

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 07.04.00.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 12.10.01 Bulletin 01/41.

56 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

60 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

71 Demandeur(s) : BP CHEMICALS SNC Société en nom
collectif — FR.

72 Inventeur(s) :

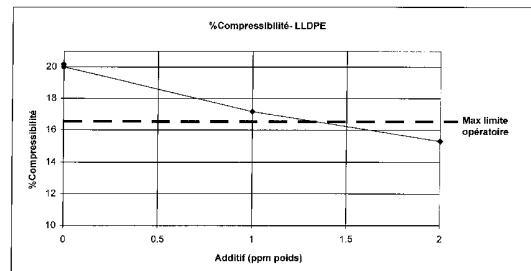
73 Titulaire(s) :

74 Mandataire(s) : BP CHEMICALS SNC.

54 METHODE DE MESURE DE COMPRESSIBILITE A CHAUD DE POUDRE.

57 La présente invention concerne une méthode de me-
sure de compressibilité à chaud de poudre.

En particulier, la présente invention concerne une mé-
thode de mesure de compressibilité à chaud de poudre de
polymère, de préférence de polyéthylène.



5 La présente invention concerne une méthode de mesure de compressibilité à chaud de poudre.

En particulier, la présente invention concerne une méthode de mesure de compressibilité à chaud de poudre de polymère, de préférence de polyéthylène.

10

La littérature décrit des méthodes de mesure de compressibilité de poudre. A titre d'exemple, on citera le "Johanson Indicizer™ System" dont une description de l'appareillage et du principe sont décrits respectivement dans "Bulk Solids Handling" Vol. 12, N°2, May 1992, pages 237-240 et dans

15 "Part E : Journal of Process Mechanical Engineering", 1996, pages 1 à 8.

Le problème majeur rencontré avec ces méthodes connues réside dans la difficulté de mise en oeuvre de la méthode en ligne à l'échelle industrielle ainsi que dans le temps qu'il faut pour la réaliser.

Il existe donc dans l'art un besoin de méthode de mesure de compressibilité
20 de poudre qui soit non seulement facile à mettre en oeuvre mais encore suffisamment rapide à réaliser.

La présente invention permet de pallier à ce manquement en proposant une mesure de compressibilité à chaud de poudre qui est simple et rapide.

25

Ainsi, la présente invention concerne une méthode de mesure de compressibilité à chaud de poudre caractérisé en ce qu'elle comprend les étapes suivantes :

- on remplit un récipient vertical gradué d'un volume V1 de poudre chaude, en veillant à ce que la surface supérieure de ce volume de poudre soit plane,
- on dépose sur cette surface supérieure de poudre un piston qui est guidé verticalement et qui coulisse librement à l'intérieur du récipient, la section du piston étant de forme identique à celle du récipient et de dimension légèrement inférieure,
- on laisse pendant un temps suffisant le piston effectuer son action de compression de la poudre par l'effet du poids du piston,
- on mesure à l'aide du récipient gradué le volume V2 de poudre ainsi comprimée, et
- on calcule la compressibilité (%) au moyen de l'équation

$$K = ((V1 - V2) / V1) * 100$$

- 15 Cette nouvelle méthode est particulièrement importante car sa simplicité, sa rapidité et son efficacité permettent également de la mettre en oeuvre directement sur les ateliers industriels, immédiatement après que les poudres aient été produites, afin d'envisager instantanément des mesures opératoires correctives en cas de déviation des propriétés de compressibilité.
- 20 En effet, la Demanderesse a trouvé que la mesure de compressibilité des poudres selon la présente invention était directement liée à la propriété de coulabilité des dites poudres ; si la coulabilité devient mauvaise (ce qui se traduit par une valeur élevée de la compressibilité K), on peut
- 25 immédiatement envisager une action corrective qui permettra d'éviter l'arrêt de l'atelier industriel.

Ainsi, la présente invention concerne également un procédé de production de poudre de polymère en continu dans un atelier industriel comprenant un

réacteur de polymérisation en phase gazeuse en présence d'un catalyseur de polymérisation caractérisé en ce qu'on contrôle au moins un paramètre opératoire de l'atelier au moyen d'une mesure de compressibilité à chaud de poudre K, cette mesure de compressibilité comprenant les étapes suivantes :

- 5 ■ on remplit un récipient vertical gradué d'un volume V1 de poudre chaude, en veillant à ce que la surface supérieure de ce volume de poudre soit plane,
- on dépose sur cette surface supérieure de poudre un piston qui est guidé verticalement et qui coulisse librement à l'intérieur du récipient, la
10 section du piston étant de forme identique à celle du récipient et de dimension légèrement inférieure,
- on laisse pendant un temps suffisant le piston effectuer son action de compression de la poudre par l'effet du poids du piston,
- on mesure à l'aide du récipient gradué le volume V2 de poudre ainsi
15 comprimée, et
- on calcule la compressibilité (%) au moyen de l'équation

$$K = ((V1 - V2) / V1) * 100$$

A titre d'illustration des poudres de polymère concernées par la présente
20 invention, on citera :

- SBR (polymère de butadiène copolymérisé avec du styrène),
- ABS (polymère d'acrylonitrile, de butadiène et de styrène),
- nitrile (polymère de butadiène copolymérisé avec de l'acrylonitrile),
- butyl (polymère d'isobutylène copolymérisé avec de l'isoprène),
25 EPR (polymère d'éthylène et de propylène),
- EPDM (polymère d'éthylène copolymérisé avec du propylène et un diène tel que l'hexadiène, le dicyclopentadiène ou l'éthylidène norborène),

copolymère d'éthylène et de vinyltriméthoxy silane, copolymère d'éthylène et d'un ou plusieurs composés choisis parmi l'acrylonitrile, les esters d'acide maléique, l'acétate de vinyle, les esters d'acide acrylique et méthacrylique et leurs homologues.

5

Selon un mode d'exécution préféré de la présente invention, elle s'applique à des polymères qui sont de préférence des polyoléfines, en particulier des copolymères of d'éthylène et/ou de propylène et/ou de butène. Les alpha-oléfines préférées qui sont utilisées en combinaison avec l'éthylène et/ou le propylène et/ou le butène sont celles ayant de 4 à 8 atomes de carbone. Cependant, on peut également utiliser de petites quantités d'alpha oléfines ayant plus de 8 atomes de carbone, par exemple de 9 à 40 atomes de carbone (par exemple, un diène conjugué).

15 De préférence, l'invention s'applique à la production de polyéthylène, par exemple de polyéthylène basse densité linéaire (PEBDL) basé par exemple sur des copolymères d'éthylène avec du 1-butène, du 4-méthylpentène ou de l'hexène, ou du polyéthylène haute densité (PEHD) basé par exemple sur des homopolymères d'éthylène ou des copolymères d'éthylène avec de
20 faibles proportions d'alpha oléfines supérieures, par exemple du 1-butène, du 1-pentène, de l'hexène ou du 4-méthyl-1-pentène.

De préférence, la présente invention concerne la production de poudre de polyéthylène en continu dans un atelier industriel comprenant un réacteur de
25 polymérisation en phase gazeuse de type réacteur vertical à lit fluidisé. De préférence, cette polymérisation s'effectue à une pression absolue comprise entre 0,5 et 6 MPa et à une température comprise entre 60°C et 130°C. Par exemple, pour la production de PEBDL la température de polymérisation est

de préférence comprise entre 75 et 100°C et pour le PEHD elle est généralement comprise entre 80 et 110°C en fonction de l'activité du catalyseur utilisé et des propriétés désirées du polymère.

De préférence, la polymérisation en continu s'effectue dans un réacteur vertical à lit fluidisé conformément à ce qui est décrit dans les (demandes)
5 de brevet EP-0 855 411, FR No. 2,207,145 ou FR No. 2,335,526. Le procédé selon la présente invention s'applique donc en particulier aux ateliers de taille industrielle, à savoir, à titre d'exemple, aux réacteurs de polymérisation à lit fluidisé dont la production annuelle de polymère est
10 d'au moins cent mille tonnes, de préférence au moins deux cent mille tonnes.

De préférence, cette polymérisation s'effectue en présence d'un système catalytique de type Ziegler-Natta qui consiste généralement en un catalyseur solide comprenant essentiellement un composé d'un métal de transition et
15 un cocatalyseur comprenant un composé organique d'un métal (par exemple, un composé organométallique, par exemple un composé alkylaluminium). Les systèmes catalytiques à haute activité de ce type comprennent en général un catalyseur solide qui consiste essentiellement en atomes de métal de transition, de magnésium et d'halogène. Des catalyseurs Ziegler supportés
20 sur silice sont également appropriés. En particulier, on peut également utiliser des catalyseurs de type métallocène ainsi que des catalyseurs complexes de fer et/ ou de cobalt, par exemple ceux décrits dans WO98/27124 ou dans la demande déposée sous le numéro WOGB98/2638. Il est également possible d'utiliser des catalyseurs à base d'oxyde de chrome
25 supporté sur un oxyde réfractaire.

Les catalyseurs peuvent être utilisés soit directement ou sous la forme de prépolymère préparés au préalable lors d'une étape de prépolymérisation.

La Demanderesse a trouvé de manière tout à fait surprenante qu'il était à présent possible d'éviter des situations de crise sur ses ateliers industriels en utilisant comme outil de contrôle la mesure de la compressibilité K de la

5 poudre de polymère selon la présente invention.

Ainsi, à titre d'exemple, dans ses ateliers industriels de production de polyéthylène en lit fluidisé, en installant une analyse de compressibilité de la poudre de polyéthylène chaud juste après le dégaseur qui suit directement la sortie du réacteur.

10 En fonction du grade de polyéthylène produit et de ses caractéristiques intrinsèques, l'expérience permet de connaître rapidement en fonction de l'atelier considéré la valeur limite de compressibilité Klim au delà de laquelle la poudre serait caractérisée par une coulabilité tellement médiocre qu'elle induirait, par exemple, des problèmes d'écoulement irréversible. A

15 titre d'exemple d'actions correctives envisageables lorsque la valeur de la compressibilité se rapprocherait trop de la valeur limite Klim, on peut citer une action sur la température de polymérisation, sur le balayage (en azote) effectué lors du dégazage, sur la teneur en aluminium admise dans le réacteur, ainsi que sur l'ajout d'additifs dans le réacteur de polymérisation.

20

Comme déjà indiqué ci-dessus, la présente invention concerne une méthode de mesure de compressibilité à chaud de poudre caractérisé en ce qu'elle comprend les étapes suivantes :

- 25 ■ on remplit un récipient vertical gradué d'un volume V1 de poudre chaude, en veillant à ce que la surface supérieure de ce volume de poudre soit plane,
- on dépose sur cette surface supérieure de poudre un piston qui est guidé verticalement et qui coulisse librement à l'intérieur du récipient, la

section du piston étant de forme identique à celle du récipient et de dimension légèrement inférieure,

- on laisse pendant un temps suffisant le piston effectuer son action de compression de la poudre par l'effet du poids du piston,
- 5 ■ on mesure à l'aide du récipient gradué le volume V2 de poudre ainsi comprimée, et
- on calcule la compressibilité (%) au moyen de l'équation

$$K = ((V1 - V2) / V1) * 100$$

10 A titre indicatif, le principe de fonctionnement de la méthode de mesure de la présente invention peut s'illustrer comme suit :

- on applique à la surface de la poudre une masse équivalente à une force de 1000 Pa, et on mesure la différence de volume occupé par la poudre.

- on a donc une relation $m = f * S / g$ dans laquelle :

- 15
- m est la masse à appliquer en kg
 - f est la force en Pascal
 - S est la surface du piston en m²
 - g vaut 9.81 m/s²

20 A titre indicatif, une description de l'appareillage utilisable dans la présente invention peut s'illustrer comme suit :

l'appareil en verre est composé de deux parties :

1.le piston:

- 25 Il mesure 77.48 mm de diamètre et il est creux pour pouvoir être rempli d'eau afin d'ajuster sa masse précisément. Il comporte en son milieu un tube de diamètre 14.65mm afin de le guider verticalement et il est maintenu par un support. Il coulisse librement entre les mâchoires d'une pince.

Il va également coulisser librement à l'intérieur d'un cylindre de verre d'un diamètre légèrement supérieur soit 79.03mm, également appelé récipient.

5 Un petit curseur fixé au piston et correspondant au bas du piston permet de mesurer directement la différence de niveau sur les graduations de l'éprouvette.

2.le cylindre :

10 le cylindre, ou récipient, est constitué par une éprouvette de 2 litres graduée (1 trait =20ml) et il est coupé à 0.6 litre.

A titre indicatif, le mode opératoire selon la présente invention peut s'illustrer comme suit :

1.Préparation de l'échantillon (optionnel / en principe non applicable si la
15 poudre chaude est directement collectée à la sortie du réacteur ou plus précisément à la sortie du dégazeur :

La poudre est mélangée, désaérée, puis mise à l'étuve pour la porter à 70°C (température représentant la température de la poudre dans le dégazeur).

L'éprouvette est également mise à l'étuve à 70°C.

20 Lorsque la poudre et le cylindre sont à température, on mélange encore la poudre.

2.Mesure:

On remplit le cylindre lentement en faisant couler la poudre jusqu'à la formation d'un talus au dessus de l'éprouvette, puis on arase le surplus de
25 poudre dans le cylindre.

On pose alors le piston sur la surface de la poudre.

Le niveau de départ correspondant à 0.6 litre, on lit directement sur la graduation le niveau de la poudre après 5 minutes.

Il est préférable de réaliser 3 essais et la valeur V_2 (en ml) retenue pour le calcul est la moyenne des 3 essais.

Ensuite, on calcule la compressibilité en % au moyen de l'équation

5
$$K = ((V1 - V2) / V1) * 100$$

dans laquelle $V1$ vaut 600.

Le principe de la mesure de compressibilité est schématisé à titre indicatif dans la figure 1.

10 A titre d'exemple, le tableau de mesure de compressibilité (figure 2) représente une action corrective effectuée en ligne sur un atelier industriel.

Il témoigne d'un essai industriel de polymérisation en phase gazeuse dans un atelier produisant plus de 100 mille tonnes de polyéthylène. Le catalyseur utilisé est un catalyseur supporté sur silice du type de celui décrit dans
15 l'exemple E1 de la demande de brevet WO9513873.

Cet essai est donc effectué dans un réacteur vertical à lit fluidisé. Il est équipé d'une grille de fluidisation dans sa partie inférieure et comprend une zone de tranquillisation (bulbe) dans sa partie supérieure. Une ligne externe de recyclage du gaz de fluidisation relie le haut au bas du réacteur. Cette
20 ligne est équipée d'un compresseur et d'un échangeur de chaleur.

Les principaux constituants du mélange gazeux réactionnel sont l'éthylène, l'hexène et l'azote.

Les conditions de polymérisation sont choisies de telle sorte qu'on produise un polyéthylène de densité 0.917 kg/dm³.

25 Un cocatalyseur (du triéthylaluminium) est utilisé simultanément avec le catalyseur.

Au début (partie gauche de la figure 2), on produit du polymère qui ne répond pas au critère la présente invention puisque la valeur de

compressibilité est supérieure à la valeur limite. Grâce à une additivation appropriée (il s'agit dans ce cas précis de Stadis 425 d'Octel introduit dans le réacteur à raison de 2 ppm poids par rapport à l'éthylène / voir partie droite de la figure 2) on a évité un arrêt de l'atelier et on a pu produire de la

5 poudre conforme aux exigences de la présente invention.

Revendications

- 5 1. Méthode de mesure de compressibilité à chaud de poudre caractérisé en ce qu'elle comprend les étapes suivantes :
- on remplit un récipient vertical gradué d'un volume V1 de poudre chaude, en veillant à ce que la surface supérieure de ce volume de poudre soit plane,
 - 10 ■ on dépose sur cette surface supérieure de poudre un piston qui est guidé verticalement et qui coulisse librement à l'intérieur du récipient, la section du piston étant de forme identique à celle du récipient et de dimension légèrement inférieure,
 - on laisse pendant un temps suffisant le piston effectuer son action de
 - 15 compression de la poudre par l'effet du poids du piston,
 - on mesure à l'aide du récipient gradué le volume V2 de poudre ainsi comprimée, et
 - on calcule la compressibilité (%) au moyen de l'équation

$$K = ((V1 - V2) / V1) * 100$$

20

2. Procédé de production de poudre de polymère en continu dans un atelier industriel comprenant un réacteur de polymérisation en phase gazeuse en présence d'un catalyseur de polymérisation caractérisé en ce qu'on contrôle au moins un paramètre opératoire de l'atelier au moyen d'une mesure de
- 25 compressibilité à chaud de poudre K, cette mesure de compressibilité comprenant les étapes suivantes :

- on remplit un récipient vertical gradué d'un volume V1 de poudre chaude, en veillant à ce que la surface supérieure de ce volume de poudre soit plane,
- on dépose sur cette surface supérieure de poudre un piston qui est guidé verticalement et qui coulisse librement à l'intérieur du récipient, la section du piston étant de forme identique à celle du récipient et de dimension légèrement inférieure,
- on laisse pendant un temps suffisant le piston effectuer son action de compression de la poudre par l'effet du poids du piston,
- on mesure à l'aide du récipient gradué le volume V2 de poudre ainsi comprimée, et
- on calcule la compressibilité (%) au moyen de l'équation

$$K = ((V1 - V2) / V1) * 100$$

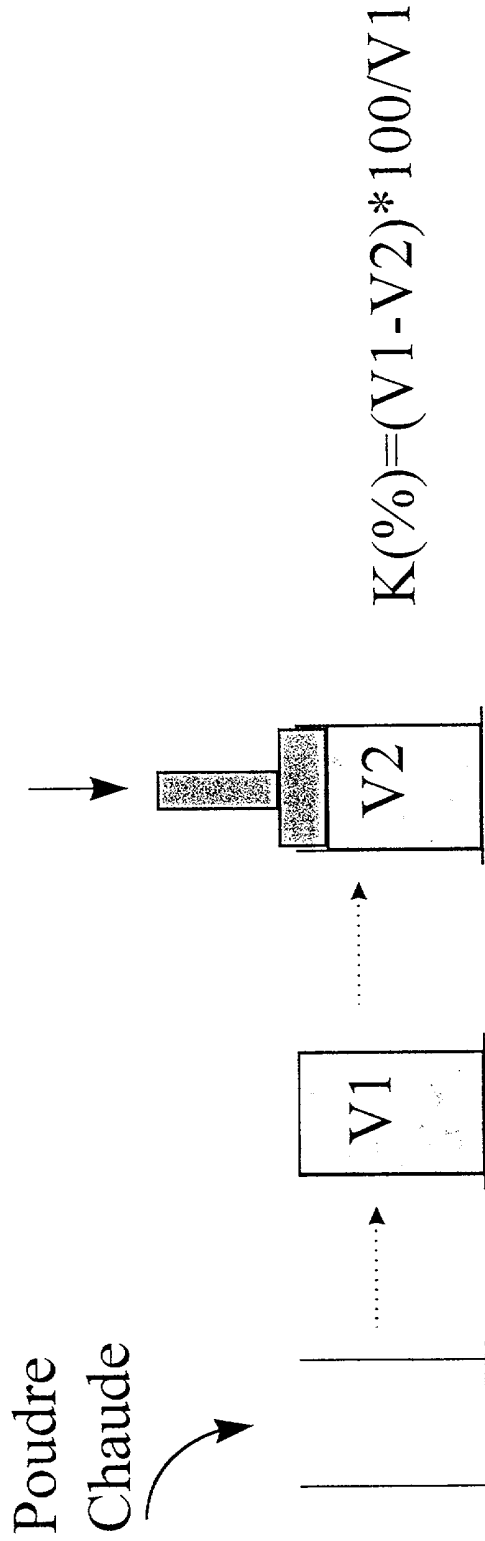
3. Procédé selon la revendication 2 caractérisé en ce que le polymère est du polyéthylène.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 3 caractérisé en ce qu'on procède à des actions correctives lorsque la valeur de compressibilité du polymère est supérieure ou égale à la valeur limite de compressibilité Klim du polymère produit.
5. Procédé selon la revendication 4 caractérisé en ce que l'action corrective est choisie parmi une action sur la température de polymérisation, sur le balayage (en azote) effectué lors du dégazage, sur la teneur en aluminium admise dans le réacteur, ou sur l'ajout d'additifs dans le réacteur de polymérisation.

6. Utilisation du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 dans un atelier industriel d'une production annuelle de polymère d'au moins cent mille tonnes.

1/2

Figure 1

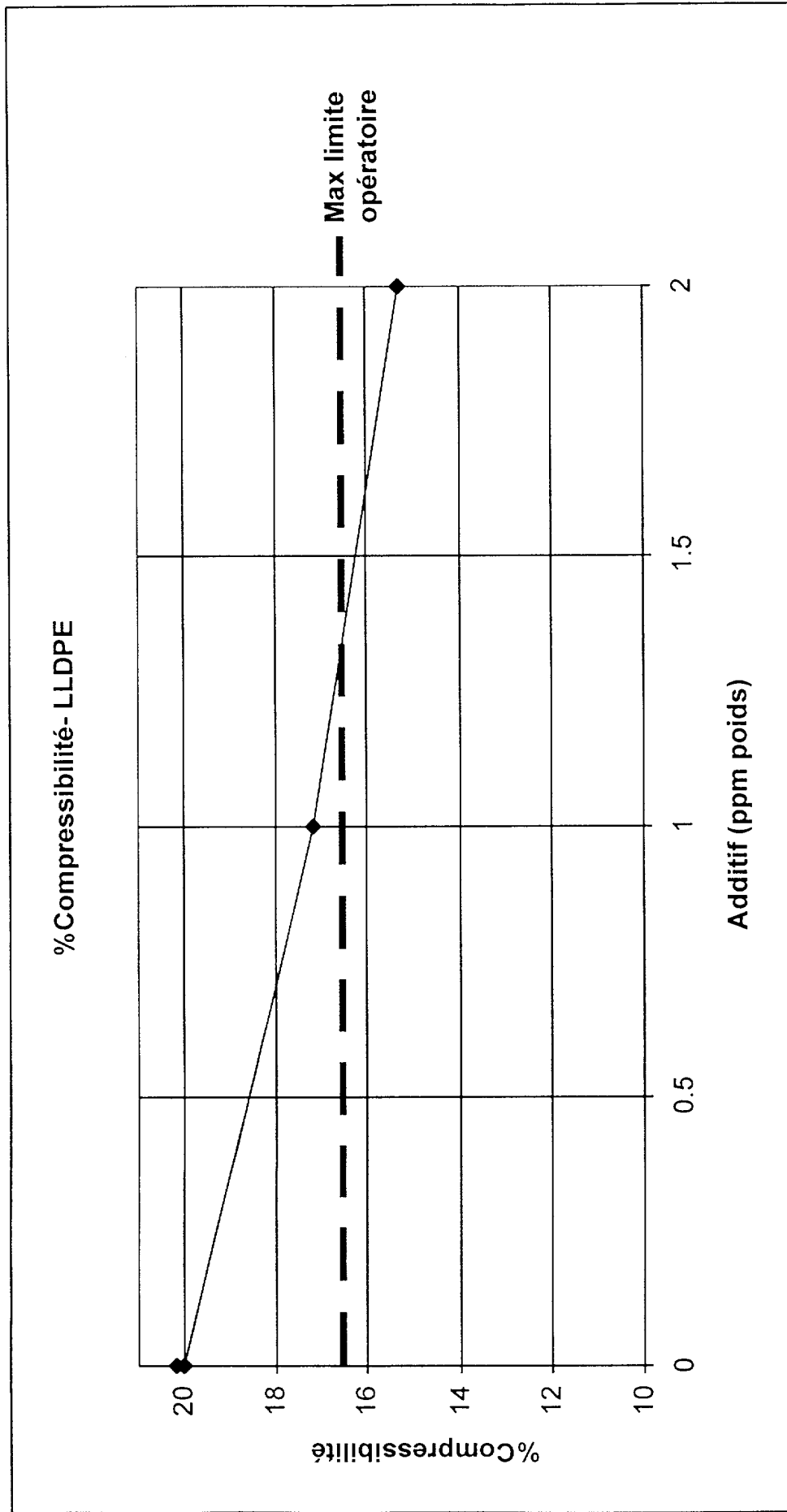
Piston appliqué
verticalement,
contrainte $\sigma=1000$ Pa



Principe de la méthode de compressibilité

2/2

Figure 2





**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

2807521

N° d'enregistrement
national

FA 589609
FR 0004495

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
Y	US 4 502 338 A (SMITH DAVID L O ET AL) 5 mars 1985 (1985-03-05) * colonne 1, ligne 8 - colonne 1, ligne 23 * * colonne 1, ligne 64 - colonne 1, ligne 68 * * colonne 2, ligne 16 - colonne 2, ligne 45 * * colonne 2, ligne 52 - colonne 2, ligne 59 * * colonne 5, ligne 56 - colonne 6, ligne 33 * * colonne 6, ligne 62 - colonne 7, ligne 15 * * figures 1-3 *	1-6	G01N3/08
Y	GB 2 084 350 A (INOUE JAPAX RES) 7 avril 1982 (1982-04-07) * page 1, ligne 3 - page 1, ligne 16 * * page 1, ligne 24 - page 1, ligne 31 * * page 1, ligne 39 - page 1, ligne 55 * * page 1, ligne 75 - page 1, ligne 82 * * page 2, ligne 10 - page 3, ligne 28 * * figure 1 *	1-5	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7) G01N B22F
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 125 (P-1331), 30 mars 1992 (1992-03-30) & JP 03 291548 A (SANKYO DENGYO CO LTD;OTHERS: 01), 20 décembre 1991 (1991-12-20) * abrégé * * figure 1 *	1	
Y	EP 0 360 295 A (GOODRICH CO B F) 28 mars 1990 (1990-03-28) * page 2, ligne 48 - page 7, ligne 59 * * exemples 1,5 *	2-5	
--- -/--			
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
17 novembre 2000		Koch, A	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons</p> <p>& : membre de la même famille, document correspondant</p>			

1
EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
 établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche

2807521

N° d'enregistrement national

FA 589609
 FR 0004495

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
Y	US 5 529 746 A (KNOESS WALTER ET AL) 25 juin 1996 (1996-06-25) * colonne 1, ligne 26 - colonne 1, ligne 46 * * colonne 1, ligne 53 - colonne 2, ligne 4 * * * colonne 5, ligne 48 - colonne 6, ligne 12 * ---	6	
Y	US 5 569 839 A (AJOT DECEASED HUBERT ET AL) 29 octobre 1996 (1996-10-29) * colonne 1, ligne 29 - colonne 1, ligne 35 * * colonne 6, ligne 23 - colonne 6, ligne 41 * * figure 4 * -----	6	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		17 novembre 2000	Koch, A
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

1
 EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)