



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1013236A3

NUMERO DE DEPOT : 2000/0036

Classif. Internat. : C08F B01J

Date de délivrance le : 06 Novembre 2001

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l'arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 18 Janvier 2000 à 10H00 à l'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : SOLVAY POLYOLEFINS EUROPE-BELGIUM (société anonyme)
rue du Prince Albert 44, B-1050 BRUXELLES(BELGIQUE)

représenté(e)(s) par : DESTRYKER Elise, SOLVAY POLYOLEFINS EUROPE BELGIUM - Dépt.
Prop. Indust., Rue de Ransbeek 310 -1120 BRUXELLES.

un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : PROCEDE DE FABRICATION DE POLYMERES D'OLEFINES.

INVENTEUR(S) : Marissal Daniel, rue des Postes 16, B-7090 Braine-Le-Comte (BE);Walworth Brent, Voetbalstraat 33, B-9050 Gentbrugge (BE)

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeurs(s).

Bruxelles, le 06 Novembre 2001
PAR DELEGATION SPECIALE :


L. WUYTS
CONSEILLER

Procédé de fabrication de polymères d'oléfines

La présente invention concerne un procédé de fabrication de polymères d'oléfines en suspension dans un diluant. L'invention concerne également un dispositif permettant de réaliser le procédé.

5 La demande de brevet EP 0891990 décrit un procédé continu de polymérisation d'oléfines dans lequel une suspension comprenant jusqu'à 52 % en poids de particules de polyéthylène dans de l'isobutane est formée dans le réacteur de polymérisation et en est soutirée de manière continue. Ce procédé présente l'inconvénient que la suspension soutirée du réacteur contient encore
10 une quantité importante de diluant et d'autres réactifs, tel que le monomère, qu'il faut alors séparer ultérieurement des particules de polymères et traiter en vue d'une réutilisation au réacteur.

 Plusieurs techniques permettant de concentrer davantage une suspension de particules de polymères soutirée d'un réacteur de polymérisation ont été
15 décrites. Industriellement, on utilise en général plusieurs jambes de décantation montées directement sur le réacteur de polymérisation et qui sont remplies et déchargées périodiquement de manière séquentielle. Ce procédé présente toutefois des inconvénients en ce que la décharge du réacteur de manière
20 discontinue est délicate des points de vue sécurité et fiabilité. En effet, il est connu que les vannes isolant les jambes de décantation se bloquent facilement au cours du temps. Les brevets US 3,816,383 et GB 1147019 décrivent des procédés continus de polymérisation d'oléfines dans lesquels une suspension soutirée d'un réacteur comprenant des particules de polyéthylène est concentrée au moyen
25 d'un hydrocyclone, puis une fraction de la suspension concentrée est prélevée en vue de la récupération du polyéthylène produit, l'autre fraction étant recyclée au réacteur. Ces procédés présentent l'inconvénient que la suspension prélevée contient des quantités relativement importantes de diluant et de monomère par rapport à la quantité de polymère produit, lesquelles devront être séparées et
30 traitées ultérieurement.

 La présente invention vise à procurer un procédé qui ne présente pas les inconvénients précités et qui permet en particulier de diminuer considérablement les quantités de diluant et d'autres réactifs à séparer des particules de polymère.

L'invention concerne dès lors un procédé de fabrication de polymères d'oléfines dans lequel :

- (a) au moins une oléfine est polymérisée en continu dans un réacteur de polymérisation en présence d'un diluant (D) pour produire une suspension (S) comprenant ledit diluant et des particules de polymère d'oléfine,
- (b) une partie de ladite suspension (S) est prélevée du réacteur,
- (c) la suspension prélevée est diluée au moyen d'un liquide (L) de façon à obtenir une suspension diluée (SD),
- (d) la suspension diluée (SD) est envoyée dans un hydrocyclone dans lequel sont formés et séparés, d'une part, une suspension concentrée en particules de polymère (SC) et, d'autre part, un flux (F) comprenant du diluant (D),
- (e) le flux (F) est prélevé de l'hydrocyclone et recyclé au moins partiellement au réacteur de polymérisation,
- (f) la suspension concentrée (SC) est prélevée de l'hydrocyclone, et
- (g) les particules de polymère d'oléfine sont séparées de la suspension concentrée (SC).

Il a été constaté, de manière surprenante, que la dilution de la suspension (S) provenant du réacteur de polymérisation au moyen d'un liquide (L) permettait d'augmenter considérablement l'efficacité de l'hydrocyclone tout en permettant d'obtenir des suspensions très concentrées en particules de polymères à la sortie de l'hydrocyclone.

Dans la présente invention, on entend désigner par liquide (L), tout composé qui est liquide dans les conditions de pression et de température utilisées dans le réacteur de polymérisation et dans lequel la majeure partie de polymère d'oléfine formé est insoluble dans ces conditions de polymérisation.

Selon une première forme d'exécution du procédé selon l'invention, le liquide (L) ajouté, dans l'étape (c), à la suspension (S) prélevée du réacteur de polymérisation est constitué essentiellement de diluant (D). La quantité de diluant ajoutée en tant que liquide (L) dans cette première forme d'exécution du procédé peut varier dans des larges mesures. Généralement, la quantité de diluant ajoutée à la suspension est d'au moins 0,1 l, de préférence d'au moins 0,5 l, par kg de particules de polymère présentes dans la suspension (S) prélevée du réacteur. La quantité de diluant ajoutée ne dépasse généralement pas 5 l, de préférence pas 3 l, par kg de particules de polymère présentes dans la suspension (S) prélevée du réacteur.

Cette première forme d'exécution du procédé présente l'avantage supplémentaire que la concentration en oléfine résiduaire dans la suspension concentrée (SC) prélevée en aval de l'hydrocyclone diminue fortement par rapport à sa teneur en particules de polymère et en diluant. De ce fait, l'épuration et la remise sous pression du diluant en vue de sa réutilisation au réacteur sont
5 nettement simplifiées et plus économiques. De plus, la quantité d'oléfine à récupérer de la suspension concentrée est nettement diminuée et donc également simplifiée et plus économique.

Selon une deuxième forme d'exécution du procédé selon l'invention, le
10 liquide (L) ajouté, dans l'étape (c), à la suspension (S) prélevée du réacteur de polymérisation est constitué essentiellement d'une partie au moins du flux (F). Dans cette deuxième forme d'exécution du procédé selon l'invention, la quantité de flux (F) ajoutée à la suspension prélevée du réacteur pendant l'étape (c) peut varier dans des larges mesures. Généralement, la quantité de flux (F) ajoutée
15 ainsi à la suspension est d'au moins 0,1 l, de préférence d'au moins 1 l, par kg de particules de polymère présentes dans la suspension (S) prélevée du réacteur. La quantité de flux (F) ajoutée ne dépasse généralement pas 20 l, de préférence pas 10 l, par kg de particules de polymère présentes dans la suspension (S) prélevée du réacteur. La fraction de flux (F) utilisée comme liquide (L) est en général
20 comprise entre 10 et 99 % en poids, le solde étant recyclé au réacteur de polymérisation. De préférence, la fraction de flux (F) utilisée comme liquide (L) est d'au moins 25 % en poids. De manière préférée, la fraction de flux (F) utilisée comme liquide (L) ne dépasse pas 95 % en poids.

Cette deuxième forme d'exécution du procédé présente l'avantage
25 supplémentaire que l'efficacité de l'hydrocyclone peut être modulée en modifiant la fraction du flux (F) utilisée comme liquide (L). Effectivement, l'augmentation de la fraction du flux (F) recyclée comme liquide (L) permet une amélioration de l'efficacité de l'hydrocyclone. La diminution de la fraction du flux (F) recyclée comme liquide (L) réduit le pouvoir de séparation de l'hydrocyclone de sorte que
30 certaines fines particules de polymère sont entraînées par le flux (F) et donc recyclées au réacteur de polymérisation, ce qui a pour effet d'augmenter la productivité du catalyseur. Un autre avantage de cette deuxième forme d'exécution du procédé réside dans le fait que la régulation de la quantité du flux (F) recyclée comme liquide (L) permet de régler la concentration en particules de
35 polymère présentes dans le réacteur de polymérisation. Il est dès lors possible de travailler à des concentrations en polymère relativement faibles dans le réacteur

de polymérisation tout en maintenant une concentration élevée en polymère à la sortie du procédé.

Selon une troisième forme d'exécution du procédé selon l'invention, le liquide (L) ajouté, dans l'étape (c), à la suspension (S) prélevée du réacteur de polymérisation est constitué essentiellement de diluant (D) et d'une partie au moins du flux (F). Dans cette troisième forme d'exécution du procédé selon l'invention, la quantité de flux (F) et la quantité de diluant (D) sont généralement celles décrites ci-avant, respectivement en rapport avec la première et la deuxième forme d'exécution du procédé.

L'oléfine mise en oeuvre dans l'étape de polymérisation (a) du procédé selon l'invention est généralement choisie parmi les oléfines comprenant de 2 à 12 atomes de carbone et leurs mélanges. L'oléfine est de préférence choisie parmi les 1-oléfines comprenant de 2 à 8 atomes de carbone, plus particulièrement parmi l'éthylène, le propylène, le 1-butène, le 1-méthylpentène, le 1-hexène, le 1-octène et leurs mélanges. Il va de soi que dans l'étape (a) plusieurs oléfines peuvent être mises en oeuvre ensemble ou que d'autres monomères copolymérisables avec les oléfines peuvent être mis en oeuvre de façon à obtenir des copolymères d'oléfines. Parmi les autres monomères copolymérisables avec les oléfines, on peut citer notamment les dioléfines conjuguées ou non. Le procédé selon l'invention est applicable à l'obtention de polymères d'oléfine. Par polymères d'oléfine on entend désigner aussi bien les homopolymères d'une oléfine que les copolymères d'une oléfine avec une ou plusieurs autres oléfines ou d'autres monomères copolymérisables avec l'oléfine. Le procédé est particulièrement bien adapté pour l'obtention de polymères d'éthylène et de propylène, et plus particulièrement pour l'obtention d'homopolymères d'éthylène et de copolymères d'éthylène comprenant moins de 5 % en poids d'au moins une autre oléfine comprenant de 3 à 8 atomes de carbone.

Le diluant (D) mis en oeuvre dans le procédé selon l'invention peut être tout diluant qui est liquide dans les conditions de polymérisation et dans lequel la majeure partie de polymère formé est insoluble dans les conditions de polymérisation. Des diluants appropriés sont les hydrocarbures. Les hydrocarbures aromatiques et aliphatiques cycliques comprenant de 5 à 12 atomes de carbone, tels que le toluène ou le cyclohexane conviennent bien. Des diluants préférés sont les hydrocarbures aliphatiques acycliques comprenant de 3

à 8 atomes de carbone, tels que le pentane et l'hexane. Particulièrement préférés sont le propane et l'isobutane.

Selon un cas particulier, le diluant peut être l'oléfine elle-même maintenue à l'état liquide sous sa pression de saturation.

5 Selon un autre cas particulier, le diluant peut être maintenu sous son état supercritique.

La polymérisation effectuée à l'étape (a) du procédé selon l'invention s'effectue généralement en présence d'un catalyseur. Tout catalyseur permettant la polymérisation d'oléfines peut être utilisé. A titre d'exemples de tels
10 catalyseurs, on peut citer les catalyseurs du type Ziegler, les catalyseurs à base de vanadium ou de chrome, les catalyseurs métallocènes et à base de métaux de transition des groupes 8 à 12 du Tableau Périodique des Eléments. Ces catalyseurs peuvent être supportés sur un support inorganique ou polymérique.

Il va de soi que dans l'étape de polymérisation (a), outre le(s)
15 monomère(s) et le diluant, d'autres composés peuvent être présents, tels que notamment des cocatalyseurs, des agents de régulation de masse moléculaire.

La polymérisation effectuée dans l'étape (a) du procédé peut se faire dans des conditions de température et de pression très variables. Généralement, la polymérisation s'effectue à une température de 20 à 150 °C, de préférence de 25
20 à 130 °C. Habituellement, la polymérisation s'effectue à une pression de 10^5 à 100.10^5 Pa, de préférence de 10.10^5 à 55.10^5 Pa.

Selon une variante du procédé selon l'invention, la polymérisation effectuée à l'étape (a) s'effectue dans plusieurs réacteurs de polymérisation connectés en série. L'utilisation de plusieurs réacteurs en série est connue et a
25 notamment été décrite dans la demande de brevet EP 0603935. Dans ce cas, la suspension (S) prélevée du dernier réacteur de polymérisation est envoyée à l'étape (b). Les suspensions issues de chaque réacteur précédant le dernier réacteur de polymérisation peuvent être prélevées et transférées au réacteur suivant de toute manière connue. A cet effet, il peut être avantageux d'utiliser
30 également des hydrocyclones. Dans le cas où l'étape (a) s'effectue dans plusieurs réacteurs en série, le flux (F) peut être recyclé au dernier réacteur de polymérisation. Selon une forme d'exécution avantageuse, le flux (F) est recyclé à un réacteur de polymérisation précédant le dernier réacteur.

Dans l'étape (b) du procédé selon l'invention, une partie de la suspension
35 formée dans le réacteur à l'étape (a), est prélevée de ce réacteur. La quantité de suspension prélevée du réacteur peut varier dans de larges mesures.

Généralement, la quantité de suspension prélevée du réacteur est réglée de façon à correspondre à la production en polymère.

Outre le diluant et les particules de polymère d'oléfine, la suspension prélevée du réacteur peut contenir d'autres composés présents ou formés dans le réacteur de polymérisation. Généralement, la suspension comprend une quantité
5 d'oléfine non polymérisée.

Dans l'étape (b), la suspension est de préférence prélevée en continu du réacteur de polymérisation.

La suspension diluée (SD) formée dans l'étape (c) du procédé selon
10 l'invention comprend, outre les constituants de la suspension prélevée du réacteur de polymérisation, le liquide (L).

Selon la première forme d'exécution du procédé selon l'invention, le liquide (L) est constitué essentiellement de diluant (D). Dans ce cas, le diluant ajouté en tant que liquide (L) peut être du diluant frais, n'ayant encore jamais
15 servi pour la polymérisation ou du diluant récupéré et épuré. Par diluant récupéré et épuré, on entend désigner du diluant qui a déjà servi pour la polymérisation, mais qui est épuré afin d'en séparer la majeure partie des composés présents ou formés dans le réacteur de polymérisation, tels que les particules de polymère et l'oléfine, de façon à ce qu'il présente une pureté suffisante pour être réutilisé
20 dans le procédé.

Selon la deuxième forme d'exécution du procédé, le liquide (L) est constitué essentiellement d'une partie au moins du flux (F). Le flux (F) comprend, outre le diluant, d'autres composés présents ou formés dans le réacteur de polymérisation. Généralement, le flux (F) comprend des composés
25 présents ou formés dans le réacteur qui sont solubles dans le diluant. Le flux (F) comprend le plus souvent de l'oléfine. Le flux (F) peut également comprendre des composés présents ou formés dans le réacteur qui ne sont pas solubles dans le diluant, tels que par exemple de fines particules de polymère.

Selon la troisième forme d'exécution du procédé selon l'invention, le
30 liquide (L) est constitué essentiellement de diluant (D) et d'une partie au moins du flux (F). Dans cette forme d'exécution du procédé, la suspension prélevée du réacteur est de préférence diluée d'abord au moyen de diluant (D), puis au moyen d'une partie du flux (F).

Dans l'étape (d) du procédé selon l'invention, la suspension diluée
35 formée dans l'étape (c) est envoyée dans un hydrocyclone dans lequel sont

formés et séparés, d'une part une suspension concentrée en particules de polymère (SC) et, d'autre part, un flux (F) comprenant du diluant (D).

Aux fins de la présente invention, on entend désigner par hydrocyclone tout appareil qui, sous l'action d'une force centrifuge, permet de séparer d'une suspension de particules solides, d'une part, un flux liquide appauvri en particules solides et, d'autre part, un flux concentré en particules solides. De tels appareils sont bien connus; ils ont notamment été décrits dans Perry's Chemical Engineers' Handbook, McGraw-Hill 7th Edition, 1997, pages 19-24 à 19-28. Il va de soi que dans le procédé selon l'invention plusieurs hydrocyclones peuvent être montés en série.

Les valeurs de pression et de température dans l'hydrocyclone sont généralement réglées de façon à ce que la majeure partie du diluant présent reste sous forme liquide. De préférence, la pression et la température sont de l'ordre de grandeur de celles régnant dans le réacteur de polymérisation.

Dans l'étape (e) du procédé selon l'invention, le flux (F) est prélevé de l'hydrocyclone et recyclé au moins partiellement au réacteur de polymérisation. Dans la première forme d'exécution du procédé selon l'invention, généralement, la totalité du flux (F) est recyclée au réacteur. Dans les deuxième et troisième formes d'exécution du procédé, au moins une partie du flux (F) est utilisée en tant que liquide (L) dans l'étape (c) du procédé. Dans ce cas, le solde du flux (F) est généralement recyclé au réacteur.

Dans l'étape (f) du procédé selon l'invention, la suspension concentrée (SC) est prélevée de l'hydrocyclone. La suspension concentrée prélevée de l'hydrocyclone comprend des particules de polymère et du diluant.

Dans l'étape (g) du procédé selon l'invention, les particules de polymère d'oléfine sont séparées de la suspension concentrée (SC). Cette séparation peut se faire par toute méthode connue. Les particules de polymère sont généralement séparées de la majeure partie du diluant en soumettant la suspension concentrée (SC) issue de l'étape (f) du procédé selon l'invention à un traitement sous des conditions de pression et de température aptes à vaporiser au moins une partie du diluant. Les particules de polymère ne contenant plus qu'une faible quantité de diluant résiduaire peuvent ensuite être séchées par tout moyen connu, par exemple par chauffage dans un sécheur.

Selon une première variante de l'étape (g) du procédé selon l'invention, la suspension concentrée (SC) est soumise à une détente à une pression inférieure à $5 \cdot 10^5$ Pa. Le diluant vaporisé peut ensuite être recondensé par compression en

vue de sa réutilisation dans le procédé selon l'invention. Avant sa réutilisation, le diluant est habituellement soumis à une épuration de façon à enlever la majeure partie d'oléfine et éventuellement les autres composés présents. Après épuration, le diluant peut être réutilisé aux étapes (a) et/ou (c) du procédé selon l'invention.

5 Selon une deuxième variante de l'étape (g) du procédé selon l'invention, la suspension concentrée (SC) est soumise à une détente sous des conditions de température et de pression qui assurent la vaporisation de la majeure partie du diluant, mais qui sont telles que le refroidissement ultérieur du diluant vaporisé à une température inférieure ou égale à 60 °C permet sa recondensation sans devoir
10 le comprimer. La température à laquelle est effectuée la détente est généralement comprise entre 50 et 90 °C. Afin de régler la température à laquelle est effectuée la détente, il peut être avantageux de chauffer la suspension concentrée issue de l'hydrocyclone au moyen d'un chauffage en ligne. La pression à laquelle est effectuée la détente est généralement comprise entre $5 \cdot 10^5$ et $20 \cdot 10^5$ Pa. Cette
15 variante du procédé présente l'avantage que le diluant ainsi séparé des particules de polymère peut être recondensé par simple refroidissement sans étape de compression et être réutilisé à l'étape (a) du procédé selon l'invention. Cette deuxième variante de l'étape (g) du procédé est très avantageuse quand on utilise un diluant qui présente une température d'ébullition sous pression atmosphérique
20 qui est inférieure à environ 25 °C.

L'invention concerne également un dispositif permettant de réaliser le procédé décrit ci-dessus, comprenant un réacteur de polymérisation fonctionnant en continu, un dispositif permettant l'ajout du liquide (L), un hydrocyclone, un dispositif de prélèvement de la suspension concentrée (SC), un circuit de
25 recyclage du flux (F) au réacteur, un dispositif permettant la séparation des particules de polymère d'oléfine de la suspension concentrée (SC).

Comme réacteur de polymérisation, on peut utiliser tout réacteur fonctionnant en continu, tels que des réacteurs de type cuve agitée ou des réacteurs de type boucle. De bons résultats ont été obtenus avec des réacteurs
30 boucles.

Dans le procédé selon l'invention, le flux (F) peut être prélevé de l'hydrocyclone et recyclé au réacteur en bénéficiant d'une différence de pression régnant dans le réacteur de polymérisation. Plus particulièrement, quand le réacteur de polymérisation est un réacteur du type boucle, la suspension (S) peut
35 être prélevée du réacteur et le flux (F) peut être recyclé au réacteur en bénéficiant de la différence de pression régnant en aval et en amont du système d'agitation

du réacteur boucle. Il est toutefois préféré de prélever le flux (F) de l'hydrocyclone en créant une différence de pression en amont et en aval de l'hydrocyclone au moyen d'une pompe de circulation. La pompe est de préférence montée sur le circuit de recyclage du flux (F) au réacteur.

5 Les figures 1 à 3 montrent schématiquement des formes d'exécution du dispositif utilisable pour la réalisation du procédé selon l'invention. La figure 1 illustre schématiquement la première forme d'exécution du procédé selon l'invention. La figure 2 illustre schématiquement la deuxième forme d'exécution du procédé et la figure 3, la troisième forme d'exécution du procédé selon
10 l'invention.

Dans les schémas des figures 1 à 3, une partie de la suspension comprenant des particules de polymère et du diluant formée dans le réacteur de polymérisation 1 est prélevée par la tubulure 2.

Dans le schéma de la figure 1, du diluant est ajouté par la tubulure 3' et la suspension diluée est envoyée dans l'hydrocyclone 4 dans lequel sont formés,
15 d'une part, une suspension concentrée en particules de polymère qui est prélevée de l'hydrocyclone 4 par la vanne 8 montée sur la tubulure 7, et d'autre part un flux (F) enrichi en diluant. Ce flux (F) enrichi en diluant est prélevé de l'hydrocyclone 4 par la tubulure 5 et recyclé au réacteur de polymérisation.
20 L'ouverture de la vanne de réglage 6 montée sur la tubulure 5 permet de conditionner le degré d'épaississement de la suspension concentrée. La régulation de la quantité du flux (F) recyclée au réacteur permet de régler la concentration en particules de polymère présentes dans le réacteur de polymérisation. Il est dès lors possible de travailler à des concentrations en
25 polymère relativement faibles dans le réacteur de polymérisation tout en maintenant une concentration élevée en polymère à la sortie du procédé.

Dans la figure 1, on n'a pas représenté la séparation des particules de polymère de la suspension concentrée prélevée par la vanne 8 montée sur la tubulure 7.

30 Dans le schéma de la figure 2, la suspension prélevée du réacteur de polymérisation 1 est envoyée à l'hydrocyclone 4 au moyen d'une pompe 9 montée sur la tubulure 5 sortant de l'hydrocyclone 4. La suspension prélevée du réacteur 1 est diluée par la conduite 3 au moyen d'une partie au moins du flux (F) enrichi en diluant sortant de l'hydrocyclone par la tubulure 5. Les ouvertures des
35 vannes de réglage 6 et 10 permettent de régler les proportions respectives de flux (F) recyclées au réacteur et utilisées pour la dilution de la suspension prélevée du

réacteur. Elles permettent également de régler la proportion de fines dans le flux (F).

La suspension concentrée prélevée de l'hydrocyclone via la tubulure 7 est envoyée dans une cuve 11 maintenue sous une pression inférieure à celle régnant dans l'hydrocyclone (généralement de l'ordre de 5.10^5 à 15.10^5 Pa) de façon à y vaporiser la majeure partie du diluant. A cet effet, la tubulure 7 peut éventuellement être munie d'un dispositif de chauffage de conduite. Le diluant vaporisé est ensuite envoyé par la conduite 13 munie d'un échangeur de chaleur à une cuve 15 de façon à le condenser par simple refroidissement. Le diluant condensé est ensuite envoyé via la pompe 16 et la conduite 17 au réacteur 1 en tant que diluant dans le réacteur de polymérisation 1. Les particules de polymère sont prélevées par la tubulure 12.

Dans le schéma de la figure 3, la suspension prélevée du réacteur de polymérisation 1 est envoyée à l'hydrocyclone 4 au moyen d'une pompe 9 montée sur la tubulure 5 sortant de l'hydrocyclone 4. La suspension prélevée du réacteur 1 est diluée au moyen de diluant par la conduite 3' et, par la conduite 3, au moyen d'une partie au moins du flux (F) enrichi en diluant sortant de l'hydrocyclone par la tubulure 5. Les ouvertures des vannes de réglage 6 et 10 permettent de régler les proportions respectives de flux (F) recyclées au réacteur et utilisées pour la dilution de la suspension prélevée du réacteur. Elles permettent également de régler la proportion de fines dans le flux (F).

La suspension concentrée prélevée de l'hydrocyclone via la tubulure 7 est envoyée dans une cuve 11 maintenue sous une pression inférieure à celle régnant dans l'hydrocyclone (généralement inférieure à 5.10^5 Pa) de façon à y vaporiser la majeure partie du diluant. Le diluant vaporisé est ensuite envoyé par la conduite 13 à un compresseur 14 de façon à le condenser par compression. Le diluant ainsi condensé est ensuite envoyé à une colonne de distillation 15 de façon à y enlever le monomère. Le diluant appauvri en monomère est ensuite réutilisé en tant que diluant via les tubulures 17 et 3'. Les particules de polymère sont prélevées par la tubulure 12.

Exemple 1

Un essai de polymérisation a été effectué avec le procédé selon l'invention et dans le dispositif décrit à la figure 1. De l'éthylène a été polymérisé en continu dans un réacteur boucle 1 chargé d'isobutane au moyen d'un catalyseur au chrome supporté sur de la silice de façon à former une suspension comprenant de l'ordre de 50 % en poids de particules de

polyéthylène. La température dans le réacteur était de l'ordre de 100 °C ; la pression était de l'ordre de 40.10^5 Pa. Le réacteur a été alimenté en continu en éthylène à un débit de 10 tonnes/h. Une partie de la suspension de particules de polymère formée dans le réacteur a été prélevée en continu du réacteur 1 par la tubulure 2 à un débit de 20 tonnes/h. Cette suspension prélevée a été diluée en continu avec de l'isobutane ajouté via la tubulure 3' à un débit de 7 tonne/h. La suspension ainsi diluée comprenait environ 37 % en poids de particules de polymère. Elle a été envoyée en continu dans un hydrocyclone 4. Le fonctionnement de l'hydrocyclone a été réglé au moyen des vannes de réglage 6 et 8 de façon à obtenir un flux (F) sortant de l'hydrocyclone par la tubulure 5 à un débit de 10 tonnes/h et une suspension concentrée sortant de l'hydrocyclone par la tubulure 7 à un débit de 17 tonnes/h. Le flux (F) a été recyclé intégralement au réacteur de polymérisation 1 ; il comprenait essentiellement de l'isobutane. La suspension concentrée comprenait 59 % en poids de particules de polymère et une teneur en éthylène de 6 % volume. Pour une production horaire de 10 tonnes de polyéthylène, les quantités d'isobutane et d'éthylène à séparer des particules de polymère et à traiter afin de leur réutilisation étaient, respectivement, d'environ 6,6 tonnes/heure et 0,2 tonne/heure.

Exemple 2 (non conforme à l'invention)

Le procédé décrit dans l'exemple 1 a été reproduit sauf que la suspension prélevée du réacteur de polymérisation n'a pas été diluée au moyen d'isobutane. La suspension prélevée du réacteur de polymérisation 1 comprenant environ 50 % en poids de particules de polymère a été envoyée directement dans l'hydrocyclone 4. Le fonctionnement de l'hydrocyclone a été réglé au moyen des vannes de réglage 6 et 8 de façon à obtenir une suspension concentrée sortant de l'hydrocyclone par la tubulure 7 à un débit de 17 tonnes/h comprenant 59 % en poids de particules de polymère. Le flux (F) sortant de l'hydrocyclone par la tubulure 5 à un débit de 3 tonnes/h, a été recyclé intégralement au réacteur de polymérisation 1 ; il comprenait essentiellement de l'isobutane. La suspension concentrée comprenait une teneur en éthylène de 10 % volume. Pour une production horaire de 10 tonnes de polyéthylène, les quantités d'isobutane et d'éthylène à séparer et à traiter afin de leur réutilisation étaient, respectivement, d'environ 6,6 tonnes/heure et 0,33 tonne/heure.

La comparaison des exemples 1 et 2 montre que le procédé selon l'invention permet d'obtenir une suspension concentrée en particules de polymère ayant une teneur fortement réduite en éthylène. De cette façon la

quantité d'éthylène à séparer ultérieurement des particules de polymère et du diluant est fortement réduite.

Exemple 3 (non conforme à l'invention)

5 Le procédé décrit dans l'exemple 1 a été reproduit sauf que le passage dans un hydrocyclone a été omis.

La suspension prélevée du réacteur de polymérisation comprenait environ 50 % en poids de particules de polymère. Pour une production horaire de 10 tonnes de polyéthylène, les quantités d'isobutane et d'éthylène à recycler étaient, respectivement, d'environ 10 tonnes/heure et 0,5 tonne/heure.

10 Exemple 4 (non conforme à l'invention)

Le procédé décrit dans l'exemple 1 a été reproduit sauf que la suspension a été prélevée du réacteur de polymérisation au moyen de jambes de décantation et que l'hydrocyclone a été omis. La suspension ainsi prélevée du réacteur comprenait environ 55 % en poids de particules de polymère. Pour une
15 productivité en particules de polymère de 10 tonnes/h, les quantités d'isobutane et d'éthylène à recycler étaient, respectivement, de 8,2 tonnes/h et de 0,4 tonnes/heures.

La comparaison des exemples 1, 3 et 4 montre que, pour une même productivité horaire en polymère, le procédé selon l'invention permet de
20 diminuer considérablement les quantités de diluant et d'oléfine à séparer des particules de polymère et à traiter en vue de leur réutilisation dans le procédé.

REVENDICATIONS

- 1 - Procédé de fabrication de polymères d'oléfine dans lequel :
- (a) au moins une oléfine est polymérisée en continu dans un réacteur de polymérisation en présence d'un diluant (D) pour produire une suspension (S) comprenant ledit diluant (D) et des particules de polymère d'oléfine,
 - (b) une partie de la suspension (S) est prélevée du réacteur,
 - (c) la suspension prélevée est diluée au moyen d'un liquide (L) de façon à obtenir une suspension diluée (SD),
 - (d) la suspension diluée (SD) est envoyée dans un hydrocyclone dans lequel sont formés et séparés, d'une part, une suspension concentrée en particules de polymère (SC) et, d'autre part, un flux (F) comprenant du diluant (D),
 - (e) le flux (F) est prélevé de l'hydrocyclone et recyclé au moins partiellement au réacteur de polymérisation,
 - (f) la suspension concentrée (SC) est prélevée de l'hydrocyclone, et
 - (g) les particules de polymère d'oléfine sont séparées de la suspension concentrée (SC).
- 2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le liquide (L) ajouté dans l'étape (c) est constitué essentiellement de diluant (D).
- 3 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le liquide (L) ajouté dans l'étape (c) est constitué essentiellement d'une partie au moins du flux (F).
- 4 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le liquide (L) ajouté dans l'étape (c) est constitué essentiellement de diluant (D) et d'une partie au moins du flux (F).
- 5 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le diluant (D) est un hydrocarbure aliphatique acyclique comprenant de 3 à 8 atomes de carbone.
- 6 - Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le diluant (D) est de l'isobutane ou du propane.
- 7 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que, dans l'étape (g), la suspension concentrée (SC) est soumise à un

traitement dans des conditions de pression et de température qui assurent la vaporisation d'au moins une partie du diluant (D).

- 5 8 - Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que le diluant (D) est vaporisé dans des conditions de pression et de température telles que le refroidissement ultérieur du diluant à une température inférieure ou égale à 60 °C permet sa recondensation sans compression.

9 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le procédé est appliqué à l'obtention de polymères d'éthylène.

- 10 10 - Dispositif pour l'exécution du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, comprenant un réacteur de polymérisation fonctionnant en continu, un dispositif permettant l'ajout de liquide (L), un hydrocyclone, un dispositif de prélèvement de la suspension concentrée (SC), un circuit de recyclage du flux (F) au réacteur, un dispositif permettant la séparation des particules de polymère d'oléfine de la suspension concentrée (SC).

- 15 11 - Dispositif selon la revendication 10, comprenant une pompe de circulation montée sur le circuit de recyclage du flux (F) au réacteur.

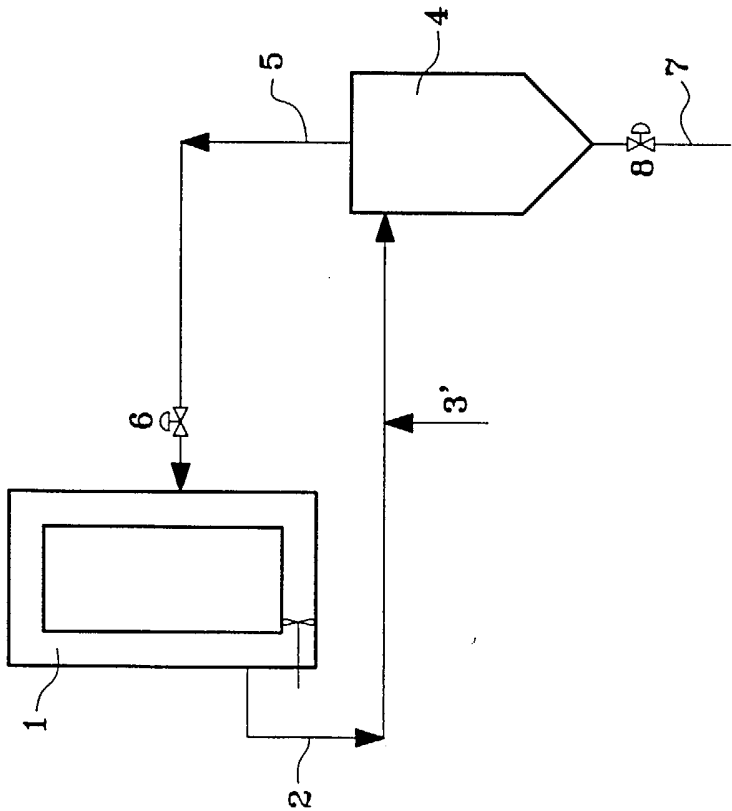


Figure 1

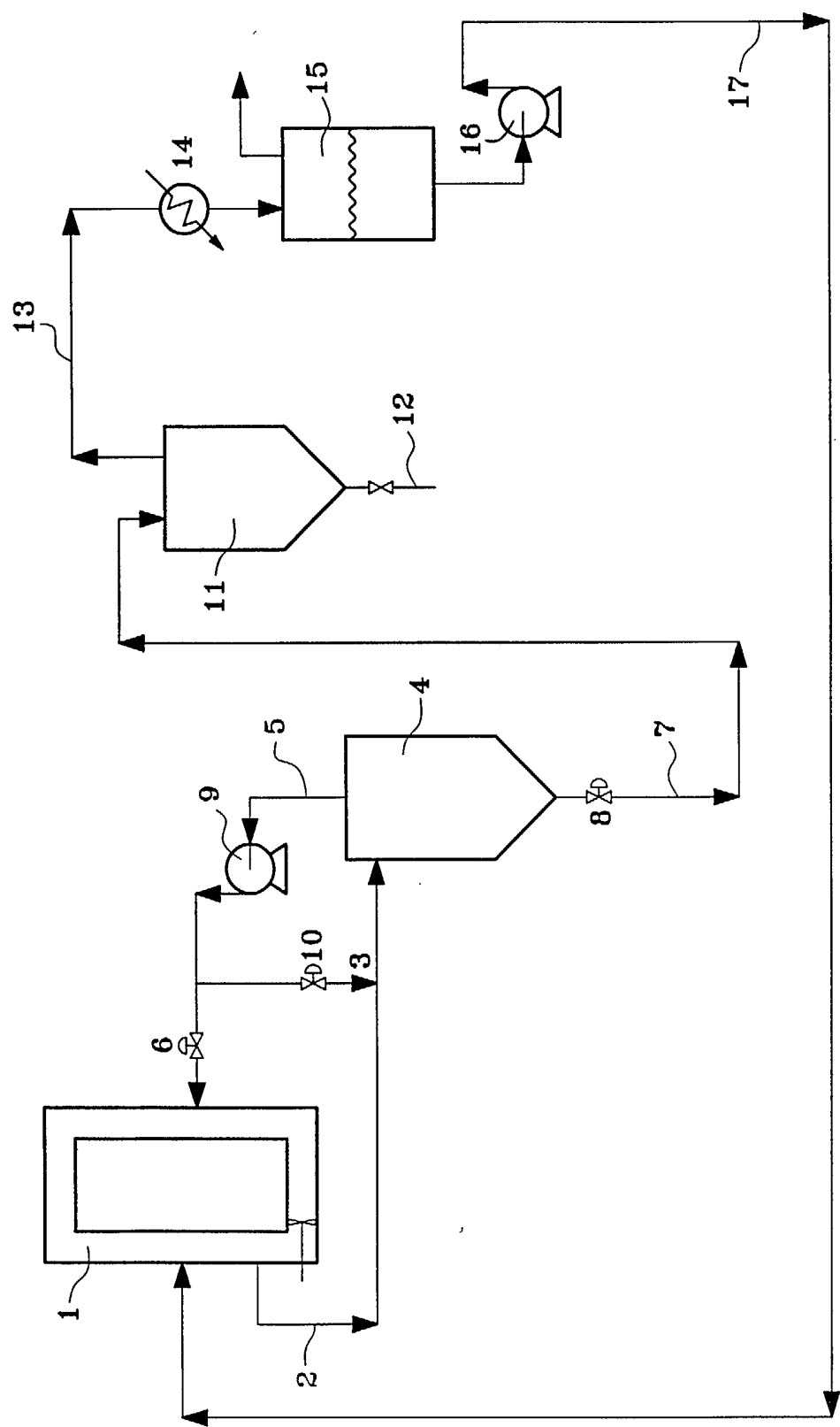


Figure 2

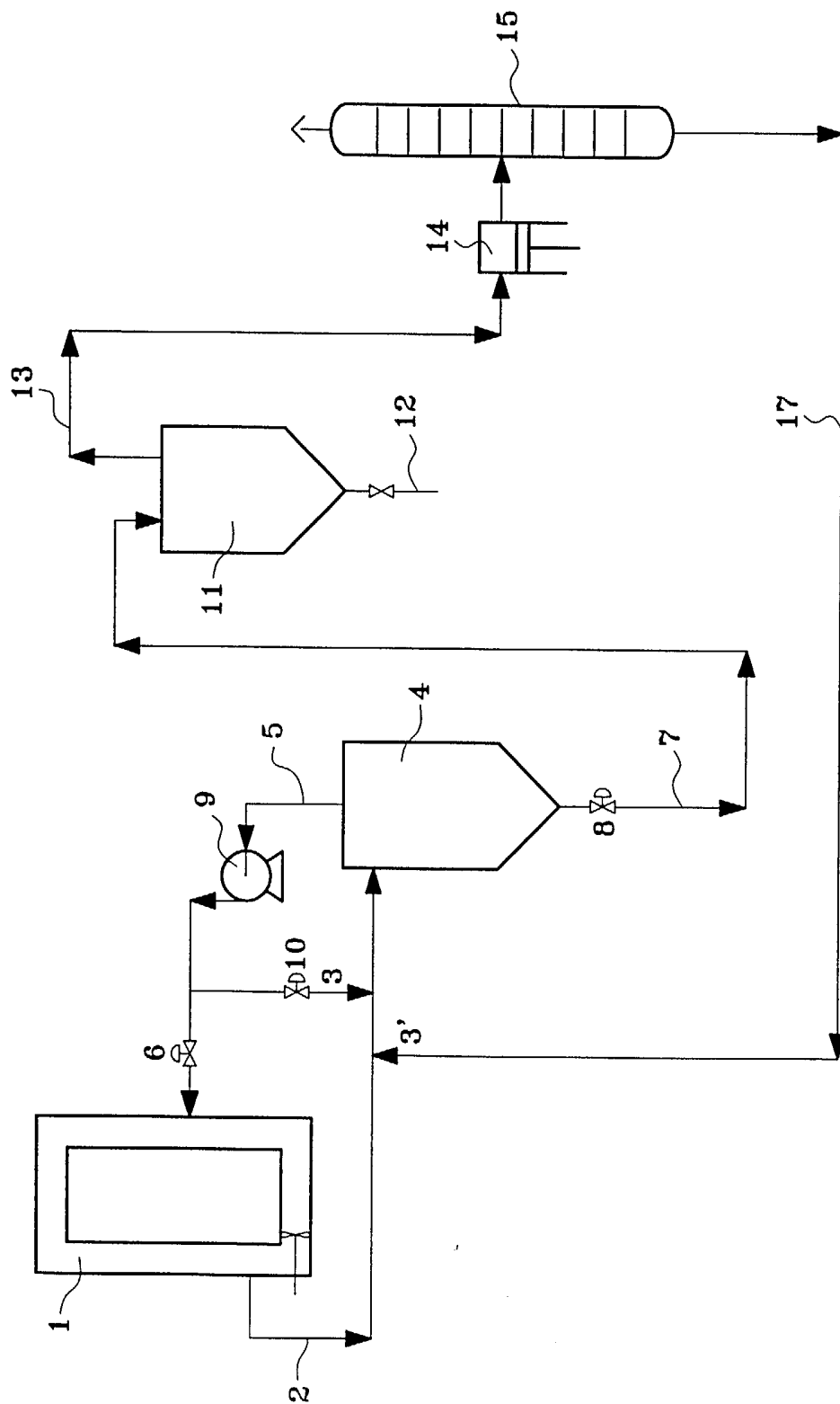


Figure 3



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE
établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

Numero de la demande
nationale

BO 7729
BE 20000036

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.7)
X	GB 850 002 A (PETROCHEMICALS LIMITED) 28 septembre 1960 (1960-09-28) * revendications 1-3 * ---	1-11	C08F10/02 C08F2/14 B01J8/20 B01J8/00 B01J8/38
D,X	GB 1 147 019 A (SOLVAY AND CIE) 2 avril 1969 (1969-04-02) * page 2, ligne 77 - page 3, ligne 23; revendications * ---	1-11	
D,X	US 3 816 383 A (STOTKO N) 11 juin 1974 (1974-06-11) * colonne 2, ligne 39 - colonne 4, ligne 8; revendications * ---	1-11	
A	EP 0 432 555 A (PHILLIPS PETROLEUM CO) 19 juin 1991 (1991-06-19) * page 5, colonne 32 - page 6, colonne 2; revendications * ---	1-11	
D,A	EP 0 891 990 A (PHILLIPS PETROLEUM CO) 20 janvier 1999 (1999-01-20) * revendications; figures * ---	1-11	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7)
A	US 5 723 705 A (HERRMANN HANS-FRIEDRICH ET AL) 3 mars 1998 (1998-03-03) * colonne 9, ligne 53 - ligne 54; revendications * -----	1,6	C08F B01J
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
27 septembre 2000		Kaumann, E	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
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		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

BO 7729
BE 20000036

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

27-09-2000

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
GB 850002	A	AUCUN	
GB 1147019	A	AT 279892 B DE 1745433 A ES 351407 A FR 1577336 A BE 695770 A CH 477482 A JP 52042832 B NL 6803153 A	25-03-1970 14-10-1971 01-06-1969 08-08-1969 20-09-1967 31-08-1969 26-10-1977 23-09-1968
US 3816383	A 11-06-1974	AR 194330 A BE 798873 A CA 1006650 A DE 2322164 A ES 414226 A FR 2183099 A GB 1435965 A IT 988641 B JP 1234857 C JP 49041482 A JP 57021521 B NL 7306038 A, B, SU 580843 A	29-06-1973 29-10-1973 08-03-1977 06-12-1973 16-01-1976 14-12-1973 19-05-1976 30-04-1975 17-10-1984 18-04-1974 08-05-1982 05-11-1973 15-11-1977
EP 0432555	A 19-06-1991	CA 2023745 A JP 3181501 A NO 905133 A	28-05-1991 07-08-1991 28-05-1991
EP 0891990	A 20-01-1999	BR 9802445 A CA 2243250 A CN 1208046 A HU 9801569 A JP 11080210 A NO 983277 A ZA 9806097 A	15-06-1999 15-01-1999 17-02-1999 28-05-1999 26-03-1999 18-01-1999 28-01-1999
US 5723705	A 03-03-1998	AT 150037 T AU 3876593 A BR 9302041 A CZ 282810 B DE 59305691 D EP 0571882 A ES 2100388 T HK 1006720 A JP 6049129 A	15-03-1997 02-12-1993 30-11-1993 15-10-1997 17-04-1997 01-12-1993 16-06-1997 12-03-1999 22-02-1994

EPO FORM P0463

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

B0 7729
BE 20000036

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

27-09-2000

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5723705 A		KR 223116 B	15-10-1999
		SK 51493 A	02-02-1994
		ZA 9303630 A	20-12-1993
		US 5750813 A	12-05-1998