador usado, un agente de activación. Los catalizadores apropiados para la preparación de polietileno comprenden catalizadores de tipo cromo, catalizadores Ziegler-Natta y catalizadores metalocenos. Normalmente, el catalizador se usa en forma de partículas.

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

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

Pueden surgir complicaciones durante la producción de poliolefinas, en particular polietilenos. Es importante controlar las condiciones de reacción, incluyendo la temperatura de reacción y las concentraciones de reaccionantes, para obtener poliolefinas con propiedades adecuadas. Las reacciones de polimerización también pueden ser sensibles a la cantidad y tipo de catalizador usado. Una dosis por debajo de lo necesario o el fallo en el suministro del catalizador conducen a un procedimiento de polimerización insuficiente y no rentable, mientras que una dosis por encima de lo necesario del catalizador puede conducir a reacciones en cadena peligrosas. Generalmente, la dosificación incorrecta de catalizador puede conducir a condiciones de reacción sub-óptimas y/o tiempo de parada por mantenimiento inesperado y en ocasiones mayor del reactor de polimerización de etileno.

El documento WO 2005/077522 describe un procedimiento y un aparato para preparar y suministrar una suspensión de catalizador a un reactor de polimerización en el que se usa un dispositivo de bombeo para transferir la suspensión de catalizador al reactor de polimerización. El sistema proporciona, en ambos lados del dispositivo de bombeo, medios de lavado con el fin de mantenerlo desobstruido.

Por consiguiente, sigue siendo necesario en la técnica garantizar que se encuentra disponible una cantidad apropiada de catalizador para la producción de una poliolefina con el fin de reducir los costes de producción, controlar las condiciones de procedimiento y/o generar productos finales de elevada calidad y con elevado

rendimiento.

La bomba dosificadora de tipo diafragma de proceso, con dos cámaras en la que cada cámara comprende una bola dispuesta entre las paredes de dichas cámaras, estando las cámaras conectadas una a la otra por medio de una cámara de bomba, se encuentra disponible comercialmente en la tecnología de núcleo TACMINA.

Sumario de la invención

Sorprendentemente, los presentes inventores han encontrado un modo para mejorar los procedimientos de preparación de poliolefinas y solucionar los problemas anteriores y otros de la técnica anterior. Por consiguiente, la presente invención se refiere a un procedimiento para alimentar una suspensión de catalizador metaloceno a un reactor de bucle de poliolefina usando un dispositivo de desplazamiento positivo que comprende una primera cámara y una segunda cámara, presentando cada cámara una entrada y una salida y comprendiendo cada cámara una bola dispuesta entre las paredes de dicha cámara, estando dichas cámaras operativamente conectadas una a la otra por medio de una cámara de bomba, que comprende la etapa de activación de la bomba, de manera que:

a) se carga el dispositivo de desplazamiento positivo con la suspensión de catalizador en el interior de la cámara de bomba por medio de aspiración de la suspensión de catalizador entre la bola y la pared de la primera cámara; y
b) se descarga la suspensión de catalizador en el interior del reactor de bucle por medio de desplazamiento de la suspensión de catalizador entre la bola y la pared de la segunda cámara,

en la que, la diferencia entre el diámetro de cada una de dichas bolas y el diámetro de cada una de dichas cámaras está comprendido entre 5 y 200 veces el tamaño medio de partículas (d50) de dicho catalizador. En una realización, dicha bomba es una bomba de pistón. En una realización preferida, dicha bomba es una bomba de membrana.

La presente invención también engloba el uso de un dispositivo de desplazamiento positivo para alimentar una suspensión de catalizador metaloceno a un reactor de bucle de suspensión de polimerización, y un dispositivo de desplazamiento positivo que comprende una primera cámara y una segunda cámara, teniendo cada cámara una entrada y una salida y comprendiendo cada cámara una bola dispuesta entre las paredes de dicha cámara, estando dichas cámaras operativamente conectadas una a la otra por medio de una cámara de bomba, en la que, la diferencia entre el diámetro de dicha bola y el diámetro de dicha cámara está comprendido entre 5 y 200 veces el tamaño medio de partícula (d50) de dicho catalizador.

Sorprendentemente, los presentes inventores han encontrado que la invención conduce a menores costes de producción, condiciones de procedimiento mejor controladas y/o productos finales más óptimos. Los presentes inventores han descubierto que la invención proporciona beneficios con el tiempo con menos fallo y/o bloqueo de la bomba cuando se usa un catalizador metaloceno, menos desgaste, tiempo de parada por mantenimiento más reducido, productos más óptimos y menores costes de producción. En particular, sorprendentemente, los presentes inventores han descubierto que el dispositivo de desplazamiento positivo de la invención permite una dosificación precisa y bien controlada en el tiempo de suspensión de catalizador metaloceno abrasivo, en particular de catalizador metaloceno sobre un soporte de sílice porosa.

Ahora se describe de forma adicional la presente invención. En los siguientes capítulos, se definen con más detalle diferentes aspectos de la invención. Cada aspecto definido de este modo se puede combinar con cualquier otro aspecto o aspectos, a menos que se indique claramente lo contrario. En particular, cualquier característica indicada como preferida o ventajosa se puede combinar con cualquier otra característica o características indicadas como preferidas o ventajosas. Los números de referencia se refieren a las figuras anexas a la presente memoria.

Breve descripción de las figuras

La Figuras 1A y 1B ilustran esquemáticamente el corte transversal de dispositivos de desplazamiento positivo para su uso de acuerdo con una realización de la invención.

La Figura 2 ilustra esquemáticamente un aparato para controlar la inyección de catalizador en un reactor de polimerización que se puede equipar con un dispositivo de desplazamiento positivo de acuerdo con una realización de la presente invención.

Descripción detallada de la invención

Antes de describir el presente procedimiento que se usa en la invención, debe entenderse que la presente invención no está limitada a los procedimientos particulares, componentes o dispositivos descritos, y dichos procedimientos, componentes y dispositivos pueden, por supuesto, variar. También debe entenderse que no se pretende que la terminología usada en la presente memoria sea limitante, debido a que el alcance de la presente invención se encuentra limitado únicamente por las reivindicaciones adjuntas.

Según se usa en la presente memoria, las formas en singular "un", "una" y "el", "la" incluyen tanto las referencias en singular como en plural, a menos que el contexto indique claramente lo contrario.

Los términos "comprender", "comprende" y la expresión "formado por", según se usan en la presente memoria, son sinónimos de "incluir", "incluye" o "que contiene", "contiene", e incluyen o presentan un extremo abierto y no excluyen miembros, elementos o etapas de procedimiento adicionales no mencionados. Los términos "comprender", "comprende" y la expresión "formado por" también incluyen la expresión "que consiste en".

La enumeración de intervalos numéricos por medio de puntos finales incluye todos los números y fracciones subsumidos dentro de los respectivos intervalos, así como también los puntos finales enumerados.

El término "aproximadamente", según se usa en la presente memoria, cuando se refiere a un valor medible tal como un parámetro, una cantidad, una duración de tiempo, y similares, significa que engloba variaciones de +/- 10 % o menos, preferentemente de +/- 5 % o menos, más preferentemente de +/- 1 %, y todavía más preferentemente de +/- 0,1 % o menos a partir del valor especificado, con tal de que dichas variaciones resulten apropiadas para llevarse a cabo en la invención divulgada. Debe entenderse que el valor al cual se refiere el modificador "aproximadamente" se refiere, por sí mismo, también al valor descrito de forma específica y preferida.

A menos que se defina lo contrario, todos los términos usados en la divulgación de la invención, que incluyen los términos científicos y técnicos, tienen el significado que se comprende comúnmente por parte del experto ordinario en la técnica a la cual pertenece la presente invención. Por medio de recomendaciones adicionales, se incluyen las definiciones para los términos usados en la memoria descriptiva para apreciar mejor las consideraciones de la presente invención.

La referencia durante toda la presente memoria descriptiva a "una realización" significa que se incluye una característica o estructura particular descrita en conexión con la realización, en al menos una realización de la presente invención. De este modo, las apariciones de las frases "en una realización" en diversos puntos a lo largo de la presente memoria descriptiva no necesariamente se refieren todas a la misma realización, sino que pueden hacerlo. Además, las características o estructuras particulares se pueden combinar de cualquier forma apropiada, como resultará evidente para la persona experta en la técnica a partir de la presente divulgación, en una o más realizaciones. Además, aunque algunas realizaciones descritas en la presente memoria incluyen algunas características, pero no otras, incluidas en otras realizaciones, se pretende que las combinaciones de características de diferentes realizaciones se encuentren dentro del ámbito de la invención, y formen diferentes realizaciones, como se entenderá por parte de los expertos en la técnica. Por ejemplo, en las siguientes reivindicaciones, se pueden usar cualesquiera de las realizaciones reivindicadas en cualquier combinación.

La presente invención se refiere a un procedimiento para alimentar una suspensión de catalizador metaloceno en un reactor (1) de bucle de polimerización de olefinas usando un dispositivo (5) de desplazamiento positivo, dispositivo de desplazamiento positivo que comprende una primera cámara y una segunda cámara, teniendo cada cámara una entrada y una salida y comprendiendo cada cámara una bola dispuesta entre las paredes de dicha cámara, en el que dichas cámaras están conectadas una a la otra (por ejemplo, en comunicación fluida) por medio de una cámara de bomba, en la que, la diferencia entre el diámetro de dicha bola y el diámetro de dicha cámara está comprendida entre 5 y 200 veces el tamaño medio de partícula (d50) de dicho catalizador. Dicho procedimiento comprende la etapa de activación de la bomba, de manera que:

- se introduce el dispositivo de desplazamiento positivo con la suspensión de catalizador en el interior de la cámara de bomba por medio de aspiración de la suspensión de catalizador entre la bola y la pared de la primera cámara; y

- se descarga la suspensión de catalizador en el interior del reactor de bucle por medio de desplazamiento de la suspensión de catalizador entre la bola y la pared de la segunda cámara.

En una realización, cada cámara comprende una pared superior, y una pared inferior, conectadas una a la otra por medio de una pared periférica. La pared inferior de cada cámara está provista de una abertura, referida en la presente memoria como la entrada de la cámara. La pared superior de cada cámara está provista de una abertura, referida en la presente memoria como la salida de la cámara.

Preferentemente, la entrada del dispositivo de desplazamiento positivo está conectada a un recipiente de mezcla de catalizador con un conducto de conexión. Preferentemente, la entrada del dispositivo de desplazamiento positivo está conectada a la entrada de la primera cámara, más preferentemente en la pared inferior de la primera cámara. Preferentemente, la salida del dispositivo de desplazamiento positivo está conectada a un reactor de bucle por medio de una tubería de alimentación de catalizador. Preferentemente, la salida del dispositivo de desplazamiento positivo está ubicada en la segunda cámara, más preferentemente la salida del dispositivo de desplazamiento positivo es la salida de la segunda cámara ubicada en la pared superior de dicha cámara.

En una realización, la diferencia entre el diámetro de dicha bola y el diámetro de dicha cámara está comprendido entre 10 y 200 veces el tamaño medio de partícula (d50) de dicho catalizador. Por la expresión "la diferencia entre el diámetro de dicha bola y el diámetro de dicha cámara" o "margen diametral" se entiende un espacio de intervención o distancia que permite el juego libre, como entre las partes de la máquina. En la invención, se hace referencia particular al espacio de intervención entre la bola y la cámara que contiene dicha bola. En una realización, dicha diferencia o margen diametral está comprendida entre 10 y 100 veces, más preferentemente entre 15 y 50 veces,

del modo más preferido aproximadamente 20 veces el tamaño medio de partícula (d50) de dicho catalizador.

En una realización preferida, dicha diferencia o margen diametral es de al menos 1000 µm. En una realización más preferida, dicho margen diametral es de al menos 1500 µm, preferentemente de al menos 2000 µm, preferentemente al menos 2500 µm, preferentemente al menos 300 µm.

En una realización, dicha primera cámara tiene una forma cilíndrica. En una realización, la abertura de la pared superior (la salida) está normalmente bloqueada por medio de una barrera. Preferentemente, la bola permanece dentro de la primera cámara. Preferentemente, la bola de la primera cámara tiene un diámetro tal que bloquea la entrada de la primera cámara, preferentemente durante la descarga del dispositivo de desplazamiento positivo, evitando de este modo el flujo en retroceso posterior. Preferentemente, el diámetro de la bola es mayor que el diámetro de la entrada de la primera cámara. Preferentemente, la diferencia entre el diámetro de dicha bola y el diámetro de dicha cámara es de al menos 1000 µm, por ejemplo al menos 1500 µm, por ejemplo al menos 2000 µm. Preferentemente, la barrera de la primera cámara evita que la bola bloquee y/o abandone la salida de la primera cámara. Preferentemente, el diámetro de la bola es mayor que el espacio provisto por la abertura de la pared superior y la barrera. Preferentemente, la bola - cuando no está sometida a fuerzas externas - se mueve libremente a lo largo de la primera cámara, más preferentemente dentro de la pared periférica de la primera cámara.

En una realización, dicha segunda cámara tiene forma esférica. En una realización, la abertura de la pared superior (la salida) de la segunda cámara está parcialmente bloqueada por medio de una barrera. Preferentemente, la bola permanece en el interior de la segunda cámara. Preferentemente, la bola de la segunda cámara tiene un diámetro tal que bloquea la abertura de la parte inferior de la segunda cámara, preferentemente durante la carga del dispositivo de desplazamiento positivo, evitando de este modo el flujo en retroceso posterior. Preferentemente, el diámetro de la bola de la segunda cámara es mayor que el diámetro de la entrada de la segunda cámara. Preferentemente, la diferencia entre el diámetro de dicha bola y el diámetro de dicha cámara es de al menos 1000 µm, por ejemplo de al menos 1500 µm, por ejemplo de al menos 2000 µm. Preferentemente, la barrera de la segunda cámara evita que la bola bloquee y/o abandone la salida de la segunda cámara. Preferentemente, el diámetro de la bola es mayor que el espacio provisto por la abertura en la pared superior y la barrera. Preferentemente, la bola - cuando no está sometida a fuerzas externas - se mueve libremente en la segunda cámara, más preferentemente a lo largo de la pared periférica de la segunda cámara.

Se proporciona una cámara de bomba entre dicha primera cámara y dicha segunda cámara. En una realización, dicha cámara de bomba tiene una pared inferior, que corresponde a una pared superior de la primera cámara y una pared superior que corresponde a la pared inferior de la segunda cámara. La cámara de bomba está, de este modo, en comunicación con la primera y segunda cámara a través de la salida de dicha primera cámara y la entrada de dicha segunda cámara. Preferentemente, la bomba, tal y como se usa en el dispositivo de desplazamiento positivo de la presente invención, es una bomba de pistón o de membrana, que comprende un pistón o una membrana accionada por una bomba (o accionador) por medio de un eje que conecta dicho pistón/membrana a dicha bomba. En una realización, dicha cámara de bomba comprende una parte alargada, en la que se dispone un pistón para que se mueva hacia atrás y hacia adelante en el interior de dicha parte alargada, pudiéndose mover dicho pistón entre una primera posición en la que el pistón se desplaza en dicha parte alargada y el dispositivo se carga con la suspensión de catalizador, y una segunda posición en la que el pistón vuelve a dicha parte alargada de la cámara intermedia y el dispositivo descarga la suspensión de catalizador. En una realización, la parte alargada está dispuesta en dicha cámara de bomba de manera que en la primera posición el pistón se introduce en la cámara sin bloquear la entrada y la salida de dicha cámara. Preferentemente, el pistón se ajusta de forma deslizable en la cámara de bomba de parte alargada.

En otra realización, dicha cámara de bomba comprende una parte, en la que la membrana está dispuesta para moverse hacia atrás y hacia adelante en el interior de dicha parte, pudiéndose mover dicha membrana entre una primera posición en la que la membrana se desplaza parcialmente en dicha parte y el dispositivo se carga con la suspensión de catalizador, y una segunda posición en la que la membrana vuelve a dicha parte y el dispositivo descarga la suspensión de catalizador.

La presente invención también se refiere a un procedimiento de uso de un dispositivo de desplazamiento positivo como se describe en la presente memoria, en particular una bomba de desplazamiento positivo, para suministrar la suspensión de catalizador metaloceno a un reactor de bucle de polimerización de olefinas.

Tras la activación de la bomba del dispositivo de desplazamiento positivo y el aumento del volumen interno del dispositivo de desplazamiento positivo (preferentemente de la cámara de la bomba), el dispositivo de desplazamiento positivo de la presente invención se carga preferentemente con suspensión de catalizador. Preferentemente, la suspensión de catalizador se mueve a través de la entrada del dispositivo de desplazamiento positivo y la abertura (salida) de la primera cámara. Preferentemente, la suspensión de catalizador pasa alrededor de la bola de la primera cámara, más preferentemente a través de un espacio (y) entre la bola y la pared periférica de la primera cámara, en la que preferentemente dicho espacio (y) es de al menos 500 µm. Preferentemente, la suspensión de catalizador pasa a través de la abertura (salida) de la pared superior de la primera cámara. Preferentemente, la suspensión de catalizador llena la cámara de expansión de la bomba.

Preferentemente, dicha activación de la bomba conduce a que la bola de la segunda cámara bloquee la entrada de la segunda cámara. En una realización, dicha bola está bloqueando dicha entrada ya que está experimentando succión a través de la entrada tras la activación de la bomba. De acuerdo con la invención, la diferencia entre el diámetro de dicha bola y el diámetro de dicha cámara está comprendida entre 5 y 200 veces el tamaño medio de partícula (d50) de dicho catalizador, preferentemente dicha diferencia.

Tras la activación de la bomba del dispositivo de desplazamiento positivo y la disminución del volumen interno del dispositivo de desplazamiento positivo (preferentemente la cámara de la bomba), preferentemente el dispositivo de desplazamiento positivo de la presente invención descarga la suspensión de catalizador en el interior del reactor. Preferentemente, la suspensión de catalizador se mueve a través de la abertura en la pared inferior (entrada) de la segunda cámara. Preferentemente, la suspensión de catalizador hace pasar la bola a la segunda cámara, más preferentemente pasa a través de un espacio (x) entre la bola y la pared periférica de la segunda cámara, en la que preferentemente dicho espacio (x) es de al menos 500 μm. Preferentemente, la suspensión de catalizador pasa a través de la abertura de la pared superior (salida) de la segunda cámara, descargándose de este modo a partir de dicho dispositivo. Preferentemente, la suspensión de catalizador se mueve a través de la salida de la segunda cámara al interior del reactor de polimerización. Preferentemente, dicha activación de la bomba conduce a que la bola de la primera cámara bloquee la entrada de la primera cámara. En una realización, dicha bola de la primera cámara está bloqueando dicha entrada de dicha primera cámara por medio de la presión que empuja tras la activación de la bomba.

La presente invención es particularmente apropiada para suministrar (alimentar) el catalizador metaloceno, preferentemente la suspensión de catalizador metaloceno, y más preferentemente la suspensión de catalizador diluida, a un reactor de polimerización. La expresión "suspensión de catalizador" se refiere a partículas sólidas de catalizador formadas en un diluyente líquido apropiado para la polimerización de etileno. Según se usa en la presente memoria, el término "suspensión" se refiere a una composición que comprende partículas sólidas de catalizador y un diluyente. Las partículas sólidas se pueden suspender en el diluyente, bien de forma espontánea o por medio de técnicas de homogeneización, tal como mezcla. Las partículas sólidas se pueden distribuir de manera no homogénea en un diluyente y formar un sedimento o depósito. Por la expresión "partículas sólidas" se entiende un sólido provisto de una colección de partículas, tal como por ejemplo un polvo o granulado. En la presente invención, es especialmente aplicable a un catalizador proporcionado sobre un soporte. Preferentemente, el soporte es un soporte de sílice (Si). Según se usa en la presente memoria, el "catalizador" se refiere a una sustancia que provoca un cambio en la velocidad de reacción de polimerización sin consumirse durante la reacción. En la presente invención, resulta especialmente aplicable a catalizadores metalocenos.

La expresión "catalizador metaloceno" se usa en la presente memoria para describir cualesquiera complejos de metal de transición que consisten en átomos metálicos unidos a uno o más ligandos. Los catalizadores metalocenos son compuestos de los metales de transición del Grupo IV de la Tabla Periódica tales como titanio, circonio, hafnio, etc., y tienen una estructura coordinada con un compuesto metálico y ligandos formados por uno o dos grupos de ciclo-pentadienilo, indenilo, fluorenilo o sus derivados. El uso de catalizadores metalocenos en la polimerización de polietileno tiene varias ventajas. La clave para los metalocenos es la estructura del complejo. Se pueden variar la estructura y geometría del metaloceno para adaptarse a la necesidad específica del producto dependiendo del polímero deseado. Los metalocenos comprenden un sitio de metal único, que permite más control de la ramificación y de distribución de peso molecular del polímero. Se insertan los monómeros entre el metal y la cadena polimérica en desarrollo.

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

$$(Ar)_2MQ_2 \qquad (I);$$

o

$$R"(Ar)_2MQ_2 \qquad (II)$$

en las que los metalocenos de acuerdo con la fórmula (I) son metalocenos que no contienen puentes y los metalocenos de acuerdo con la fórmula (II) son metalocenos con puente;
en la que dicho metaloceno de acuerdo con la fórmula (I) o (II) tiene dos Ar unidos a M que pueden ser iguales o diferentes uno de otro;
en la que Ar es un grupo o resto de anillo aromático, y en la que cada Ar está seleccionado de forma independiente entre el grupo que consiste en ciclopentadienilo, indenilo, tetrahidroindenilo o fluorenilo, en el que cada uno de dichos grupos pueden estar opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes que están seleccionados cada uno de forma independiente entre el grupo que consiste en halógeno, un hidrosililo, un grupo SiR_3 en el que R es un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, y un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y en la que dicho hicrocarbilo opcionalmente contiene uno o más átomos seleccionados entre el grupo que comprende B, Si, S, O, F, Cl y P;
en la que M es un M de metal de transición seleccionado entre el grupo que consiste en titanio, circonio, hafnio y vanadio; y preferentemente es circonio;
en la que cada Q está seleccionado de forma independiente entre el grupo que consiste en un halógeno; un

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

en la que R" es un grupo divalente o resto que une dos grupos Ar y está seleccionado entre el grupo que consiste en un alquileno-C_1-C_{20}, un germanio, un silicio, un siloxano, una alquilfosfina y una amina, y en la que R" está opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes cada uno seleccionado de forma independiente entre el grupo que consiste en halógeno, un hidrosililo, un grupo SiR_3 en el que R es un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, y un hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y en el que dicho hidrocarbilo opcionalmente contiene uno o más átomos seleccionados entre el grupo que comprende B, Si, S, O, F, Cl y P.

Se pretende que la expresión "hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono", según se usa en la presente memoria, se refiera a un resto seleccionado entre el grupo que comprende un alquilo C_1-C_{20} lineal o ramificado; cicloalquilo C_3-C_{20}; arilo C_6-C_{20}; alquilarilo C_7-C_{20} y arilalquilo C_7-C_{20}, o cualquiera de sus combinaciones. Grupos hidrocarbilo ejemplares son metilo, etilo, propilo, butilo, amilo, isoamilo, hexilo, isobutilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, cetilo, 2-etilhexilo y fenilo. Átomos de halógeno ejemplares incluyen cloro, bromo, flúor y yodo y de estos átomos de halógeno, se prefieren flúor y cloro.

Ejemplos ilustrativos de catalizadores metalocenos comprenden, pero no se limitan a, dicloruro de bis(ciclopentadienil)circonio (Cp_2ZrCl_2), dicloruro de bis(ciclopentadienil)titanio (Cp_2TiCl_2), dicloruro de bis(ciclopentadienil)hafnio (Cp_2HfCl_2); dicloruro de bis(tetrahidroindenil)circonio, dicloruro de bi(indenil) circonio y dicloruro bis(n-butil-ciclopentadienil)circonio; dicloruro de etilenbis(4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil)circonio, dicloruro de etilenbis(1-indenil)circonio, dicloruro de dimetilsililen bis(2-metil-4-fenil-inden-1-il)circonio, dicloruro de (ciclopentadienil)(fluoren-9-il)circonio y dicloruro de [1-(4-terc-butil-2-metil-ciclopentadienil)](fluoren-9-il)circonio.

Preferentemente, los catalizadores metalocenos se proporcionan sobre un soporte sólido. Preferentemente, el soporte es un sólido inerte, orgánico o inorgánico, que es químicamente no reactivo con cualquiera de los componentes del catalizador metaloceno convencional. Los materiales de soporte apropiados para el catalizador sobre un soporte de la presente invención incluyen óxidos inorgánicos sólidos, tales como sílice, alúmina, óxido de magnesio, óxido de titanio, óxido de torio, así como también óxidos mixtos de sílice y uno o más óxidos metálicos del Grupo 2 ó 13, tales como óxidos mixtos de sílice-magnesia y sílice-alúmina. La sílice, alúmina y óxidos mixtos de sílice y uno o más óxidos metálicos del Grupo 2 ó 13 son materiales de soporte preferidos. Ejemplos preferidos de dichos óxidos mixtos son sílice-alúminas. La más preferida es sílice. La sílice puede estar en forma granular, aglomerada, pirógena u otra forma. Preferentemente, el soporte es un compuesto de sílice. En una realización preferida, el catalizador metaloceno se proporciona sobre un soporte sólido, preferentemente un soporte de sílice, del modo más preferido un soporte de sílice porosa. De acuerdo con una realización preferida, la invención se refiere a un catalizador metaloceno sobre un soporte de sílice porosa. Preferentemente, el soporte de sílice porosa tiene un área superficial entre 200 y 700 m^2/g.

Preferentemente, el soporte de sílice tiene un volumen de poro comprendido entre 0,5 y 3 ml/g. Preferentemente, el soporte de sílice tiene un diámetro medio de poro comprendido entre 50 y 300 angstrom.

En una realización preferida, un catalizador de polimerización para su uso con el presente dispositivo es un catalizador metaloceno-alumoxano que consiste en un metaloceno y un alumoxano que están unidos sobre un soporte de sílice porosa.

Preferentemente, el catalizador metaloceno tiene un tamaño medio de partícula D50 de al menos 30 μm, y preferentemente como máximo 100 μm, más preferentemente como máximo 70 μm y del modo más preferido de como máximo 50 μm.

Preferentemente, el catalizador está presente con un diámetro medio de partículas (D50) entre 30 y 50 μm. El D50 se mide por medio de análisis de difracción láser sobre un analizador de tipo Malvern una vez que se ha colocado el catalizador en suspensión en ciclohexano. El D50 se define como el tamaño de partícula para el cual el cincuenta por ciento en volumen de las partículas tiene un tamaño menor de D50. Los sistemas Malvern incluyen las series Malvern 2000, Malvern 2600 y Malvern 3600.

Preferentemente, el catalizador está presente en una concentración de 0,01 a 50 % en peso, más preferentemente de 0,1 a 10 % en peso de la suspensión de catalizador. Preferentemente, el resto de la suspensión comprende un diluyente.

Según se usa en la presente memoria, el término "diluyente" se refiere a diluyentes, preferentemente en forma líquida que están en estado líquido, preferentemente líquido en las condiciones del reactor. Los diluyentes que son apropiados para ser usados de acuerdo con la presente pueden comprender, pero sin limitarse a, diluyentes de hidrocarburo tales como disolventes de hidrocarburo alifático, cicloalifático y aromático, o versiones halogenadas de dichos disolventes. Los disolventes preferidos son C_{12} o menor, hidrocarburos saturados de cadena lineal o ramificada, hidrocarburos C_5 a C_9 aromáticos o alicíclicos saturados o hidrocarburos C_2 a C_6 halogenados. Ejemplos de disolventes ilustrativos no limitantes son butano, isobutano, pentano, hexano, heptano, ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano, metil ciclopetano, metil ciclohexano, isooctano, benceno, tolueno, xileno, cloroformo, clorobencenos,

tetracloroetileno, dicloroetano y tricloroetano. En una realización preferida de la presente invención, dicho diluyente es isobutano. No obstante, debería resultar evidente a partir de la presente invención que se pueden aplicar también otros diluyentes de acuerdo con la presente invención.

Opcionalmente, se puede añadir un agente de activación al reactor. La expresión "agente de activación" se refiere a materiales que se pueden usar junto con un catalizador con el fin de mejorar la actividad del catalizador durante la reacción de polimerización. En la presente invención, se hace referencia particularmente a un compuesto de organoaluminio, que está opcionalmente halogenado, que tiene 12 fórmula general $AlR^1R^2R^3$ o AlR^1R^2Y, en la que R^1, R^2 y R^3 es un alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono y R^1, R^2, R^3 pueden ser iguales o diferentes, y en la que Y es hidrógeno o un halógeno, como se divulga en los documentos US 6930071 y US 6864207. Agentes de activación preferidos son tri-etil aluminio (TEAl), tri-isobutil aluminio (TIBAl), tri-metil aluminio (TMA) y metil-metil-etil aluminio (MMEAl). TEAl resulta particularmente preferido.

La presente invención resulta particularmente apropiada para proporcionar un catalizador metaloceno a una procedimiento de polimerización para preparar una poliolefina, y preferentemente polietileno, y más preferentemente para preparar polietileno monomodal o bimodal. Etileno polimeriza en un diluyente líquido en presencia del catalizador, opcionalmente un agente de activación, opcionalmente un co-monómero, opcionalmente hidrógeno y opcionalmente otros aditivos, produciéndose de este modo una suspensión de polimerización.

Según se usa en la presente memoria, la expresión "suspensión de polimerización", o "suspensión polimérica" significa sustancialmente una composición de multi-fase que incluye al menos sólidos poliméricos y una fase líquida, siendo la fase líquida la fase continua. Los sólidos incluyen un catalizador y una olefina polimerizada, tal como polietileno. Los líquidos incluyen un diluyente inerte, tal como isobutano, un monómero disuelto tal como etileno, un comonómero, agentes de control de peso molecular, tales como hidrógeno, agentes antiestáticos, agentes anti-obstrucción, neutralizantes y otros aditivos de procedimiento.

La polimerización de etileno apropiada incluye, pero sin limitarse a, homopolimerización de etileno, copolimerización de etileno y un co-monómero de 1-olefina superior.

Según se usa en la presente memoria, el término "co-monómero" se refiere a co-monómeros de olefina que son apropiados para la polimerización con monómeros de etileno. Los co-monómeros pueden comprender, pero sin limitarse a, alfa-olefinas C_3-C_{20} alifáticas. Ejemplos de alfa-olefinas C_3-C_{20} alifáticas incluyen propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno y 1-eicoseno.

El término "co-polímero" se refiere a un polímero que se prepara por medio de unión de dos tipos diferentes en la misma cadena polimérica. El término "homo-polímero" se refiere a un polímero que se prepara por medio de unión de monómeros de etileno, en ausencia de co-monómeros. En una realización de la presente invención, dicho co-monómero es 1-hexeno.

Preferentemente, el presente procedimiento usa al menos un dispositivo de desplazamiento positivo, preferentemente una bomba para alimentar la suspensión de catalizador metaloceno a un reactor de bucle de polimerización. Los reactores de bucle de polimerización de olefinas de la presente invención, preferentemente los reactores de bucle de polimerización de etileno, comprenden una pluralidad de tuberías interconectadas, que definen una trayectoria de reactor. El reactor comprende una o más tuberías para la introducción de reaccionantes. Preferentemente, se suministra catalizador, y opcionalmente un agente de activación, al reactor por medio de al menos un dispositivo de desplazamiento positivo como se describe en el presente procedimiento. Preferentemente, la suspensión de polimerización se hace circular de forma direccional por todo el reactor de bucle por medio de una o más bombas, tales como una bomba de flujo axial. Preferentemente, la bomba está alimentada por un motor y comprende un eje y uno o más impulsores rotatorios. Preferentemente, el reactor está provisto además de una o más patas de sedimentación, provistas de válvulas de aislamiento que se abren en condiciones normales y que se pueden cerrar, por ejemplo, para aislar una pata de sedimentación de la operación. Preferentemente, las patas de sedimentación están provistas de válvulas de descarga o de extracción de producto que pueden ser de cualquier tipo, y que permiten la descarga periódica o continua de la suspensión polimérica. Preferentemente, la suspensión polimérica procedente de las patas de sedimentación se mueve a través de una o más tuberías de recuperación de producto hasta una zona de recuperación de producto o, por ejemplo, hasta un segundo reactor de bucle.

La polimerización se puede llevar a cabo en un amplio intervalo de temperaturas. Preferentemente, la temperatura está dentro del intervalo de aproximadamente 0 ºC hasta aproximadamente 110 ºC. Un intervalo más preferido es de aproximadamente 60 ºC a aproximadamente 110 ºC, más preferentemente de aproximadamente 80 a 110 ºC.

Preferentemente, la presión del reactor se mantiene entre 20 y 100 bar, de 30 a 50 bar, más preferentemente a una presión de 37 a 45 bar.

La invención se puede comprender con detalle haciendo referencia a las realizaciones ilustradas en las Figuras 1A, 1B y 2.

La Figura 1A representa esquemáticamente la sección de corte transversal de un dispositivo de desplazamiento

positivo de acuerdo con una realización de la invención. El dispositivo 5 de desplazamiento positivo comprende una primera cámara 5-6 y una segunda cámara 5-3, que presentan cada una de ellas una entrada 5-13, 5-12 y una salida 5-18, 5-9 y que comprenden cada una de ellas una bola 5-4, 5-5 dispuesta entre las paredes 5-14, 5-19 de dicha cámara, estando dichas primera y segunda cámara 5-6, 5-3 en comunicación fluida una con la otra por medio de una cámara de bomba 5-2 dispuesta entre dichas primera y segunda cámaras 5-6, 5-3. De acuerdo con la invención, el diseño de las cámaras y la bola es tal que la diferencia entre el diámetro de cada bola 5-5, 5-4 y el diámetro de cada cámara 5-6, 5-3 está comprendida entre 5 y 200 veces el tamaño medio de partícula (d50) de dicho catalizador metaloceno.

La primera cámara 5-6 comprende una pared superior 5-17 y una pared inferior 5-16, conectadas una a la otra por una pare periférica 5-14. La pared inferior 5-16 de la primera cámara 5-6 está provista de una abertura 5-13, denominada en la presente memoria como entrada 5-13 o puerto de entrada 5-13 de la primera cámara 5-6. La pared superior 5-17 de la primera cámara 5-6 está provista de una abertura 5-18, denominada en la presente memoria como salida 5-18 o puerto de salida 5-18 de la primera cámara 5-6. En una realización, el dispositivo 5 de desplazamiento positivo tiene una entrada 5-8 que conecta dicho dispositivo 5 a un recipiente de mezcla de catalizador (no mostrado). La entrada 5-8 del dispositivo 5 de desplazamiento positivo está conectada a la entrada 5-13 de la primera cámara 5-6. La salida 5-18 de la pared superior 5-17 de la primera cámara 5-6 está parcialmente bloqueada por medio de una barrera 5-15, evitando de este modo que la bola 5-5 dispuesta en dicha cámara 5-6 bloquee la citada salida 5-18. En una realización, la diferencia entre el diámetro de dicha bola 5-5 y el diámetro de dicha cámara 5-6 está comprendida entre 5 y 200 veces el tamaño medio de partícula (d50) de dicho catalizador. Preferentemente, cuando dichos dispositivos se encuentran en uso, la suspensión de catalizador pasa alrededor de la bola 5-5 de la primera cámara 5-6, a través de un espacio (y) entre la bola y la pared periférica de la primera cámara, en la que preferentemente dicho espacio (y) es de al menos 500 µm.

La segunda cámara 5-3 comprende una pared superior 5-22, y una pared inferior 5-21, conectadas una a la otra por medio de una pared periférica 5-19. La pared inferior 5-21 de la segunda cámara 5-3 está provista de una abertura 5-12, denominada en la presente memoria como entrada 5-12 o puerto de entrada 5-12 de la segunda cámara 5-13. La pared superior 5-22 de la segunda cámara 5-3 está provista de una abertura 5-9, denominada en la presente memoria como salida 5-9 o puerto de salida 5-9 de la segunda cámara 5-3. La salida 5-9 de la pared superior 5-22 de la segunda cámara 5-3 se bloquea parcialmente por medio de una barrera 5-20, evitando de este modo que la bola 5-4 dispuesta en dicha cámara 5-3 bloque la citada salida 5-9. En una realización, la salida 5-9 de la segunda cámara 5-3 está conectada a un reactor de bucle por medio de una tubería de alimentación (no mostrada). En una realización, la diferencia entre el diámetro de dicha bola 5-4 y el diámetro de dicha segunda cámara 5-3 está comprendida entre 5 y 200 veces el tamaño medio de partícula (d50) de dicho catalizador. Preferentemente, cuando dichos dispositivos se encuentran en uso, la suspensión de catalizador pasa alrededor de la bola 5-4 de la segunda cámara 5-6, a través del espacio (x) entre la bola y la pared periférica de la segunda cámara, en la que preferentemente dicho espacio (x) es de al menos 500 µm.

Se dispone la cámara 5-2 de bomba de pistón entre dicha primera cámara 5-6 y dicha segunda cámara 5-3. La cámara de bomba 5-2 tiene una pared inferior 5-17, que corresponde a la pared superior 5-17 de la primera cámara 5-6 y una pared superior 5-21 que corresponde a la pared inferior 5-21 de la segunda cámara 5-3. De este modo, la cámara de bomba 5-2 está en comunicación con la primera cámara 5-6 y la segunda cámara 5-3 a través de la salida 5-18 de la primera cámara 5-6 y la entrada 5-12 de la segunda cámara 5-3. La cámara de bomba también comprende una pared periférica 5-23 conectada a una parte 5-25 hueca alargada. Se dispone un pistón 5-1 en dicha parte alargada 5-25, dispuesto para moverse hacia atrás y hacia adelante, en el interior de dicha parte alargada 5-5 como viene indicado por medio de las flechas 5-11. El pistón 5-1 está conectado a un eje 5-10 conectado de forma operativa a una bomba (no mostrada).

El pistón 5-1 se puede mover hacia los lados como viene indicado por medio de las flechas 5-11, alargando y reduciendo de este modo el tamaño de la cámara de bomba 5-12. Tras el movimiento del pistón 5-11 en la parte alargada 5-25 fuera de la pared 5-23 de la cámara de bomba 5-2 y la ampliación del volumen interno de la cámara de bomba 5-2, la suspensión de catalizador fluye desde el recipiente de mezcla (no mostrado) y un conducto (no mostrado) a través de la entrada 5-8 y a través de la abertura 5-13, como viene ilustrado por medio de la flecha 5-24, al interior de la primera cámara 5-6. La suspensión de catalizador carga el dispositivo 5 de desplazamiento positivo gracias al movimiento a través del espacio (y) entre la bola 5-5 y la pared 5-14 de la primera cámara 5-6. La barrera 5-15 evita que la bola 5-5 abandone la primera cámara 5-6 y/o bloquee la abertura 5-18 de la parte superior 5-17 de la primera cámara 5-6, permitiendo que la bola 5-5 se mueva libremente dentro de la pared 5-14 de la primera cámara 5-6. Durante esa etapa, la bola 5-4 bloquea la entrada 5-12 de la segunda cámara 5-3, evitando que la segunda cámara 5-3 descargue su contenido en el interior de la cámara 5-2 de bomba de ampliación o que la suspensión de catalizador penetre en la segunda cámara 5-3 procedente de la cámara 5-2. La suspensión de catalizador se mueve a través de la abertura 5-18 y se introduce en la cámara de expansión 5-2 de la bomba.

Tras el movimiento del pistón 5-1 en la parte alargada 5-25 hacia la pared 5-23 de la cámara de bomba 5-2 y la reducción del volumen interno de la cámara de bomba 5-2, la suspensión de catalizador fluye desde la cámara de bomba 5-2 a través de la entrada 5-12 al interior de la segunda cámara 5-3. La suspensión de catalizador pasa a través del espacio (x) entre la bola 5-4 y la pared 5-19 de la segunda cámara 5-3. La barrera 5-20 evita que la bola 5-4 abandone la segunda cámara 5-3 y/o bloquee la abertura 5-9 de la segunda cámara 5-3, permitiendo que la bola

5-4 se mueva libremente dentro de la pared 5-19 de la segunda cámara 5-3. Durante esa etapa, la bola 5-5 bloquea la entrada 5-13 de la primera cámara 5-6, evitando que la suspensión de catalizador penetre o salga del dispositivo de desplazamiento positivo a través de la entrada 5-8. La suspensión de catalizador se mueve a través de la abertura 5-9 de la parte superior 5-22 de la segunda cámara 5-3 y se alimenta en el interior de un reactor de bucle (no mostrado).

La Figura 1B representa esquemáticamente la sección de corte transversal de un dispositivo de desplazamiento positivo de acuerdo con otra realización de la invención. El dispositivo 5 de desplazamiento positivo comprende una primera cámara 5-6 y una segunda cámara 5-3, que presentan cada una de ellas una entrada 5-13, 5-12 y una salida 5-18, 5-9 y que comprenden cada una de ellas una bola 5-4, 5-5 dispuesta entre las paredes 5-14, 5-19 de dicha cámara, estando dichas primera y segunda cámaras 5-6, 5-3 en comunicación fluida la una con la otra por medio de una cámara de bomba 5-2 dispuesta entre la citada primera y segunda cámaras 5-6, 5-3, estando dicha cámara de bomba provista de una membrana 5-102. De acuerdo con la invención, el diseño de las cámaras y la bola es tal que la diferencia entre el diámetro de cada bola 5-5, 5-4 y el diámetro de cada cámara 5-6, 5-3 está comprendida entre 5 y 200 veces el tamaño medio de partícula (d50) de dicho catalizador metaloceno.

La primera cámara 5-6 y la segunda cámara 5-3 se describen en la figura 1A.

La cámara 5-2 de bomba de membrana está dispuesta entre dicha primera cámara 5-6 y dicha segunda cámara 5-3. La cámara de bomba 5-2 tiene una pared inferior 5-17, que corresponde a la pared superior 5-17 de la primera cámara 5-6 y una pared superior 5-21 que corresponde a la pared inferior 5-21 de la segunda cámara 5-3. La cámara de bomba 5-2, de este modo, está en comunicación fluida con la primera cámara 5-6 y la segunda cámara 5-3 a través de la salida 5-18 de dicha primera cámara 5-6 y la entrada 5-12 de la segunda cámara 5-3. La cámara de bomba también comprende una pared periférica 5-23 conectada a una parte hueca limitada por paredes 5-104. Se dispone una membrana 5-102 en dicha parte, dispuesta para moverse hacia atrás y hacia adelante, dentro de la cámara 5-102 como viene indicado por medio de las flechas 5-111. La membrana 5-102 se encuentra conectada a un eje 5-101 por medio de un elemento de conexión 103, estando dicho eje 5-101 conectado de forma operativa a una bomba (no mostrada).

La membrana 5-102 se puede mover como viene indicado por medio de las flechas 5-111, de modo que alarga y reduce el tamaño de la cámara de bomba 5-2. Una vez que la membrana 5-102 se encuentra fuera de la pared 5-23 de la cámara de bomba 5-2 y amplía el volumen interno de la cámara de bomba 5-2, la suspensión de catalizador fluye desde el recipiente de mezcla (no mostrado) y un conducto (no mostrado) a través de la entrada 5-8 y a través de la abertura 5-13, como viene ilustrado por medio de la flecha 5-24, al interior de la cámara 5-6. La suspensión de catalizador carga el dispositivo 5 de desplazamiento positivo moviéndose a través del espacio (y) entre la bola 5-5 y la pared 5-14 de la primera cámara 5-6. La barrera 5-15 evita que la bola 5-5 abandone la primera cámara 5-6 y/o bloquee la abertura 5-18 de la parte superior 5-17 de la primera cámara 5-6, permitiendo que la bola 5-5 se mueva libremente dentro de la pared 5-14 de la primera cámara 5-6. Durante esa etapa, la bola 5-4 bloquea la entrada 5-12 de la segunda cámara 5-3, evitando que la segunda cámara 5-3 descargue su contenido en el interior de la cámara 5-2 de bomba de alargamiento o que la suspensión de catalizador penetre en la segunda cámara 5-3 desde la cámara de bomba 5-2. La suspensión de catalizador se mueve a través de la abertura 5-18 y carga la cámara de expansión 5-2 de la bomba.

Una vez que la membrana 5-102 se ha movido hacia la pared 5-23 de la cámara de bomba 5-2 y se reduce el volumen interno de la cámara de bomba 5-2, la suspensión de catalizador fluye desde la cámara de bomba 5-2 a través de la entrada 5-12 al interior de la cámara 5-3. La suspensión de catalizador pasa a través del espacio (x) entre la bola 5-4 y la pared 5-19 de la segunda cámara 5-3. La barrera 5-20 evita que la bola 5-4 abandone la segunda cámara 5-3 y/o bloquee la abertura 5-9 de la segunda cámara 5-3, permitiendo que la bola 5-4 se mueva libremente dentro de la pared 5-19 de la segunda cámara 5-3. Durante esa etapa, la bola 5-5 bloquea la entrada 5-13 de la primera cámara 5-6, evitando que la suspensión de catalizador penetre o salga del dispositivo de desplazamiento positivo a través de la entrada 5-8. La suspensión de catalizador se mueve a través de la abertura 5-9 de la parte superior 5-22 de la segunda cámara 5-3 y se alimenta al interior de un reactor de bule (no mostrado).

La Figura 2 ilustra un aparato para controlar la inyección de catalizador en un reactor de polimerización que puede estar equipado con un dispositivo de desplazamiento positivo de acuerdo con una realización de la invención. El aparato comprende uno o más recipientes de almacenamiento de catalizador 2 (uno mostrado), o el denominado recipiente o tanque de fango 2 que contiene la suspensión sólido-líquido de catalizador y un diluyente. En una realización, preferentemente el aparato se usa para catalizador metaloceno.

Los catalizadores se pueden proporcionar por ejemplo en forma seca en tambores comercialmente disponibles o depósitos auxiliares 26. Se transfiere el catalizador por medio de una válvula a través de la tubería 27 hasta el recipiente de almacenamiento 2. En general, dichos tambores 26 que contienen el polvo de catalizador seco no son capaces de soportar presiones elevadas. Por ejemplo, la presión de dicho tambor puede comprender aproximadamente entre 1,1 y 1,5 bar, y preferentemente 1,3 bar. Dependiendo del diluyente usado, puede ser necesario poner el catalizador en condiciones de presión elevada en el recipiente de almacenamiento 2. Usando los sistemas apropiados, por tanto, el catalizador preferentemente se transfiere desde dichos tambores hasta un recipiente de almacenamiento 2, que resulta apropiado para soportar presiones elevadas, si es necesario por medio

del disolvente. Este es, por ejemplo, el caso cuando se usa isobutano, debido a que este diluyente únicamente es líquido a niveles de presión elevada. En el caso de usar, por ejemplo, hexano como diluyente, no se requiere recipiente de almacenamiento 2, ya que este diluyente es líquido a presiones bajas. De acuerdo con una realización preferida, se proporciona un catalizador metaloceno desde los tambores 26 hasta un recipiente de almacenamiento 2 a través de un conducto 27, preferentemente por medio de transferencia neumática de nitrógeno o por gravedad. No obstante, es evidente que otros tipos de alimentación de catalizador al recipiente de almacenamiento también son apropiados y se encuentran dentro del ámbito de la presente invención. En una realización alternativa, también se puede proporcionar el catalizador en un recipiente comercial que resulte apropiado para la manipulación de presiones elevadas comprendidas entre 7 y 16 bar. En tal caso, dicho recipiente comercial se considera un recipiente de almacenamiento 2 y el catalizador se puede alimentar directamente desde este recipiente comercial en un recipiente de mezcla 3.

La suspensión de catalizador se transfiere por medio del conducto 6 desde los recipientes de almacenamiento 2 hasta el recipiente de mezcla 3, en el que dicha suspensión de catalizador se diluye para obtener una concentración apropiada para su uso en una reacción de polimerización. Preferentemente, el conducto 6 está equipado con una válvula de dosificación 9 que permite la alimentación de un caudal controlado de catalizador en el recipiente de mezcla 3. El recipiente de mezcla 3 también está provisto de un agitador magnético 25 para mantener la homogeneidad de la suspensión.

Además, el aparato comprende de manera adicional uno o más conductos 4 que conectan el recipiente de mezcla 3 con un reactor de polimerización 1 y a través de los cuales se bombea la suspensión de catalizador diluida desde dicho recipiente de mezcla 3 hasta el reactor 1, por medio de al menos un dispositivo 5 de desplazamiento positivo, como se describe en la presente memoria, proporcionado en estos conductos 4. Posteriormente, se puede suministrar el catalizador al reactor 1, por ejemplo, por medio de la válvula 22. El suministro del catalizador al reactor de polimerización usando el dispositivo de desplazamiento positivo de la invención permite la dosificación precisa y bien controlada con el tiempo de la suspensión de catalizador abrasiva y viscosa. El presente dispositivo de desplazamiento positivo tiene la ventaja adicional de adaptarse particularmente bien para soportar la diferencia de presión entre la tubería de alimentación del catalizador y el reactor de polimerización.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de alimentación de una suspensión de catalizador metaloceno en un reactor (1) de bucle de polimerización de olefinas usando un dispositivo (5) de desplazamiento positivo que comprende una primera cámara (5-6) y una segunda cámara (5-3), presentando cada cámara una entrada (5-13, 5-12) y una salida (5-18, 5-9) y comprendiendo cada cámara una bola (5-5, 5-4) dispuesta entre las paredes (5-14, 5-19) de dicha cámara, estando dichas cámaras conectadas de forma operativa la una con la otra por medio de una cámara de bomba (5-2), que comprende la etapa de activación de la bomba por medio de:

a) cargar el dispositivo (5) de desplazamiento positivo con la suspensión de catalizador en el interior de la cámara de bomba (5-2) por medio de aspiración de la suspensión de catalizador entre la bola (5-5) y la pared (5-14) de la primera cámara (5-6); y
b) descargar la suspensión de catalizador en el interior del reactor de bucle (1) por medio de desplazamiento de la suspensión de catalizador entre la bola (5-4) y la pared (5-19) de la segunda cámara (5-3),

en el que, la diferencia entre el diámetro de cada bola (5-5, 5-4) y el diámetro de cada cámara (5-6, 5-3) está comprendido entre 5 y 200 veces el tamaño medio de partícula (d50) de dicho catalizador metaloceno.

2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho tamaño medio de partícula (d50) de dicho catalizador es de al menos 30 μm.

3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, en el que dicho tamaño medio de partícula (d50) de dicho catalizador está comprendido entre 30-50 μm.

4. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que dicha diferencia es de al menos 1000 μm.

5. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que dicha bomba es una bomba de membrana.

6. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que dicha bomba es una bomba de pistón.

7. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el catalizador es un catalizador metaloceno sobre un soporte de sílice porosa.

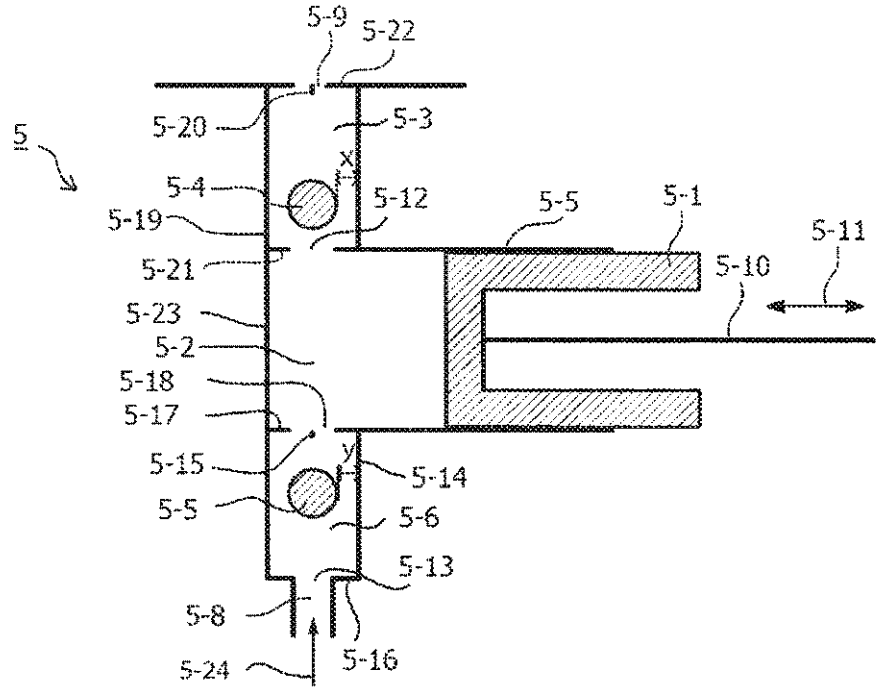

5
5-9
5-22
5-20
5-3
5-4
5-12
5-19
5-5
5-1
5-11
5-21
5-10
5-23
5-2
5-18
5-17
5-15
5-14
5-5
5-6
5-13
5-8
5-16
5-24

FIG.1A

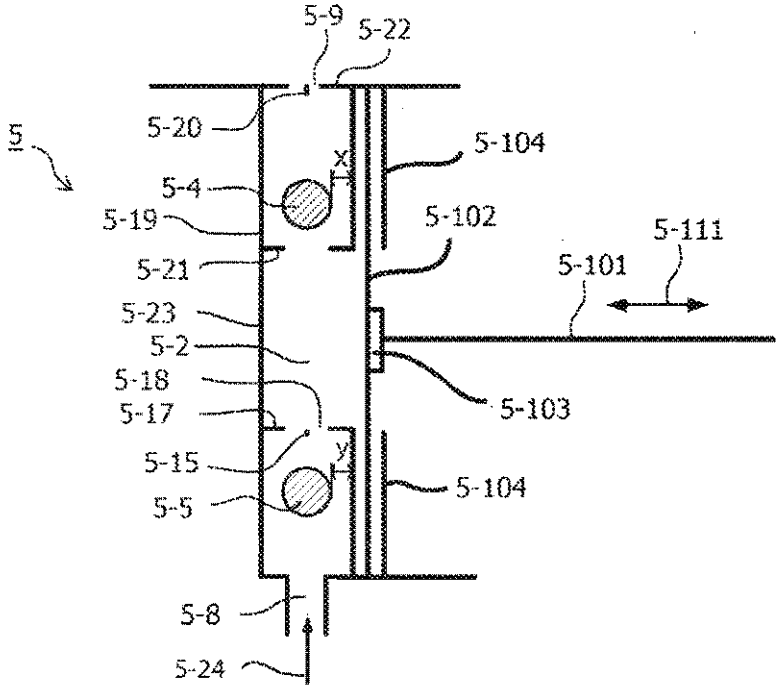

5
5-9
5-22
5-20
5-104
5-4
5-19
5-102
5-111
5-21
5-101
5-23
5-2
5-18
5-103
5-17
5-15
5-104
5-5
5-8
5-24

FIG.1B

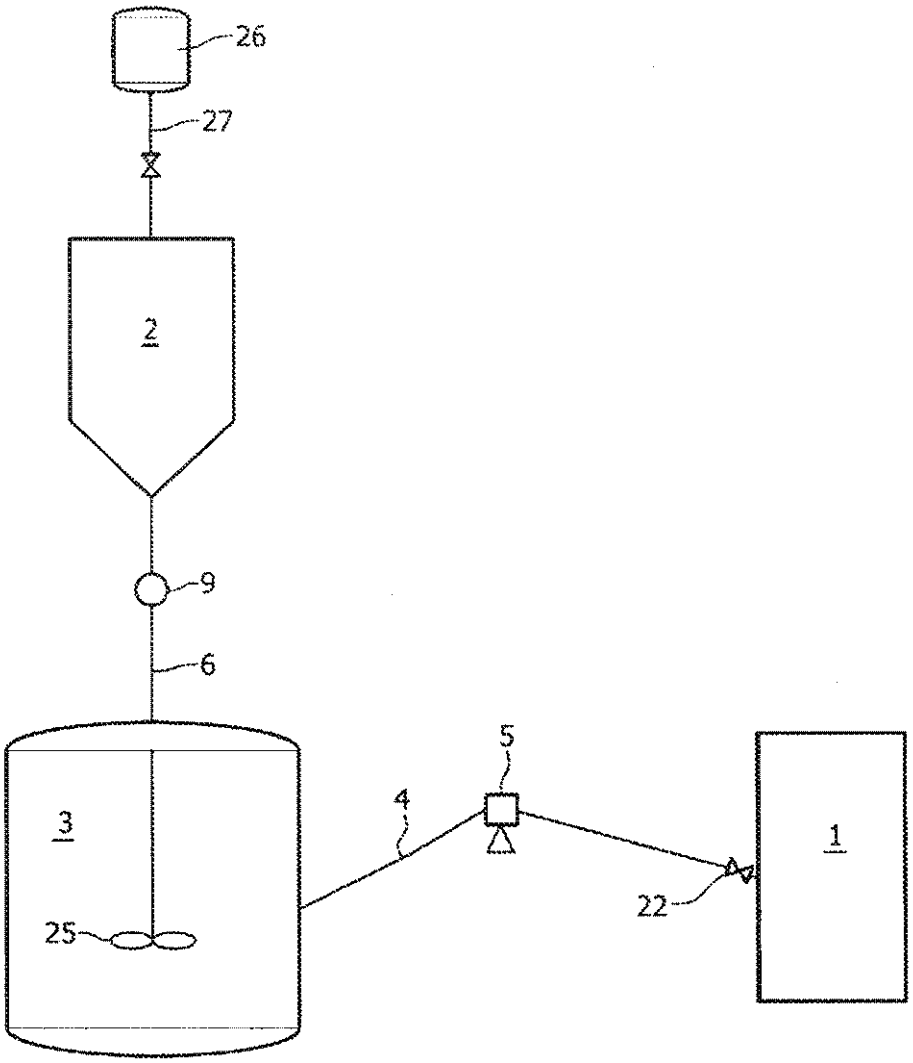


FIG. 2