

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

11 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 741 549

21 N° d'enregistrement national : 95 14720

51 Int Cl⁸ : B 01 J 4/00, 3/02, 8/24, C 08 F 2/34, 4/627, 10/00

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 29.11.95.

30 Priorité :

43 Date de la mise à disposition du public de la
demande : 30.05.97 Bulletin 97/22.

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 SOCIETE EN
NOM COLLECTIF — FR.

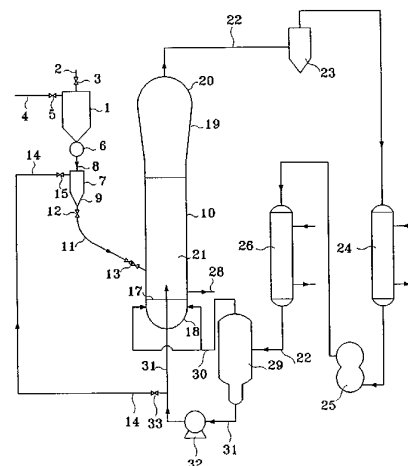
72 Inventeur(s) : MORTEROL FREDERIC.

73 Titulaire(s) :

74 Mandataire : BP CHEMICALS SNC.

54 PROCEDE D'INTRODUCTION D'UN CATALYSEUR DANS UN REACTEUR DE POLYMERISATION D'OLEFINE
EN PHASE GAZEUSE.

57 La présente invention concerne un procédé pour introduire un catalyseur solide dans un réacteur de polymérisation d'oléfine en phase gazeuse. Le procédé comprend le stockage du catalyseur solide sous forme d'une poudre sèche dans une recette, le prélèvement d'une quantité dosée de catalyseur, l'introduction de la quantité dosée dans une chambre de mélange, l'introduction dans la chambre d'un liquide hydrocarboné de façon à former une suspension du catalyseur dans le liquide, et l'introduction de la suspension dans le réacteur. Le procédé permet d'utiliser différents catalyseurs sous forme d'une poudre sèche dans le même réacteur et d'améliorer les conditions de polymérisation dans le réacteur.



FR 2 741 549 - A1



5 La présente invention concerne un procédé d'introduction d'un catalyseur dans un réacteur de polymérisation d'oléfine en phase gazeuse, notamment dans un réacteur à lit fluidisé.

Les catalyseurs utilisés dans des polymérisations d'oléfine en phase gazeuse se présentent souvent à l'état solide. Les catalyseurs solides peuvent être
10 conservés soit sous la forme d'une suspension dans un hydrocarbure liquide, soit sous la forme d'une poudre sèche. Or, on a observé que certains catalyseurs solides particulièrement actifs en polymérisation ont des propriétés qui se dégradent lorsqu'ils sont conservés en suspension. Il apparaît donc un besoin de conserver des catalyseurs solides sous forme d'une poudre sèche. Par ailleurs, de nombreux catalyseurs sont
15 maintenant fabriqués et livrés sous cette forme, car ils sont plus facilement transportables et manipulables.

Il est connu que les catalyseurs solides utilisés sous la forme d'une poudre sèche sont introduits généralement sous cette forme dans des réacteurs de
20 polymérisation d'oléfine en phase gazeuse, à l'aide notamment d'un fluide gazeux tel qu'un gaz vecteur, par exemple l'azote, l'hydrogène, une oléfine gazeuse ou un mélange de ces gaz. Ce mode d'introduction entièrement réalisé en l'absence de liquide est par exemple décrit dans la demande de brevet français FR-2 705 252-A. On a cependant observé que ce mode d'introduction peut poser un ou plusieurs
25 problèmes notamment caractérisés par l'emploi de volumes importants de fluides gazeux introduits avec le catalyseur dans le réacteur, une dispersion insuffisamment homogène du catalyseur dans le réacteur, un entraînement excessif du catalyseur hors du lit fluidisé, l'apparition de points chauds aussi bien dans le lit fluidisé qu'au-dessus du lit, et dans certains cas et pour certains catalyseurs le développement de
30 phénomènes électrostatiques. Ces problèmes peuvent apparaître séparément ou

simultanément selon le type de catalyseur utilisé, notamment selon la composition ou la taille du catalyseur.

Il a été maintenant trouvé un procédé permettant d'atténuer très substantiellement ou même d'éviter totalement ces problèmes. Le procédé a l'avantage de pouvoir mettre en oeuvre des catalyseurs aussi bien différents par leur composition que par leur taille, d'éviter ainsi des problèmes spécifiques à certains catalyseurs tels que ceux cités préalablement et de fournir un procédé plus universel permettant d'utiliser différents catalyseurs dans le même réacteur.

Plus particulièrement, la présente invention se rapporte à un procédé pour un introduire un catalyseur solide dans un réacteur de polymérisation d'oléfine en phase gazeuse traversé par un mélange gazeux réactionnel contenant au moins une oléfine à polymériser, procédé caractérisé en ce qu'il comprend :

- le stockage sous atmosphère inerte du catalyseur solide sous la forme d'une poudre sèche dans une recette,
- le prélèvement sous atmosphère inerte à partir de la recette d'une quantité dosée du catalyseur,
- l'introduction de la quantité dosée de catalyseur dans une chambre de mélange,
- l'introduction dans la chambre de mélange d'un liquide hydrocarboné de façon à former une suspension du catalyseur dans ledit liquide, et
- l'introduction de la suspension de catalyseur dans le réacteur de polymérisation.

La Figure 1 représente des histogrammes relatifs aux introductions discontinues et périodiques au cours du temps du liquide hydrocarboné et de la quantité dosée de catalyseur dans la chambre de mélange, sur une période par exemple de 3 cycles successifs.

La Figure 2 représente des histogrammes relatifs à l'introduction continue du liquide hydrocarboné et à l'introduction discontinue et périodique au cours du temps de la quantité dosée de catalyseur dans la chambre de mélange.

La Figure 3 représente schématiquement un dispositif pouvant être mis en oeuvre dans le procédé de l'invention.

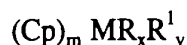
La Figure 4 représente schématiquement la section droite AA de la chambre de mélange décrite dans la Figure 3 ou 5.

La Figure 5 représente schématiquement un autre dispositif pouvant être mis en oeuvre dans le procédé de l'invention.

Les Figures 6, 7, 8 et 9 représentent schématiquement divers appareillages de polymérisation d'oléfine en phase gazeuse utilisant un réacteur à lit fluidisé et mettant en oeuvre le procédé de l'invention pour introduire un catalyseur dans le réacteur.

Le catalyseur solide peut être un catalyseur contenant un métal de transition appartenant aux groupes IV, V ou VI de la Classification Périodique des éléments, tel que le titane, le vanadium, le chrome, le zirconium ou l'hafnium. Il peut être en particulier un catalyseur de type Ziegler-Natta contenant un ou plusieurs métaux de transition, notamment ceux cités ci-dessus sous la forme de composé halogéné. Le catalyseur de type Ziegler-Natta peut de préférence être un catalyseur comprenant un composé halogéné d'au moins un de ces métaux de transition, combiné avec un composé de magnésium et éventuellement un support poreux tel que la silice.

Le catalyseur solide peut être aussi un catalyseur de haute activité de type métallocène, pouvant être par exemple représenté par la formule générale



dans laquelle Cp représente un cycle cyclopentadiényle substitué ou non-substitué, M représente un métal de transition du groupe IV, V ou VI de la Classification Périodique des éléments, tel que le zirconium, le titane ou l'hafnium, R et R¹ étant identiques ou différents représentent un radical hydrocarboné comportant de 1 à 20 atomes de carbone, un atome d'halogène ou un autre ligand monovalent, m=1 à 3, x=0 à 3, et y=0 à 3, à condition que la somme de m, x et y soit égale à l'état

d'oxydation de M. On trouve des exemples de catalyseur de type métallocène dans EP-0 129 368, US-5 324 800 et EP-0 206 794.

Le catalyseur solide peut aussi être un catalyseur de haute activité, représenté par un composé contenant un hétéroatome monocyclopentadiényle. Un tel catalyseur est par exemple divulgué dans EP-0 416 815 et EP-0 420 436.

Les catalyseurs de type Ziegler-Natta, notamment les catalyseurs de haute activité et en particulier les catalyseurs de type métallocène, sont de préférence utilisés sur un support poreux, tel qu'un oxyde réfractaire, par exemple la silice ou l'alumine.

Ces catalyseurs de haute activité sont généralement utilisés en présence d'un cocatalyseur tel qu'un alcoylaluminium, notamment un aluminoxane. D'autres cocatalyseurs peuvent aussi être des composés trialcoylaluminium, des activateurs ioniques, ou des composés qui ionisent les catalyseurs, par exemple des boranes.

Le catalyseur solide peut aussi être un catalyseur de haute activité à base d'un oxyde de chrome supporté sur un oxyde réfractaire tel que la silice, et activé par un traitement thermique. Le catalyseur solide utilisé dans la présente invention peut aussi avoir été préalablement mis en contact avec au moins une oléfine, telle que l'éthylène ou le propylène, dans des conditions où l'oléfine polymérise partiellement ou totalement. Le catalyseur dans ce cas peut être utilisé sous la forme d'un catalyseur prépolymérisé à l'aide d'oléfine, contenant par exemple de 0,01 à 200, de préférence de 0,1 à 100g de polyoléfine par millimol de métal de transition.

Le procédé comprend le stockage du catalyseur solide sous la forme d'une poudre sèche, c'est-à-dire une poudre substantiellement exempte de liquide, contenant par exemple moins de 30 % de préférence moins de 20 % en poids de liquide. Les particules de catalyseur peuvent avoir un diamètre moyen en masse de 20 à 250, de préférence de 20 à 200, plus spécialement de 30 à 150 μm .

La poudre de catalyseur est stockée dans une recette sous une atmosphère inerte telle que l'azote. La pression, P1, de la recette est de préférence supérieure à la pression P2, régnant dans le réacteur de polymérisation.

Le procédé comprend le prélèvement à partir de la recette d'une quantité dosée de catalyseur, sous atmosphère inerte. La quantité dosée peut aller pour chaque prélèvement de 1 à 2000 g de catalyseur, notamment de 1 à 500, de préférence de 20 à 200 g de catalyseur quand il s'agit d'un catalyseur non-prépolymérisé, ou bien de 20 à 2000, de préférence de 50 à 1500 g de catalyseur quand il s'agit d'un catalyseur prépolymérisé tel que décrit précédemment.

Le prélèvement peut être réalisé par transfert sous atmosphère inerte du catalyseur de la recette de stockage à un volume relié à ladite recette, soit par différence de pression entre la recette et le volume, soit par gravité ou par les deux moyens simultanément, et par isolement dans le volume de la quantité dosée de catalyseur. Le volume peut être essentiellement constitué par une enceinte isolée par des robinets d'entrée et de sortie, le robinet d'entrée étant en communication avec la recette de stockage notamment le fond de la recette, et le robinet de sortie avec une chambre de mélange telle que décrite ci-après. Le volume utilisé pour prélever la quantité dosée de catalyseur peut aussi être essentiellement constitué par une cavité creusée dans un boisseau cylindrique, tronconique ou de préférence sphérique d'un robinet mettant alternativement en communication (a) la recette de stockage avec la cavité afin de remplir cette dernière avec la poudre de catalyseur, et (b) la cavité ainsi remplie de catalyseur avec une chambre de mélange telle que décrite ci-après, afin de vider la cavité et d'introduire la quantité dosée de catalyseur dans ladite chambre de mélange.

Le procédé comprend également l'introduction de la quantité dosée de catalyseur dans une chambre de mélange. L'introduction du catalyseur peut être réalisée soit par gravité en laissant tomber la dose de catalyseur dans la chambre de mélange, soit par différence de pression ou les deux moyens simultanément, par exemple à l'aide d'un fluide sous pression chassant le catalyseur du volume où le catalyseur a été prélevé, et poussant la dose de catalyseur dans la chambre de mélange. On préfère toutefois une introduction par simple gravité, notamment lorsque la poudre de catalyseur est apte à s'écouler librement. La chambre de mélange a un volume qui peut être nettement supérieur au volume de la quantité dosée de catalyseur

au repos, et qui peut par exemple être de 2 à 100 fois, de préférence de 5 à 50 fois le volume de la quantité dosée de catalyseur au repos.

Le procédé comprend aussi l'introduction d'un liquide hydrocarboné dans la chambre de mélange. L'introduction du liquide a notamment pour principale
5 fonction de former une suspension avec le catalyseur, d'entraîner la suspension ainsi formée dans le réacteur de polymérisation et d'améliorer l'introduction du catalyseur dans le réacteur. L'introduction de liquide est de préférence réalisée de façon à maintenir le catalyseur en suspension dans la chambre et à maintenir le catalyseur entraîné avec le liquide lorsqu'il est introduit dans le réacteur. En particulier, on peut
10 introduire le liquide dans la chambre de façon à créer un courant de liquide, de préférence un courant tourbillonnant ou cyclonique, capable notamment de former une suspension homogène avec le catalyseur, de maintenir ce dernier en suspension et de l'entraîner avec le liquide dans le réacteur. Un tel procédé a l'avantage de ne pas mettre en oeuvre une agitation mécanique pour former la suspension. Ainsi l'agitation
15 créée par le courant de liquide peut être suffisante pour former la suspension et entraîner le catalyseur avec le liquide dans le réacteur.

L'introduction du liquide dans la chambre peut être réalisée d'une façon discontinue, ou de préférence continue.

En particulier, l'introduction discontinue de liquide peut être généralement
20 réalisée pendant une durée au moins égale, ou de préférence supérieure à la durée d'introduction de la dose de catalyseur, par exemple une durée de 1,5 à 20 fois, de préférence de 2 à 10 fois supérieure à la durée d'introduction de la quantité dosée de catalyseur.

L'introduction discontinue de liquide et celle de la quantité dosée de
25 catalyseur peuvent être réalisées de diverses façons, par exemple selon les histogrammes A, B et C de la Figure 1 représentant périodiquement au cours du temps (sur une période de 3 cycles successifs à titre d'exemple) les introductions de liquide et de catalyseur dans la chambre, l'abscisse t représentant le temps et
30 l'ordonnée Q les débits d'introduction de liquide et de catalyseur. Chaque cycle

comprend l'évacuation de la suspension hors de la chambre et son introduction dans le réacteur (non-représentées dans les histogrammes). Ainsi, l'introduction de catalyseur dans la chambre peut être réalisée avant, après ou pendant l'introduction de liquide, par exemple selon les histogrammes A, B et C respectivement de la Figure 1.

5 Toutefois, on préfère réaliser l'introduction de catalyseur après, ou plus particulièrement pendant l'introduction de liquide. Selon l'un des modes préférés, on peut réaliser l'introduction de la quantité dosée de catalyseur dans la chambre simultanément, ou de préférence pendant une partie de la durée d'introduction du liquide, notamment après le début de l'introduction du liquide.

10

Ainsi, selon l'un des modes préférés, le procédé peut comprendre :

- le stockage sous atmosphère inerte du catalyseur solide sous la forme d'une poudre sèche dans une recette,
- le prélèvement sous atmosphère inerte à partir de ladite recette d'une
- 15 quantité dosée du catalyseur
- l'introduction d'un liquide hydrocarboné dans une chambre de mélange,
- l'addition de la quantité dosée de catalyseur au liquide hydrocarboné dans la chambre de mélange de façon à former une suspension du catalyseur dans ledit liquide, et
- 20 - l'introduction de la suspension de catalyseur dans le réacteur de polymérisation.

Dans ce cas, le stockage du catalyseur, le prélèvement de la quantité dosée de catalyseur et l'introduction du liquide dans la chambre sont réalisés d'une façon

25 identique à ce qui a été décrit précédemment. On préfère notamment que la durée d'introduction du liquide soit au moins égale, ou de préférence supérieure à celle de l'addition du catalyseur au liquide, par exemple selon des durées identiques à celles décrites précédemment pour les introductions de catalyseur et de liquide dans la chambre. On préfère par ailleurs réaliser l'addition de la quantité dosée de catalyseur

30 au liquide simultanément ou de préférence pendant une partie de la durée

d'introduction du liquide dans la chambre, notamment après le début de l'introduction du liquide.

On préfère réaliser une introduction continue du liquide dans la chambre, et additionner ainsi la quantité dosée de catalyseur au liquide introduit en continu dans la chambre.

Ainsi selon une autre variante préférée, le procédé peut comprendre :

- le stockage sous atmosphère inerte du catalyseur solide sous la forme d'une poudre sèche dans une recette,
- le prélèvement sous atmosphère inerte à partir de la recette d'une quantité dosée du catalyseur,
- l'introduction en continu d'un liquide hydrocarboné dans une chambre de mélange de façon à former un courant continu du liquide traversant la chambre et s'écoulant dans le réacteur de polymérisation,
- l'addition de la quantité dosée de catalyseur au courant continu de liquide dans la chambre de façon à former une suspension du catalyseur dans ledit liquide, et
- l'introduction de la suspension de catalyseur entraînée par le courant continu de liquide dans le réacteur de polymérisation.

Dans ce cas, le stockage du catalyseur, le prélèvement de la quantité dosée de catalyseur et l'introduction du liquide dans la chambre, hormis la façon continue de l'introduire, sont réalisés d'une façon identique à ce qui a été décrit précédemment. En particulier, on préfère introduire dans la chambre un courant continu tourbillonnant ou cyclonique de liquide auquel on ajoute par intermittence, par exemple périodiquement, la quantité dosée de catalyseur. L'addition du catalyseur au liquide est discontinue, de préférence périodique, mais chaque addition peut être suffisamment rapprochée de la précédente au cours du temps, de telle sorte qu'on réalise en semi-continu ou sensiblement en continu une suspension de catalyseur dans la chambre et qu'ainsi on introduit sensiblement en continu le catalyseur dans le

réacteur. Les histogrammes D et E de la Figure 2 représentent une introduction continue de liquide et une introduction discontinue et périodique de catalyseur dans la chambre (sur une période à titre d'exemple de 3 cycles successifs), c'est-à-dire une addition discontinue et périodique de catalyseur au liquide introduit en continu dans la chambre, l'abscisse t représentant le temps et l'ordonnée Q les débits d'introduction ou d'addition du liquide et du catalyseur dans la chambre. L'histogramme E montre une variante préférée par rapport à D dans laquelle on peut rapprocher au cours du temps chaque addition de catalyseur de la précédente dans le but de réaliser une introduction sensiblement continue du catalyseur dans le réacteur.

Le liquide hydrocarboné est avantageusement un liquide relativement volatil dans les conditions de polymérisation dans le réacteur en phase gazeuse, notamment dans le lit fluidisé. Le liquide hydrocarboné est notamment choisi de telle sorte qu'il puisse se volatiliser instantanément ou très rapidement dès qu'il pénètre dans le lit fluidisé, notamment dans la zone du lit où la température est sensiblement constante et la plus élevée.

Le liquide hydrocarboné peut être un liquide inerte vis-à-vis du catalyseur, par exemple au moins un hydrocarbure saturé notamment de C_2 à C_8 tel qu'un ou plusieurs alcanes ou cycloalcanes, en particulier un alcane de C_2 à C_8 , de préférence de C_3 à C_7 , par exemple le n-pentane et/ou l'isopentane. Le liquide hydrocarboné peut aussi être au moins un hydrocarbure insaturé par exemple de C_2 à C_{10} tel qu'au moins une oléfine ou un diène non-conjugué liquide notamment de C_2 à C_{10} , de préférence de C_3 à C_8 par exemple le propylène, le butène-1, l'hexène-1, le méthyl-4 pentène-1, l'octène-1, l'éthylidène-norbornène, le méthyl-4 hexadiène-1,4, le méthyl-2 hexadiène-1,5, ou l'hexadiène-1,4 ou bien un mélange d'une ou plusieurs oléfines ou diènes notamment de C_2 à C_{10} avec au moins un liquide hydrocarboné inerte tel qu'au moins un hydrocarbure saturé de C_2 à C_8 .

Le liquide hydrocarboné peut être de préférence au moins une portion d'un liquide obtenu par refroidissement et condensation d'au moins une partie du mélange gazeux réactionnel traversant le réacteur de polymérisation et contenant notamment le ou les monomères oléfiniques à polymériser tels que les oléfines et les

diènes non-conjugués cités ci-dessus, et éventuellement un ou plusieurs hydrocarbures saturés tels que les alcanes ou cycloalcanes cités ci-dessus, et par séparation du mélange gazeux réactionnel refroidi, généralement recyclé dans le réacteur de polymérisation. Le liquide hydrocarboné peut être notamment celui obtenu par refroidissement, condensation et séparation du mélange gazeux réactionnel recyclé, tel que décrit dans la demande de brevet PCT n° WO 94/28032 publiée le 8 décembre 1994. Une partie de ce liquide peut être utilisée comme liquide hydrocarboné dans la présente invention, et être avantageusement introduite en continu dans la chambre de mélange comme décrit précédemment.

La quantité de liquide hydrocarboné introduite dans la chambre doit être suffisante pour mettre le catalyseur en suspension et entraîner la suspension jusque dans le réacteur de polymérisation. Un rinçage de la chambre et du dispositif reliant la chambre au réacteur peut être réalisé à l'aide du liquide hydrocarboné à la fin de chaque introduction discontinue de liquide. Généralement, la quantité totale de liquide hydrocarboné utilisée par gramme de catalyseur (prépolymérisé ou non) à introduire avec le catalyseur dans le réacteur peut être de 5 à 100, de préférence de 10 à 50 cm³.

Le liquide hydrocarboné est introduit dans la chambre sous une pression P3 supérieure à la pression P2 existant dans le réacteur de polymérisation, et de préférence égale ou inférieure à la pression P1 existant dans la recette de stockage. A titre d'exemple, P3 peut être de 1,02 à 2 fois, de préférence de 1,03 à 1,5 fois, en particulier de 1,04 à 1,1 fois supérieure à P2. P1 peut être de 1,0 à 2,0 fois, de préférence de 1,02 à 1,0 fois supérieure à P3.

Le procédé de l'invention comprend aussi l'introduction de la suspension dans le réacteur. Généralement, on peut introduire la suspension de catalyseur à l'aide d'une conduite reliant la chambre au réacteur. Pendant son introduction, le catalyseur est généralement maintenu entraîné avec le liquide afin d'éviter qu'il se dépose entre la chambre et le réacteur. On a observé qu'en particulier l'effet tourbillonnant ou cyclonique réalisé par l'introduction du liquide dans la chambre peut être suffisant pour maintenir le catalyseur entraîné avec le liquide. On peut en outre réaliser l'introduction de la suspension dans le réacteur par gravité ou de préférence par

différence de pression entre la chambre et le réacteur, ou encore par les deux moyens à la fois. Généralement, la pression P2 dans le réacteur est supérieure à la pression atmosphérique : elle peut aller notamment de 0,2 MPa à 6 MPa, et de préférence de 1 à 4 MPa (en pression absolue). Dans le cas d'une introduction par différence de pression, la pression dans la chambre est supérieure à la pression P2 du réacteur : elle peut être notamment de 1,01 à 2 fois, de préférence de 1,05 à 1,5 fois supérieure à P2. La durée totale pour réaliser la suspension de catalyseur dans le liquide et le transfert de la suspension de la chambre dans le réacteur est généralement très courte, de l'ordre de quelques secondes, par exemple de 0,5 à 10, de préférence de 0,5 à 5 secondes.

Un réacteur de polymérisation en phase gazeuse contient généralement un lit agité et/ou de préférence fluidisé, le lit étant constitué essentiellement de particules de catalyseur et de polymère en cours de formation. L'introduction de la suspension de catalyseur est de préférence réalisée directement dans le lit. Dans le cas préféré d'un réacteur à lit fluidisé qui généralement comprend un cylindre vertical muni à sa base d'une grille de fluidisation, on introduit la suspension de catalyseur directement dans le lit fluidisé, c'est-à-dire en un point situé au-dessus de la grille de fluidisation et en-dessous du sommet du lit. On préfère introduire la suspension dans la zone du lit où la température est sensiblement constante et la plus élevée, et notamment dans la moitié inférieure du lit, par exemple dans la zone commençant à 0,7 m, de préférence à 1 m au-dessus de la grille de fluidisation et allant jusqu'à la moitié de la hauteur du lit.

La suspension de catalyseur peut être introduite à l'aide d'une conduite reliant la chambre au réacteur. La conduite peut déboucher sur la paroi du réacteur, ou même pénétrer à l'intérieur du réacteur, c'est-à-dire de préférence à l'intérieur du lit. A l'endroit où la conduite débouche ou pénètre dans le réacteur, elle peut faire avec un plan vertical et notamment avec la paroi verticale du réacteur un angle de 10 à 80°, de préférence de 20 à 70°. La conduite peut avoir un diamètre interne allant de 5 à 30, de préférence de 10 à 25 mm.

La conduite peut être munie d'au moins un robinet situé à proximité du réacteur afin d'isoler la chambre du réacteur, notamment pour des raisons de sécurité et pour éviter des remontées du lit à l'intérieur de la conduite pendant les phases discontinues où la suspension n'est pas introduite dans le réacteur.

5 La conduite peut aussi être munie d'un robinet situé à proximité de la sortie de la chambre, notamment lorsqu'on introduit de façon discontinue le liquide dans la chambre. Dans ce cas, ce robinet peut être ouvert avant ou après ou même simultanément avec le début de l'introduction du liquide dans la chambre, de façon à mettre la chambre en communication avec le réacteur, et peut être fermé avant ou
10 après ou même simultanément avec la fin de l'introduction du liquide dans la chambre de façon à isoler la chambre du réacteur. Une variante peut consister à ouvrir le robinet simultanément avec le début de l'introduction du liquide dans la chambre et à le fermer simultanément avec la fin de cette introduction. Une variante que l'on préfère, peut consister à ouvrir le robinet après le début de l'introduction du liquide
15 de sorte qu'au moins le fond de la chambre soit rempli de liquide et que le catalyseur y soit mis en suspension facilement, et ensuite à fermer le robinet avant la fin de l'introduction de liquide de façon à maintenir un fond de liquide dans la chambre pour le cycle suivant. Une autre variante que l'on préfère aussi, peut consister à ouvrir le robinet avant le début de l'introduction du liquide et à le fermer avant la fin de cette
20 introduction. Dans le cas d'une introduction continue de liquide dans la chambre, le robinet n'est pas nécessaire ou peut être laissé constamment ouvert. Dans ce cas, un courant continu de liquide passe à travers la chambre et s'écoule dans le réacteur, pendant que d'une façon intermittente ou semi-continue on ajoute les quantités dosées de catalyseur au courant continu passant dans la chambre.

25 On a observé qu'en mettant ainsi en oeuvre le procédé de la présente invention, les problèmes posés par l'introduction de catalyseur solide sous forme de poudre sèche en l'absence de liquide étaient résolus. En particulier, on a constaté que la mise en suspension du catalyseur dans le liquide hydrocarboné pouvait être facilement réalisée simultanément à l'introduction du catalyseur dans le réacteur, et
30 que la réalisation simultanée de ces deux opérations ne portait pas préjudice à la

bonne dispersion du catalyseur dans le réacteur et notamment dans le lit où se déroule la polymérisation. On a ainsi constaté que cette mise en suspension bien que réalisée simultanément à l'introduction du catalyseur dans le réacteur, ne nécessitait pas la mise en oeuvre de grande quantité de liquide.

5 La Figure 3 représente schématiquement un dispositif pouvant être mis en oeuvre dans le procédé de l'invention. Elle montre une recette (1) de stockage du catalyseur solide sous forme de poudre sèche, recette alimentée en catalyseur solide par une ligne (2) munie d'un robinet (3) et en un gaz inerte tel que l'azote par une ligne (4) munie d'un robinet (5). La base de la recette (1) communique avec un
10 volume (6) constitué par une cavité creusée dans un boisseau sphérique d'un robinet, cavité permettant de prélever un volume déterminé de catalyseur stocké dans la recette (1), d'isoler ce volume de catalyseur de la recette (1) et de le délivrer dans une chambre de mélange (7) par l'intermédiaire d'une ligne (8). La chambre (7) est essentiellement constituée d'une partie cylindrique verticale fermée à son sommet où
15 débouche la ligne (8) et terminée par un fond conique (9) dont l'extrémité inférieure communique avec un réacteur (10) de polymérisation en phase gazeuse par l'intermédiaire d'une conduite (11). La conduite (11) est munie d'un robinet (12) à proximité du fond (9) de la chambre et d'une paire de robinets (13) à proximité du réacteur (10). Une ligne (14) d'introduction d'un liquide hydrocarboné, munie d'un
20 robinet (15) débouche dans la partie supérieure de la chambre (7).

La Figure 4 représente schématiquement la section droite AA de la chambre (7) décrite dans les Figures 3 et 5. La ligne (14) débouche tangentiellement à la paroi verticale de la chambre (7) de façon à créer un courant tourbillonnant ou cyclonique susceptible de mettre en suspension le catalyseur solide dans le liquide
25 hydrocarboné.

La Figure 5 représente schématiquement un autre dispositif pouvant être mis en oeuvre dans le procédé de l'invention. Elle montre les mêmes éléments avec les mêmes références que ceux décrits dans la Figure 3, excepté le fait que la conduite (11) ne possède pas de robinet (12), mais présente un coude faisant un angle de 90° et

ayant un faible rayon. Ce dispositif peut en particulier être utilisé lorsque le liquide hydrocarboné est introduit en continu dans la chambre (7) par la ligne (14).

La Figure 6 représente schématiquement un appareillage de polymérisation d'oléfine en phase gazeuse utilisant un réacteur (10) à lit fluidisé et le dispositif d'introduction de catalyseur représenté à la Figure 3 avec les mêmes éléments et les mêmes références. Le réacteur (10) est constitué essentiellement d'un cylindre vertical comportant à sa base une grille de fluidisation (17) et d'un fond (18) hémisphérique, et dans sa partie supérieure d'une zone de tranquillisation (19) terminée par un sommet (20) hémisphérique. Le réacteur (10) contient un lit fluidisé (21). Une ligne (22) de recyclage du mélange gazeux réactionnel traversant le lit (21) s'échappe par le sommet (20) du réacteur pour revenir au fond (18) du réacteur. La ligne (22) comporte successivement dans le sens d'écoulement du mélange gazeux réactionnel recyclé un cyclone (23) permettant d'arrêter les fines particules entraînées avec le mélange gazeux réactionnel hors du lit (21), un premier échangeur de chaleur (24), un compresseur (25) et un deuxième échangeur de chaleur (26). L'appoint en gaz frais constituant le mélange gazeux réactionnel est fait par la ligne (27) débouchant dans la ligne (22). Une ligne (28) permet d'évacuer le polymère fabriqué dans le réacteur (10).

La Figure 7 représente schématiquement un autre appareillage de polymérisation d'oléfine en phase gazeuse utilisant le dispositif d'introduction de catalyseur tel que représenté à la Figure 3 avec les mêmes éléments et les mêmes références. L'appareillage de polymérisation est identique à celui représenté à la Figure 6 avec les mêmes références, excepté le fait que la ligne (22) de recyclage du mélange gazeux réactionnel comprend après le deuxième échangeur de chaleur (26) un séparateur gaz/liquide (29) tel que celui décrit dans la demande de brevet PCT n° WO 94/28032, comportant dans la partie supérieure le départ d'une ligne (30) permettant de recycler le mélange gazeux réactionnel directement dans le fond (18) du réacteur sous la grille de fluidisation (17), et dans la partie inférieure le départ d'une ligne (31) munie d'une pompe (32) permettant au liquide séparé du mélange gazeux réactionnel d'être envoyé directement dans le lit (21), notamment dans la zone du lit où la température est

sensiblement constante et la plus élevée. De la portion de la ligne (31) située après la pompe (32) s'échappe une ligne (14) munie d'un robinet (33) permettant de prélever une partie du liquide qui est envoyée dans la chambre (7) du dispositif d'introduction du catalyseur. Cet appareillage est particulièrement intéressant lorsqu'il fonctionne
5 selon le procédé décrit dans WO 94/28032, c'est-à-dire lorsqu'on refroidit le mélange gazeux réactionnel dans l'échangeur de chaleur (26) en-dessous de son point de rosée de façon à former un mélange de gaz et de liquide, et lorsqu'on sépare le gaz du liquide dans le séparateur (29). Cet appareillage est en outre particulièrement utile lorsqu'il est associé au procédé d'introduction de catalyseur selon la présente
10 invention, fonctionnant notamment avec une portion du liquide séparé du gaz dans le séparateur (29). Cette portion du liquide est introduite en continu dans la chambre de mélange (7) de façon à former un courant continu passant au travers de la chambre (7) jusque dans le réacteur (10) par la conduite (11) et à ajouter à ce courant des quantités dosées de catalyseur dans la chambre pour former une suspension de catalyseur
15 entraînée avec le courant dans le réacteur (10) via la conduite (11).

La Figure 8 représente schématiquement une variante de l'appareillage de polymérisation tel que représenté à la Figure 7 avec les mêmes éléments et les mêmes références, mais disposés différemment. La ligne (22) de recyclage du mélange gazeux réactionnel comprend après le premier échangeur de chaleur (24) le second
20 échangeur (26), puis ensuite le séparateur gaz/liquide (29). Par le sommet du séparateur (29) part une ligne (30) munie du compresseur (25) qui recycle le mélange gazeux réactionnel séparé du liquide directement dans le fond (18) du réacteur sous la grille de fluidisation (17). Du fond du séparateur (29) part une ligne (31) munie d'une pompe (32) qui envoie le liquide séparé du gaz directement dans le lit (21), en
25 particulier dans la zone du lit où la température est sensiblement constante et la plus élevée. De la portion de la ligne (31) située après la pompe (32) part une ligne (14) munie d'un robinet (33) qui permet de prélever une partie du liquide qui est envoyée dans la chambre (7) du dispositif d'introduction du catalyseur. Cet appareillage est particulièrement intéressant lorsqu'il fonctionne selon le procédé décrit dans WO
30 94/28032, notamment tel que décrit précédemment pour la Figure 7. Cet appareillage

est aussi particulièrement utile lorsqu'il est associé au procédé d'introduction de catalyseur selon la présente invention, notamment tel que décrit précédemment pour la Figure 7.

La Figure 9 représente schématiquement une autre variante de l'appareillage de polymérisation tel que représenté à la Figure 7 avec les mêmes éléments et les mêmes références, mais disposés différemment. La ligne (22) de recyclage du mélange gazeux réactionnel comprend après le premier échangeur de chaleur (24) le séparateur gaz/liquide (29). Par le sommet du séparateur (29) part une ligne (30) munie du compresseur (25), puis du deuxième échangeur de chaleur (26), ligne qui recycle le mélange gazeux réactionnel séparé du liquide directement dans le fond (18) du réacteur sous la grille de fluidisation (17). Du fond du séparateur (29) part une ligne (31) munie d'une pompe (32) qui envoie le liquide séparé du gaz directement dans le lit (21), en particulier dans la zone du lit où la température est sensiblement constante et la plus élevée. De la portion de la ligne (31) située après la pompe (32) part une ligne (14) munie d'un robinet (33) qui permet de prélever une partie du liquide qui est envoyée dans la chambre (7) du dispositif d'introduction du catalyseur. Cet appareillage est particulièrement intéressant lorsqu'il fonctionne selon le procédé décrit dans WO 94/28032, notamment tel que décrit précédemment pour la Figure 7, à l'exception du fait que le premier échangeur (24) refroidit le mélange gazeux réactionnel en-dessous de son point de rosée. Cet appareillage est aussi particulièrement utile lorsqu'il est associé avec le procédé d'introduction de catalyseur selon la présente invention, notamment tel que décrit précédemment pour la Figure 7.

Le procédé d'introduction de catalyseur selon la présente invention convient tout particulièrement pour la polymérisation en continu d'une ou plusieurs oléfines en phase gazeuse éventuellement en mélange avec un diène, notamment dans un réacteur à lit fluidisé, sous une pression (absolue) P2 allant de 0,2 à 6 MPa, de préférence de 1 à 4 MPa. La température de polymérisation et notamment du lit fluidisé peut être maintenue à une valeur allant de 30 à 130°C, de préférence de 50 à 110°C. Le réacteur est traversé par un mélange gazeux réactionnel avec une vitesse ascensionnelle qui peut aller de 0,3 à 0,9 m/s, de préférence de 0,4 à 0,8 m/s. Le

mélange gazeux réactionnel peut contenir une ou plusieurs oléfines notamment de C₂ à C₁₀ de préférence de C₂ à C₈, éventuellement avec un diène non-conjugué, par exemple l'éthylène ou le propylène, ou un mélange d'éthylène avec au moins une oléfine de C₃ à C₁₀, de préférence C₃ à C₈, par exemple le propylène, le butène-1, l'hexène-1, le méthyl-4pentène-1 ou l'octène-1, et/ou encore avec au moins un diène, par exemple un diène non-conjugué tel que l'éthylidène-norbornène, le méthyl-4 hexadiène-1,4, le méthyl-2 hexadiène-1,5, ou l'hexadiène-1,4. Il peut aussi contenir de l'hydrogène et/ou au moins un gaz inerte tel que l'azote ou un alcane ou cycloalcane, par exemple de C₂ à C₈. Le procédé de polymérisation peut en particulier être réalisé selon le procédé décrit dans la demande de brevet PCT n° WO 94/28032.

Le procédé de polymérisation utilisant le procédé d'introduction de catalyseur selon l'invention convient tout particulièrement pour fabriquer des polyoléfines sous forme de poudre, en particulier du polyéthylène de haute ou basse densité linéaire, de densité allant par exemple de 0,87 à 0,97, ou du polypropylène, ou des copolymères du propylène avec de l'éthylène et/ou des oléfines de C₄ à C₈, ou des copolymères élastomériques du propylène avec de l'éthylène et éventuellement au moins un diène non-conjugué de densité allant par exemple de 0,85 à 0,87.

L'exemple suivant illustre la présente invention.

Exemple 1

On opère avec un appareillage tel que celui représenté à la Figure 6, dans lequel on réalise une copolymérisation de l'éthylène avec le butène-1 en phase gazeuse. Le mélange gazeux réactionnel circulant dans le réacteur (10) contient de l'éthylène, du butène-1, de l'hydrogène, de l'azote, de l'éthane, du n-pentane et de l'isopentane sous une pression totale de 2 MPa et à une vitesse ascensionnelle de 0,55 m/s. La température de polymérisation dans le lit fluidisé est de 93°C. On utilise un catalyseur à base de titane, magnésium et chlore, tel que décrit à l'Exemple 1 de la demande de brevet FR-2706467. Le catalyseur est stocké dans la recette (1) sous la forme d'une poudre sèche constituée de particules ayant un diamètre moyen en masse de 45 μm, et maintenue sous une atmosphère d'azote sous une pression de 2,7 MPa. La paire de robinets (13) reste constamment ouverte. Au départ du cycle d'opérations

pour introduire le catalyseur dans le réacteur, les robinets (12) et (15) sont fermés. On ouvre tout d'abord le robinet (12), puis immédiatement après le robinet (15) laissant entrer dans la chambre (7) un mélange liquide de 0,8 litre de n-pentane et d'isopentane sous une pression de 2,5 MPa. Immédiatement après l'ouverture du robinet (15), on introduit par l'intermédiaire du volume doseur (6) 40 g du catalyseur prélevés dans la recette (1) qui sont mis en suspension dans le mélange liquide et entraînés sous cette forme par la conduite (11) d'un diamètre interne de 14 mm.

On ferme ensuite le robinet (12), puis le robinet (15). La durée totale pour la mise en suspension du catalyseur et son introduction dans le réacteur est de 2 secondes. Le cycle des opérations d'introduction du catalyseur est terminé et un nouveau cycle est prêt à être réalisé. Dans ces conditions, on observe que l'entraînement des fines particules hors du lit fluidisé est faible et que la polymérisation se déroule d'une façon satisfaisante.

REVENDICATIONS

1. Procédé pour introduire un catalyseur solide dans un réacteur de polymérisation d'oléfine en phase gazeuse traversé par un mélange gazeux réactionnel contenant au moins une oléfine à polymériser, caractérisé en ce qu'il comprend :
- le stockage sous atmosphère inerte du catalyseur solide sous la forme d'une poudre sèche dans une recette,
 - le prélèvement sous atmosphère inerte à partir de la recette d'une quantité dosée du catalyseur,
 - l'introduction de la quantité dosée de catalyseur dans une chambre de mélange,
 - l'introduction dans la chambre de mélange d'un liquide hydrocarboné de façon à former une suspension du catalyseur dans ledit liquide, et
 - l'introduction de la suspension de catalyseur dans le réacteur de polymérisation.
2. Procédé pour introduire un catalyseur solide dans un réacteur de polymérisation d'oléfine en phase gazeuse traversé par un mélange gazeux réactionnel contenant au moins une oléfine à polymériser, caractérisé en ce qu'il comprend :
- le stockage sous atmosphère inerte du catalyseur solide sous la forme d'une poudre sèche dans une recette,
 - le prélèvement sous atmosphère inerte à partir de la recette d'une quantité dosée du catalyseur,
 - l'introduction en continu d'un liquide hydrocarboné dans une chambre de mélange de façon à former un courant continu du liquide traversant la chambre et s'écoulant dans le réacteur de polymérisation,
 - l'addition de la quantité dosée de catalyseur au courant continu de liquide dans la chambre de façon à former une suspension du catalyseur dans ledit liquide, et

- l'introduction de la suspension de catalyseur entraînée par le courant continu de liquide dans le réacteur de polymérisation.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le catalyseur
5 contient un métal de transition appartenant aux groupes IV, V ou VI de la Classification Périodique des éléments.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce
10 que l'introduction du liquide hydrocarboné dans la chambre de mélange est telle qu'il se forme un courant tourbillonnant ou cyclonique dans la chambre, capable de former une suspension avec le catalyseur.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce
15 que le liquide hydrocarboné est un liquide volatil dans les conditions de polymérisation dans le réacteur de polymérisation en phase gazeuse.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce
20 que le liquide hydrocarboné est au moins un hydrocarbure saturé de C_2 à C_8 , ou au moins une oléfine ou un diène non-conjugué liquide de C_2 à C_{10} , ou un mélange d'une ou plusieurs oléfines ou diènes de C_2 à C_{10} avec au moins un hydrocarbure saturé de C_2 à C_8 .

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce
25 que le liquide hydrocarboné est au moins une portion d'un liquide obtenu par refroidissement et condensation d'au moins une partie du mélange gazeux réactionnel traversant le réacteur de polymérisation, et par séparation du courant gazeux réactionnel refroidi.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le liquide hydrocarboné est introduit dans la chambre de mélange sous une pression supérieure à celle existant dans le réacteur de polymérisation.
- 5 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le liquide hydrocarboné est introduit dans la chambre de mélange sous une pression inférieure ou égale à celle existant dans la recette de stockage du catalyseur.
- 10 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que le réacteur de polymérisation en phase gazeuse est un réacteur à lit fluidisé et qu'on introduit la suspension de catalyseur directement dans le lit.

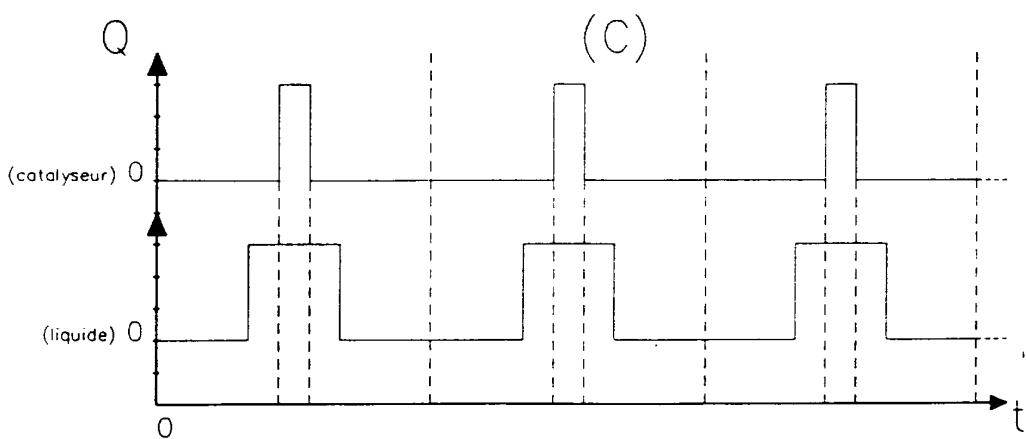
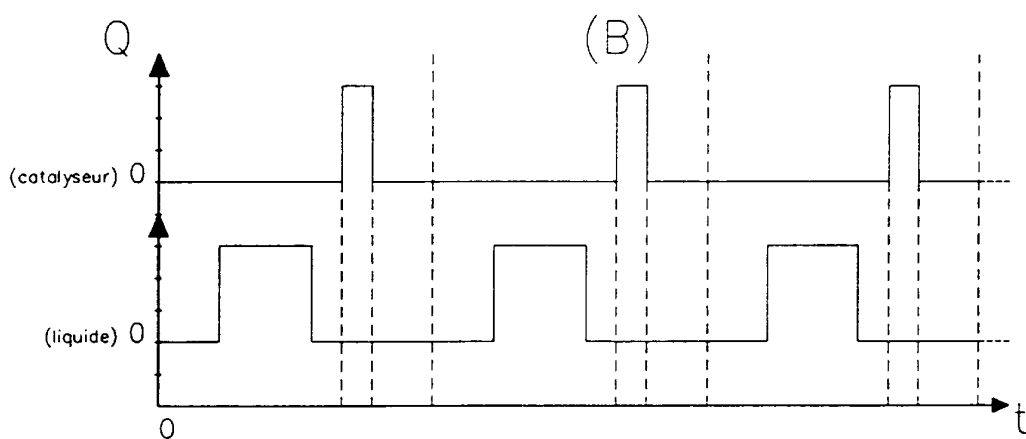
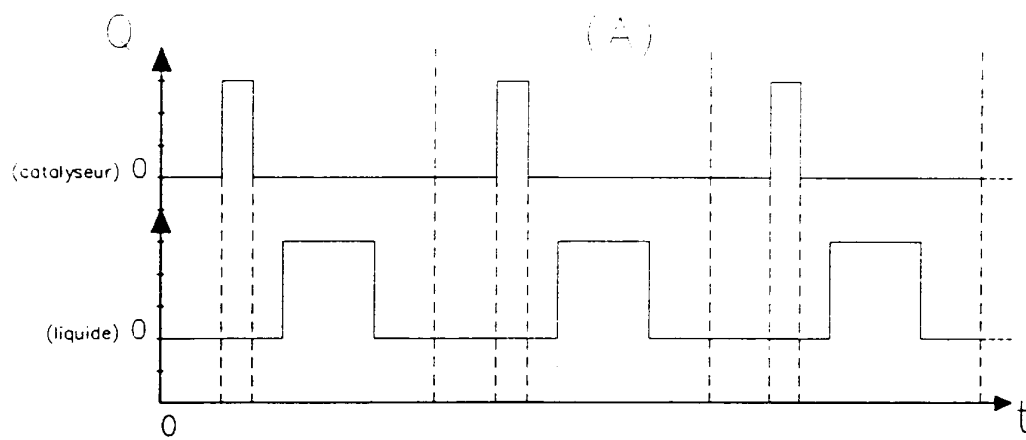


FIG. 1

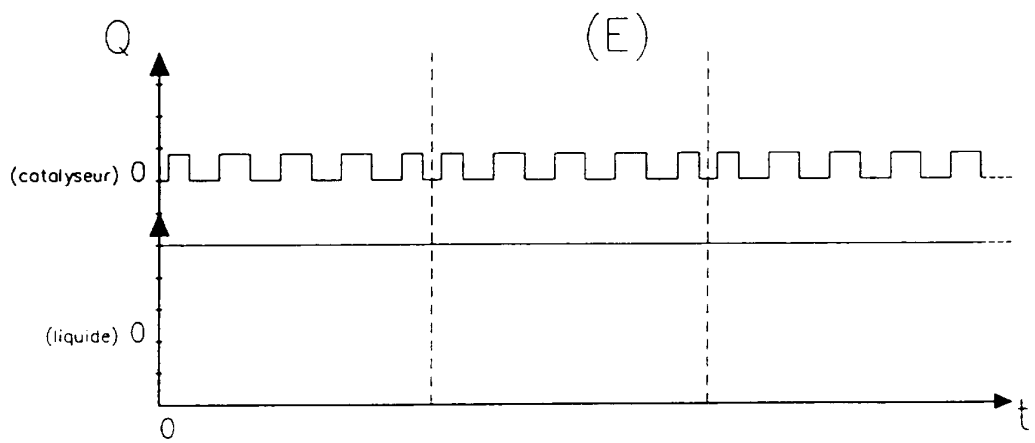
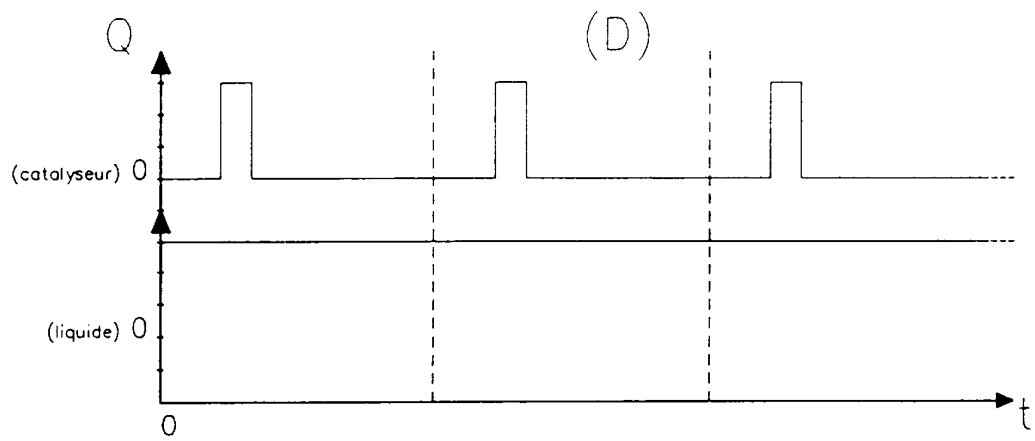


FIG. 2

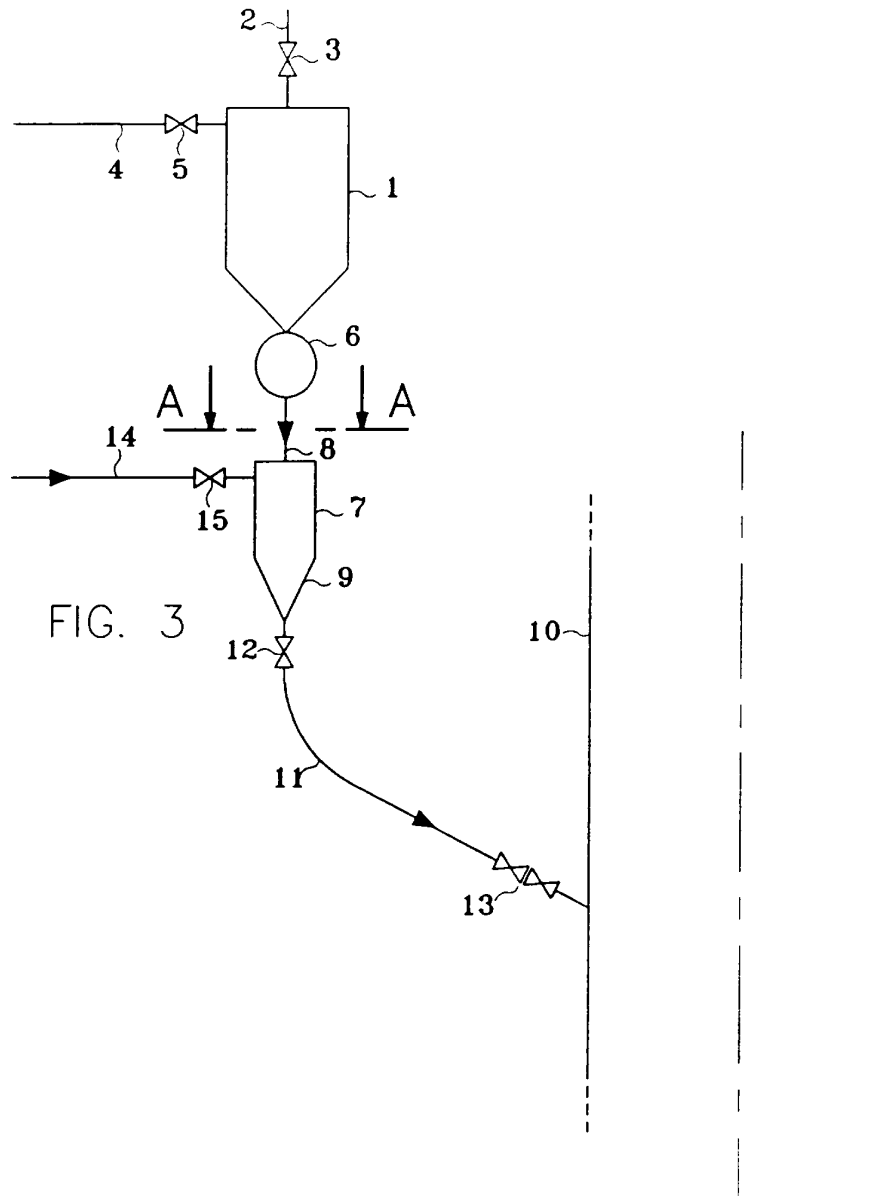
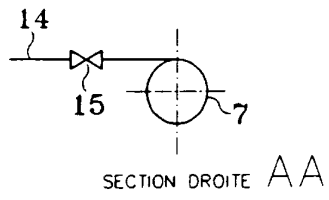


FIG. 3



SECTION DROITE AA

FIG. 4

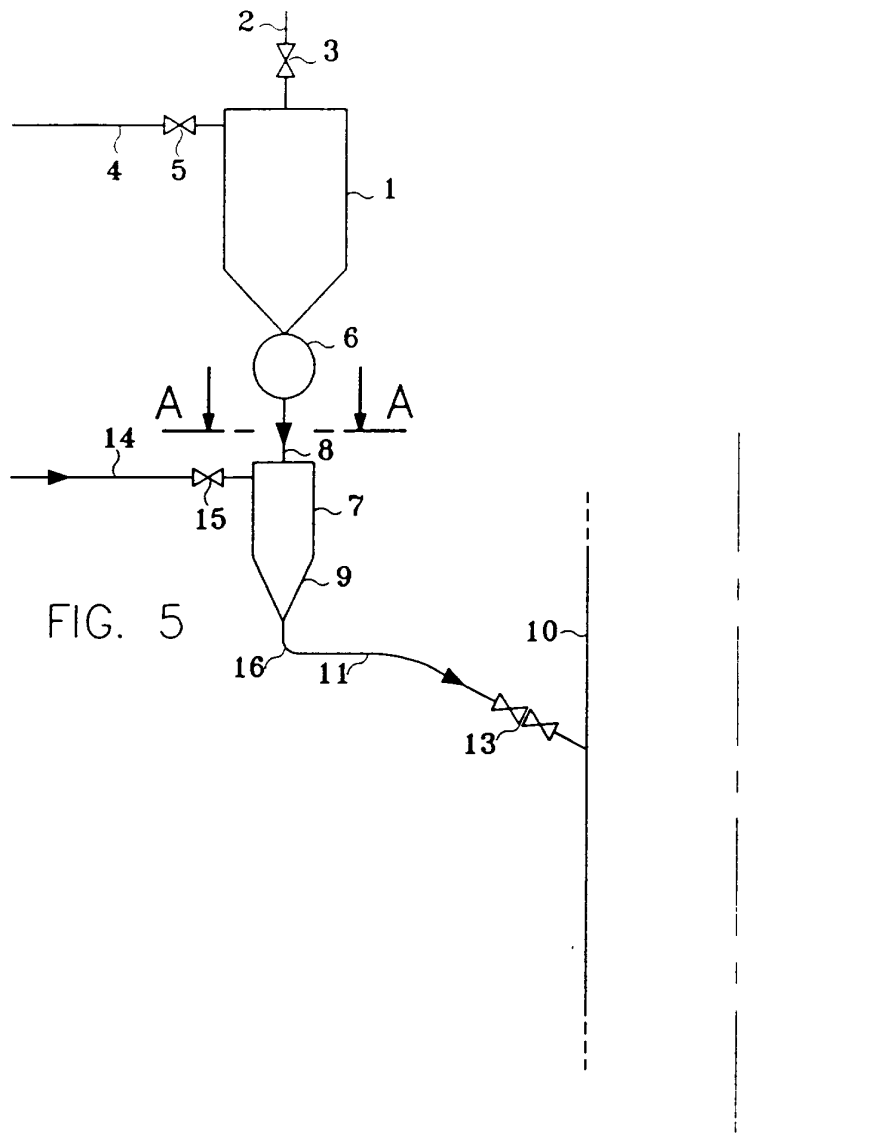


FIG. 5

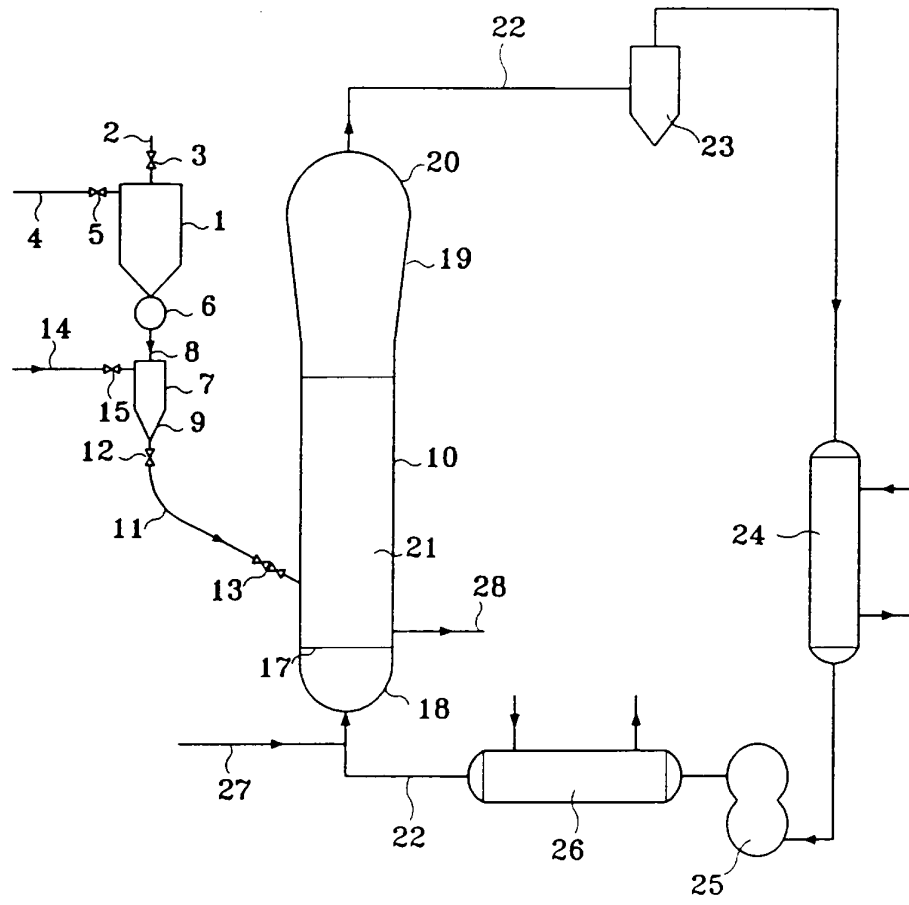


FIG. 6

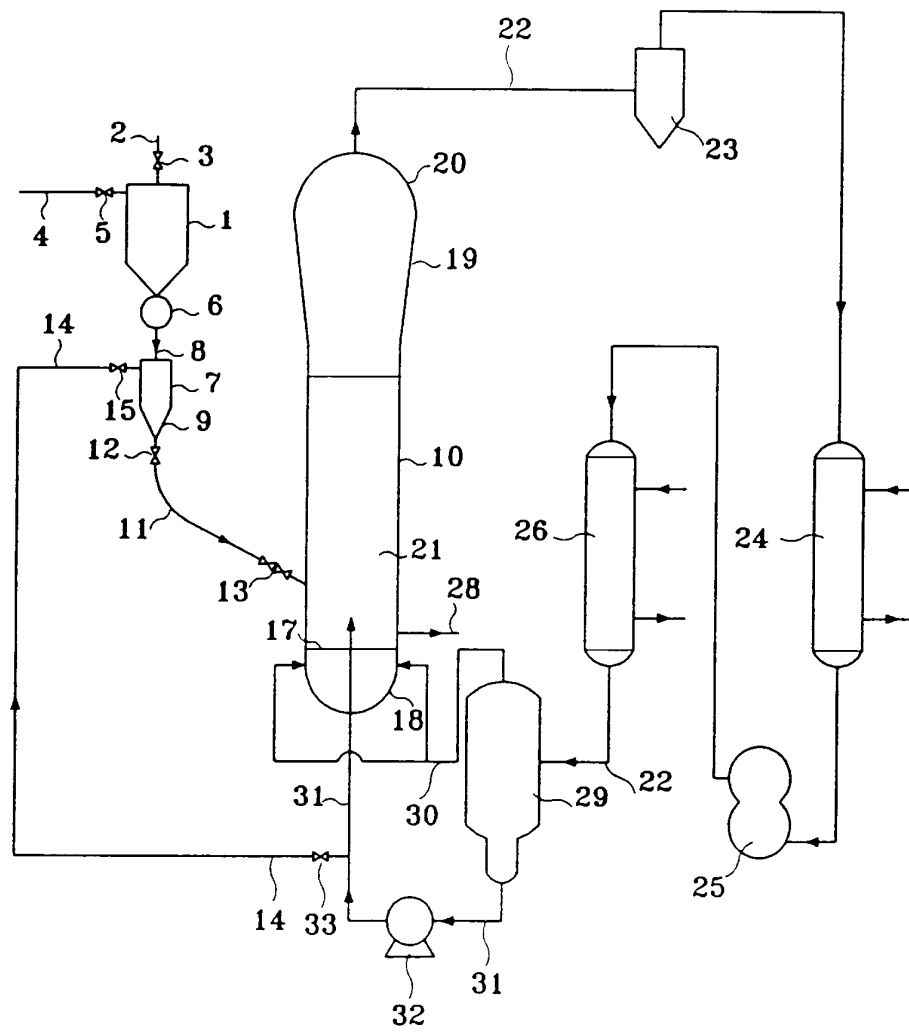


FIG. 7

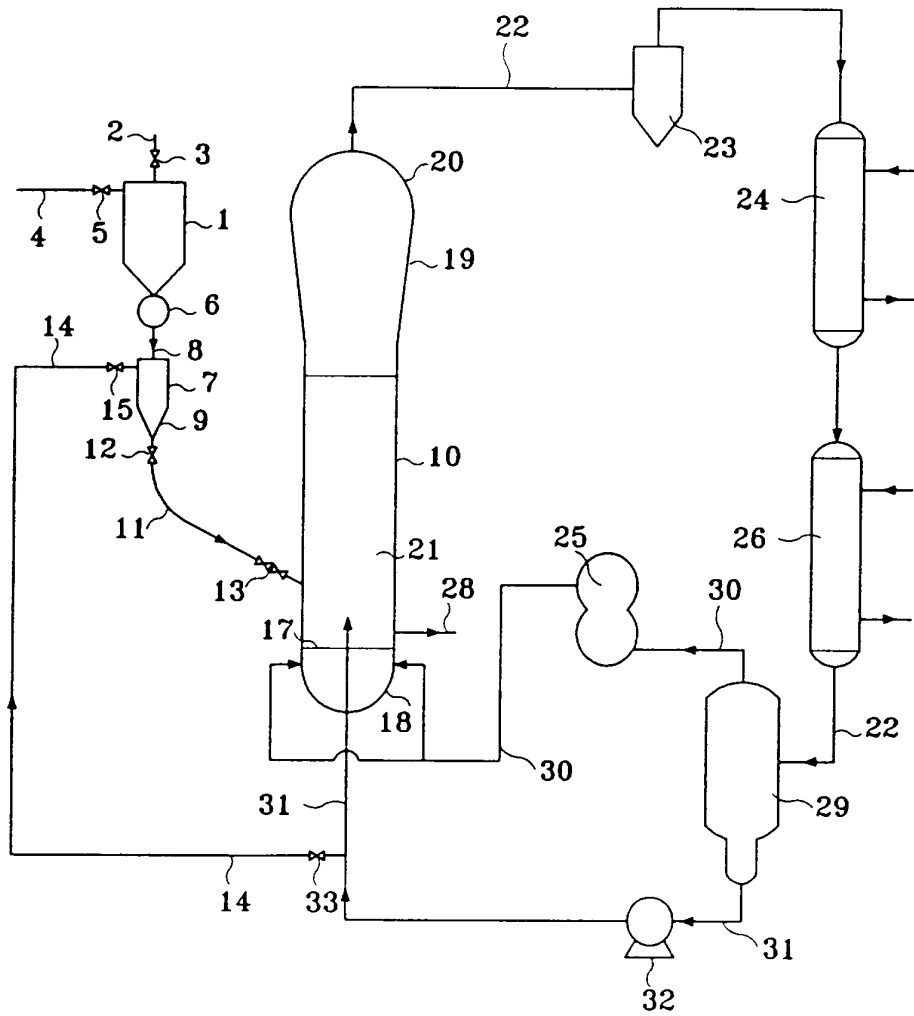


FIG. 8

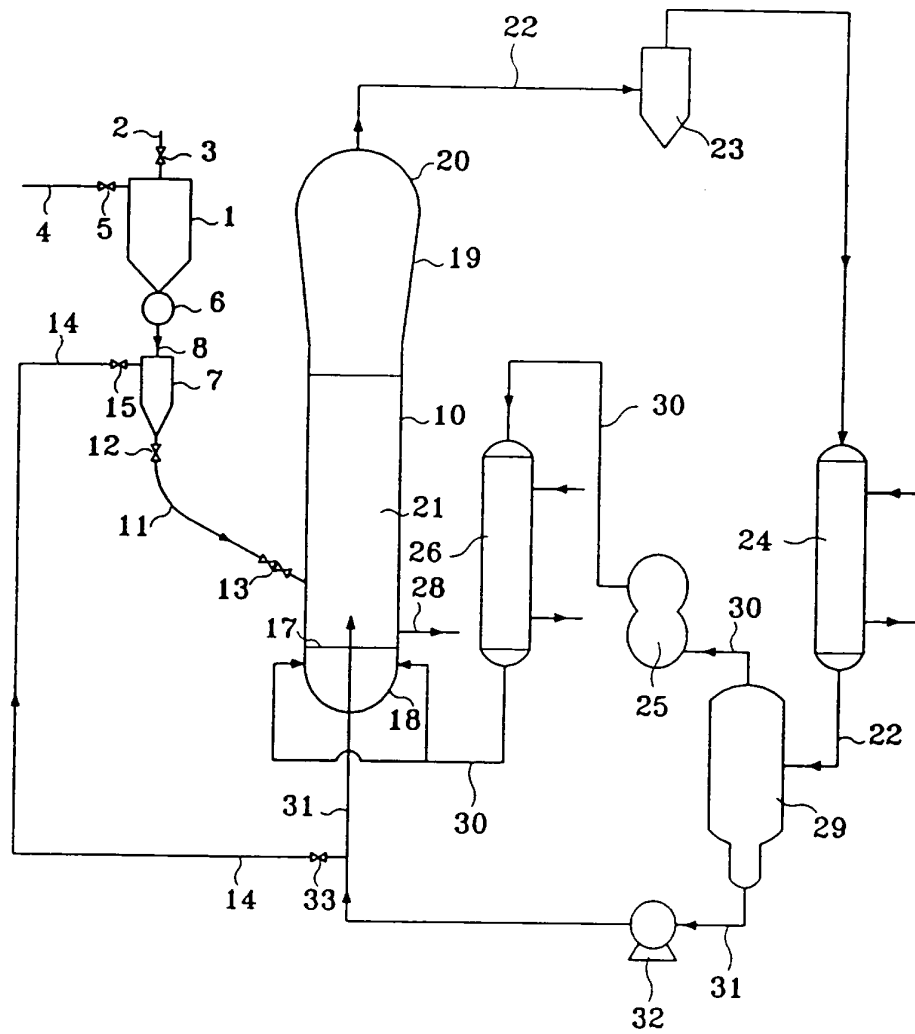


FIG. 9

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	LU-A-79 915 (MONTEDISON S.P.A.) * le document en entier *	1,3,6
A	---	2,4,5,8,9
A	EP-A-0 495 300 (BP CHEMICALS LIMITED & BP CHEMICALS S.N.C.) * le document en entier *	1-10
A	---	1-10
A	US-A-4 610 574 (AMOCO CORPORATION) * le document en entier *	1-10
A	---	1-9
A	US-A-5 098 667 (PHILLIPS PETROLEUM COMPANY) * le document en entier *	1-9
A	---	1-3,5,6,8-10
	* abrégé * * colonne 1, ligne 50 - ligne 58 * * colonne 7, ligne 3 - colonne 8, ligne 41 * * figure 1 *	
D,A	---	1-4,8,9
D,A	FR-A-2 705 252 (BP CHEMICALS S.N.C.) * le document en entier *	1-4,8,9
D,A	---	10
D,A	WO-A-94 28032 (BP CHEMICALS LIMITED) * revendications; figures *	10

Date d'achèvement de la recherche		Examinateur
22 Août 1996		Stevnsborg, N
<p style="text-align: center;">CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p style="text-align: center;">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</p>		

1

EPO FORM 1503 03.82 (P/C13)