

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 914 610**

(51) Int. Cl.:

G01N 33/44 (2006.01)
G01N 3/22 (2006.01)
G01N 11/14 (2006.01)
G01N 19/00 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.09.2013 PCT/US2013/058002**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **13.03.2014 WO14039522**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.09.2013 E 13762675 (0)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.04.2022 EP 2893342**

(54) Título: **Un método para determinar la temperatura de pegajosidad de una resina**

(30) Prioridad:

07.09.2012 US 201261698286 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
14.06.2022

(73) Titular/es:

**UNIVATION TECHNOLOGIES, LLC (100.0%)
5555 San Felipe Suite 1950
Houston, TX 77056, US**

(72) Inventor/es:

**HARI, ABARAJITH, S.;
SAVATSKY, BRUCE, J.;
GLOWCZWSKI, DAVID, M. y
CAO, XIANYI**

(74) Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 914 610 T3

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

DESCRIPCIÓN

Un método para determinar la temperatura de pegajosidad de una resina

Campo de la invención

En la presente invención se describe un método para determinar la temperatura de pegajosidad de una resina.

5 Antecedentes

Los polímeros de poliolefina se pueden producir mediante procesos de polimerización en fase gaseosa. En un proceso típico de polimerización en lecho fluidizado en fase gaseosa, una corriente gaseosa que contiene uno o más monómeros se pasa continuamente a través del lecho fluidizado en condiciones reactivas en presencia de un catalizador. La corriente gaseosa se extrae del lecho fluidizado y se recicla de nuevo al reactor. La corriente de gas reciclado se calienta en el reactor por el calor de polimerización. Este calor se puede eliminar en otra parte del ciclo, por ejemplo, mediante un sistema de refrigeración externo al reactor, tal como un intercambiador de calor.

10 El calor generado por la reacción se puede eliminar para mantener la temperatura de la resina y de la corriente gaseosa dentro del reactor por debajo del punto de fusión del polímero o de la temperatura de desactivación del catalizador, o para controlar las propiedades del polímero. La eliminación de calor también puede ayudar a prevenir la pegajosidad excesiva de las partículas de polímero que puede dar como resultado la aglomeración. Las aglomeraciones de 15 partículas pueden dar lugar a la formación de trozos o láminas de polímero que no se pueden eliminar del reactor como producto. Además, dichos trozos o láminas pueden caer sobre la placa distribuidora del reactor, lo que puede perjudicar la fluidización del lecho y puede dar a un evento de discontinuidad. Además, dado que la reacción de polimerización es exotérmica, la cantidad de polímero producido en un proceso de polimerización en un lecho fluidizado está relacionada con la cantidad de calor que se puede retirar de la zona de reacción.

20 Durante un tiempo, se pensó que la temperatura de la corriente gaseosa externa al reactor, también conocida como temperatura de la corriente de reciclado, no podía disminuir por debajo del punto de rocío de la corriente de reciclado sin causar problemas tales como la aglomeración de polímeros o el taponamiento del sistema reactor. El punto de rocío de la corriente de reciclado es la temperatura a la cual comienza a formarse por primera vez el condensado líquido en la 25 corriente de reciclado gaseosa. El punto de rocío se puede calcular conociendo la composición del gas y se define termodinámicamente mediante una ecuación de estado. Sin embargo, como se describe en los Documentos de Patentes de los EE.UU. de Números 4.543.399 y 4.588.790, se descubrió que una corriente de reciclado se puede enfriar a una temperatura por debajo del punto de rocío en un proceso de polimerización en lecho fluidizado lo que da como resultado la condensación de una parte de la corriente de gas de reciclado fuera del reactor. La corriente resultante que contiene líquido arrastrado se puede devolver al reactor sin causar fenómenos de aglomeración o taponamiento. El proceso de 30 condensar a propósito una parte de la corriente de reciclado se conoce en la industria como operación en "modo condensado". Cuando la temperatura de una corriente de reciclado se reduce a un punto por debajo de su punto de rocío en la operación en modo condensado, puede ser posible un aumento en la producción de polímero.

35 El enfriamiento de la corriente de reciclado a una temperatura por debajo de la temperatura del punto de rocío del gas produce una mezcla gas/líquido de dos fases que puede haber arrastrado sólidos contenidos en ambas fases. La fase líquida de esta mezcla gas/líquido de dos fases en la operación en modo condensado se arrastra generalmente en la fase gaseosa de la mezcla. La vaporización del líquido ocurre solo cuando se añade calor o se reduce la presión. Por ejemplo, como se describe en los Documentos de Patentes de los EE.UU. de Números 4.543.399 y 4.588.790, la vaporización puede ocurrir cuando la mezcla de dos fases entra al lecho fluidizado, proporcionando la resina el calor de vaporización requerido. La vaporización proporciona así un medio adicional para extraer el calor de reacción del lecho fluidizado.

40 La capacidad de enfriamiento del gas de reciclado se puede aumentar aún más mientras se encuentra a una temperatura de reacción dada y a una temperatura dada del medio de transferencia de calor de enfriamiento. Esto se puede realizar añadiendo materiales no reactivos y no polimerizantes al reactor, que son condensables a las temperaturas encontradas en el intercambiador de calor del proceso. Estos se conocen colectivamente como agentes de condensación inducida (ICA, por sus siglas en inglés). El aumento de las concentraciones de los ICA en el reactor provoca aumentos correspondientes en la temperatura del punto de rocío del gas del reactor, lo que promueve niveles más altos de condensación para velocidades de producción más altas (transferencia de calor limitada) del reactor. Los ICA adecuados se seleccionan en función de sus propiedades de calor específico y punto de ebullición. En particular, un ICA se 45 selecciona de modo que una porción relativamente alta del material condense a las temperaturas del agua de enfriamiento disponibles en las plantas de producción de polímeros, siendo compuestos que normalmente tienen un punto de ebullición de aproximadamente 20-40°C. Los ICA incluyen hexano, isohexano, pentano, isopentano, butano, isobutano y otros compuestos de hidrocarburos que son igualmente no reactivos en el proceso de polimerización.

50 Un artículo tomado de Polymer Engineering and Science Julio de 1.967, Volumen 7, No. 3, del 1 de Julio de 1.967 proporciona un análisis de los datos del reómetro de par de Brabender.

55 En el Documento de Patente de Número WO-A-2008/030294 se refiere a un método que incluye los pasos de: durante una reacción de polimerización, producir una resina de polímero en un reactor de lecho fluido, medir los parámetros

de reacción, incluidos al menos la temperatura del reactor, al menos una propiedad de la resina y la cantidad de al menos un gas diluyente condensable en el reactor; determinar a partir de al menos una propiedad de la resina medida usando una correlación predeterminada, un valor de la temperatura de inicio de la fusión en seco para una versión seca de la resina polimérica; y durante la reacción, usando un modelo de depresión de la temperatura de inicio de la fusión para determinar en línea una temperatura de inicio de la fusión reducida para la resina (por ejemplo, una temperatura a la que se espera que la resina comience a fundirse) en presencia de al menos un gas diluyente condensable en el reactor.

El Documento de Patente de los EE.UU. de Número 5.352.749, describe los límites a las concentraciones de gases condensables, ya sean ICA, comonómeros o combinaciones de los mismos, que se pueden tolerar en el sistema de reacción. Por encima de ciertas concentraciones límite, los gases condensables pueden causar una pérdida repentina de fluidización en el reactor y la consiguiente pérdida de la capacidad para controlar la temperatura en el lecho fluido. Los límites superiores de los ICA en el reactor pueden depender del tipo de polímero que se produzca. Por ejemplo en los Documentos de Patentes de los EE.UU. de Números 5.352.749, 5.405.922, y 5.436.304, caracterizan este límite rastreando la relación entre la densidad aparente fluidizada y la densidad aparente sedimentada. A medida que aumentaba la concentración de isopentano, se encontró que la relación de densidad aparente disminuía constantemente. Cuando la concentración de isopentano era lo suficientemente alta, correspondiente a una relación de densidad aparente de 0,59, se encontró que se perdía la fluidización en el reactor. Por tanto, se determinó que esta relación (0,59) era un punto de no retorno, por debajo del cual el reactor dejaría de funcionar debido a la pérdida de fluidización. Como se describe en la Publicación PCT de Número WO 2005/113615(A2), los intentos de operar reactores de polimerización con concentraciones excesivas de ICA pueden hacer que las partículas de polímero suspendidas en el lecho fluido se vuelvan cohesivas o "pegajosas" y, en algunos casos, que el lecho fluido se solidifique en forma de un gran trozo.

Además de la complejidad del control de la pegajosidad mientras se usan los ICA, los diferentes productos poliméricos varían ampliamente en su capacidad para tolerar materiales ICA, algunos tienen una tolerancia relativamente alta (expresada en presión parcial del ICA en el reactor), por ejemplo, 340 kPa (50 psia), mientras que otros polímeros pueden tolerar tan solo 34 kPa (5 psia). En estos últimos polímeros, las velocidades de producción limitadas por la transferencia de calor bajo condiciones similares son sustancialmente más bajas. Se sabe que los polímeros que poseen una distribución de composición de comonómeros más uniforme tienen una mayor tolerancia a la presión parcial del ICA en el reactor. Los catalizadores de metalloceno típicos son un buen ejemplo de catalizadores que pueden producir polímeros con una composición de comonómero más uniforme. Sin embargo, en algún momento, incluso estos polímeros producidos por metalloceno alcanzan una concentración límite de ICA que induce a la pegajosidad. La concentración límite del ICA depende de varios factores además del tipo de polímero, incluyendo la temperatura del reactor, el tipo de comonómero y la concentración. Además, con el efecto de la temperatura, del nivel del ICA y de los niveles de comonómero afectando al inicio de la pegajosidad, hasta ahora ha sido difícil determinar el punto en el que comienza a producirse la pegajosidad.

Dos artículos de Process Analysis & Automation Limited (PAA), titulados "Agglomeration Detection by Acoustic Emission -Detección de aglomeración por emisión acústica-", Nota de aplicación de PAA: 2002/111 (2.000) y "Acoustic Emission Technology: a New Sensing Technique for Optimising Polyolefin Production -Tecnología de emisión acústica: una nueva técnica de detección para optimizar la producción de poliolefina" (2.000), sugieren que el control del proceso en la producción de poliolefinas en lecho fluidizado se puede realizar usando sensores de emisión acústica ubicados en varias posiciones en el reactor y en las tuberías de reciclado. Estas publicaciones pretenden resolver el problema de detectar grandes aglomerados de polímeros en un reactor, tales como trozos o láminas, en lugar de detectar la pegajosidad de las partículas de resina, y proporcionan solo un ejemplo específico que muestra la detección de un trozo de aproximadamente 1,5 metros de diámetro dentro de un reactor comercial de lecho fluido. No se menciona la detección de la pegajosidad o cohesión del polímero. En efecto, los documentos PAA describen la detección de los aglomerados después de que se hayan formado en el reactor, en lugar de la detección de la pegajosidad de la resina que, si no se controla, podría conducir a la formación de los aglomerados.

En la Publicación de Solicitud PCT de Número WO 2003/051929 describe el uso de la teoría matemática del caos para detectar el inicio y la presencia de láminas en un reactor de lecho fluido. Sin embargo, al igual que los artículos de PAA, la referencia no describe cómo predecir cuándo una resina en un reactor se volverá pegajosa, ni ningún método que permita la operación segura de un reactor de polimerización cerca de su límite de capacidad de enfriamiento última para velocidades máximas de producción.

En el Documento de Patente de Número WO 2005/113615 y su correspondiente Publicación de Solicitud de Documento de Patente de los EE.UU. de Número 2005/0267269 describen la determinación en un laboratorio de una temperatura crítica por debajo de la cual la resina en un reactor de polimerización no se puede volver pegajosa, y el uso de esta temperatura crítica predeterminada para controlar el reactor.

La Publicación del Documento de Patente de los EE.UU. de Número 2007/060721 describe la monitorización de la pegajosidad de la resina durante el funcionamiento de un reactor de polimerización generando una serie temporal de lecturas de emisiones acústicas de los contenidos del reactor durante la operación en régimen continuo. Luego se generan y procesan las mediciones de emisiones acústicas adicionales para determinar si se desvian de las emisiones acústicas indicativas de la operación del reactor en estado continuo. Tal desviación se trata como una indicación del

5 inicio de una pegajosidad excesiva de las partículas de polímero en el reactor. Se pueden tomar medidas correctivas (por ejemplo, se pueden ajustar los niveles del ICA y/o del monómero y/o de la temperatura del reactor) cuando se determina que las mediciones de la emisión acústica se desvían de las de un reactor de estado continuo. Sin embargo, esta solicitud no enseña la generación de una temperatura de referencia por encima de la cual se prevé que la resina en un reactor se vuelva pegajosa.

Otras referencias de antecedentes de la técnica incluyen la Publicación de Solicitud del Documento de Patente de los EEUU. de Números 2004/063871, 2005/0267269; 2007/073010, y WO 2005/049663, y WO 2006/009980; y "Model Prediction for Reactor Control -Modelo de predicción para el control de reactor", Ardell et al., Chemical Engineering Progress, American Inst. Of Chem. Eng., US, vol. 79, no. 6, (Junio de 1.983).

10 Incluso dentro de las limitaciones de las operaciones convencionales, el control de los reactores es complejo, lo que se suma a la dificultad de encontrar condiciones operativas que puedan resultar en velocidades de producción más altas. Sería deseable proporcionar un método para determinar una condición operativa estable para la polimerización en lecho fluidizado de gas, especialmente si se opera en modo condensado, para facilitar el diseño óptimo de la planta y para la determinación de las condiciones de proceso deseables para velocidades de producción óptimas o máximas
 15 en un determinado diseño de planta. También sería deseable tener un mecanismo en los reactores comerciales de fase gaseosa para detectar el inicio de la pegajosidad que sea un indicador mejor o más temprano del inicio de la pegajosidad que las técnicas convencionales (por ejemplo, monitorear la densidad aparente fluidizada como se describe en el Documento de Patente de los EE.UU. de Número 5.352.749). Dicho mecanismo permitiría a los operadores determinar cuándo se están aproximando a las condiciones de pegajosidad límite, y les permitiría tomar
 20 medidas correctivas antes de que ocurran eventos de discontinuidad, manteniendo los reactores en o cerca de las condiciones de concentración máxima del ICA, lo que permitiría velocidades de producción más altas con sustancialmente menos riesgo.

Resumen

25 La invención proporciona un método de acuerdo con la reivindicación independiente para determinar una temperatura de pegajosidad en una resina. El método incluye añadir la resina a un dispositivo de prueba que comprende un agitador. Se puede hacer vacío en el dispositivo de prueba y se añade un agente de condensación inducida (ICA) al dispositivo de prueba. Se hace funcionar el agitador y se aumenta la temperatura hasta que el valor de un par usado para hacer funcionar el agitador supera un límite.

Breve descripción de los dibujos

30 La Figura 1A es un esquema simplificado de un sistema de reacción típico que se puede monitorear y controlar.

La Figura 1B es un diagrama de bloques simplificado de un ejemplo de un sistema de control que se puede usar para controlar el reactor.

35 Las Figuras 2A y 2B son gráficos que muestran una determinación de la curva de temperatura de inicio de la fusión (MIT, por sus siglas en inglés) a partir de una serie de curvas de calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés).

Las Figuras 3A y 3B son dibujos de un dispositivo de prueba usado para medir la temperatura de pegajosidad de acuerdo con la presente invención.

La Figura 4 es un diagrama de flujo del proceso que muestra un método para medir la temperatura de pegajosidad.

40 La Figura 5 es un gráfico de la temperatura y la velocidad del agitador durante una prueba de la temperatura de pegajosidad en el dispositivo de prueba de la Figura 3.

La Figura 6 es un gráfico de presión parcial de isopentano (iC_5) frente a la temperatura del dispositivo de prueba, que muestra la pegajosidad de una resina fabricada con un catalizador de metaceno.

La Figura 7 es un gráfico de la temperatura de pegajosidad de la resina frente a la presión parcial de iC_5 para la resina descrita con respecto a la Figura 6.

45 Las Figuras 8A y 8B muestran gráficos de las predicciones del modelo frente a los datos experimentales para varias resinas.

La Figura 9 es un gráfico de la temperatura de pegajosidad experimental frente a la temperatura de pegajosidad prevista para una variedad de resinas.

50 La Figura 10 es un gráfico de residuos para cada uno de los puntos de datos de la Figura 9 que muestra errores promedios y errores máximos.

La Figura 11 es un gráfico de los datos experimentales frente a las predicciones del modelo.

La Figura 12 es un ejemplo de un diagrama de flujo de proceso de un método para operar un reactor en un régimen de no pegajosidad.

La Figura 13 es un gráfico de una ventana de operabilidad para evitar la aglomeración de resinas.

5 La Figura 14 es un gráfico de un experimento de una planta piloto que muestra la operación en un régimen líquido en un primer caso de estudio.

La Figura 15 es un gráfico de operaciones dentro de un régimen de no pegajosidad durante un experimento de una planta comercial.

La Figura 16 es un gráfico de un experimento de una planta piloto que muestra las operaciones en un régimen líquido que condujo a la pegajosidad de la resina.

10 La Figura 17 es un gráfico de un experimento comercial dentro de una ventana operativa segura.

La Figura 18 es un gráfico de un experimento de una planta piloto realizado tanto en un régimen líquido como adherente.

La Figura 19 es otro gráfico de un experimento de una planta piloto realizado en un régimen líquido que conduce a la pegajosidad de la resina.

Descripción detallada

15 En el presente documento se describe un método para determinar la temperatura de pegajosidad de una resina de acuerdo con la reivindicación independiente 1.

Los parámetros usados en el desarrollo de un modelo de un régimen operativo de no pegajosidad se pueden basar en valores medidos durante las determinaciones experimentales de la pegajosidad de la resina. Para cualquier resina objetivo única, la pegajosidad de la resina se puede medir en función de la temperatura y de la presión parcial equivalente de un agente de condensación inducida (ICA). Por ejemplo, esto se puede realizar colocando la resina en un reactor de autoclave agitado con una cantidad medida de un ICA, tal como isopentano (iC_5) y aumentando lentamente la temperatura hasta que se adhiera la resina, provocando que se detenga el agitador. Entonces se puede construir un modelo que prediga la temperatura de pegajosidad en función de la temperatura del reactor y de una presión parcial equivalente del ICA. La presión parcial equivalente se usa para tener en cuenta otros materiales condensables que pueden estar presentes en el reactor, tal como hexeno y varios isómeros de hexeno. El modelo es generalmente específico para el tipo de resina usada.

El modelo y el punto de rocío del ICA usados en la reacción de polimerización se usan para determinar un régimen operativo de no pegajosidad. Durante la reacción de polimerización, el reactor se puede controlar para mantener la temperatura y la concentración del ICA dentro del régimen operativo de no pegajosidad. El régimen operativo de no pegajosidad puede proporcionar una guía para ayudar a maximizar las velocidades de producción sin aglomeración mediante el control de los parámetros de reacción para permitir el aumento tanto de la temperatura como del contenido del ICA, lo que permite la eliminación de más calor de reacción.

A lo largo de esta descripción, la expresión "diluyente" (o "diluyente condensable" o "gas diluyente condensable") denota gas condensable (o una mezcla de gases condensables) presente en un reactor de polimerización con la resina polimérica que se está produciendo. El diluyente es condensable a las temperaturas encontradas en el intercambiador de calor del proceso. Ejemplos de diluyentes incluyen agentes de condensación inducida (ICA), comonómeros, isómeros de comonómeros y combinaciones de los mismos. Dichos materiales pueden incluir isobutano, isopentano, hexeno y otros materiales en el reactor.

40 Con referencia a un producto que se produce mediante una reacción continua, la expresión valor "instantáneo" de una propiedad del producto en la presente invención indica el valor de la propiedad de la cantidad del producto producida más recientemente. La cantidad producida más recientemente se mezcla típicamente con cantidades del producto producidas previamente antes de que una mezcla del producto producido recientemente y previamente salga del reactor. Por el contrario, con referencia a un producto que se produce mediante una reacción continua, el valor "promedio" (o "promedio de lecho") (en un tiempo "T") de una propiedad en la presente invención denota el valor de la propiedad del producto que sale del reactor en el tiempo T.

45 La expresión "resina polimérica seca" (o "versión seca" de la resina polimérica) se usa en la presente invención para indicar resina polimérica que no contiene cantidades sustanciales de gas disuelto. Un ejemplo de resina polimérica seca es el polímero que se había producido previamente en un reactor de polimerización y que luego se había purgado de prácticamente de todos los comonómeros e ICA sin reaccionar que se habían disuelto en el polímero en el momento de la producción. Como se analiza en la presente invención, una versión seca de resina de polímero tiene un comportamiento de fusión significativamente diferente al que tendría la misma resina de polímero si estuviera en presencia de una cantidad significativa de gas diluyente condensable y de comonómero.

La expresión polietileno denota un polímero de etileno y opcionalmente una o más alfa-olefinas de C_3-C_{10} mientras que la expresión poliolefina denota un polímero de una o más alfa-olefinas de C_2-C_{10} .

- La Figura 1A es una vista simplificada en sección transversal de un ejemplo de un sistema de reacción que se puede monitorear y controlar. El sistema de polimerización 100 incluye un reactor de lecho fluidizado 102. El reactor de lecho fluidizado 102 tiene un extremo inferior 104, una sección superior expandida 106, una sección recta 108 y una placa distribuidora 110 dentro de la sección recta 108. Dentro de la sección recta 108 se contiene un lecho fluidizado 112 de las partículas de catalizador y del polímero granular. El lecho se fluidifica mediante el flujo constante del gas de reciclado 114 a través de la placa distribuidora 110. El caudal del gas de reciclado 114 se regula para circular por el lecho fluidizado 112, como se ilustra en la figura 1A.
- El sistema de polimerización 100 tiene un alimentador de catalizador 116 para controlar la adición del catalizador de polimerización 118 a una zona de reacción 120 dentro del lecho fluidizado 112. Dentro de la zona de reacción 120, las partículas de catalizador reaccionan con el etileno y el comonómero y, opcionalmente, con otros gases de reacción para producir las partículas de polímero granular. A medida que se producen nuevas partículas de polímero, otras partículas de polímero se retiran continuamente del lecho fluidizado a través de un sistema de descarga de producto 122. Después de pasar por el sistema de descarga de producto 122, los gránulos de polímero se desgasifican (o "purgan") con un flujo de nitrógeno inerte para eliminar sustancialmente todos los materiales hidrocarbonados disueltos.
- El sistema de polimerización 100 también tiene un circuito de enfriamiento que incluye una línea de gas de reciclado 124, un enfriador del gas circulante 126 y un compresor 128, acoplado con el reactor de lecho fluidizado 102. Durante la operación, el gas circulante enfriado procedente del enfriador 126 fluye a través de la entrada 130 al reactor de lecho fluidizado 102, luego se propaga hacia arriba a través del lecho fluidizado 112 y sale del reactor de lecho fluidizado 102 a través de la salida 132.
- La sección expandida 106 también se conoce como una "zona de reducción de velocidad" y está diseñada para minimizar las cantidades de arrastre de partículas desde el lecho fluidizado. El diámetro de la sección expandida 106 generalmente aumenta con la distancia desde la sección recta 108. El diámetro aumentado provoca una reducción en la velocidad del gas de reciclado 114, lo que permite que la mayoría de las partículas arrastradas se asienten nuevamente en el lecho fluidizado 112, minimizando así las cantidades de partículas sólidas que son "transportadas" desde el lecho fluidizado 112 a través de la línea de gas de reciclado 124.
- Se pueden ubicar uno o más sensores de temperatura 134 en el lecho fluidizado y se usan con un sistema de control y el circuito de enfriamiento para controlar la temperatura T_{rx} del lecho fluidizado 112 cerca del punto de consigna del proceso. El gas del reactor calentado 136, que transporta la energía calorífica del reactor de lecho fluidizado 102, se extrae de la salida 132 y el compresor 128 lo bombea al enfriador 126, en donde se reduce la temperatura de los gases del reactor calientes 136 y cualquier ICA presente condensa como un líquido. El gas de reciclado 114 procedente del enfriador 126, incluidos los líquidos condensados, fluye hacia la entrada del reactor 130 para enfriar el lecho fluidizado 112. Los sensores de temperatura (no mostrados) cerca de la entrada y de la salida del enfriador 126 pueden proporcionar retroalimentación a un sistema de control (Figura 1B) para regular la cantidad en la que el enfriador 126 reduce la temperatura del gas de reciclado 114 que entra al reactor de lecho fluidizado 102.
- El reactor de lecho fluidizado 102 también puede incluir sensores de temperatura superficial 132, montados en posiciones a lo largo de una pared de la sección recta 108 del reactor de lecho fluidizado 102 para sobresalir en el lecho desde la pared del reactor en una pequeña cantidad, por ejemplo, de aproximadamente 0,32 cm a 0,64 cm (de un octavo a un cuarto de pulgada). Los sensores de temperatura superficial 132 están configurados y posicionados para detectar la temperatura T_w de la resina cerca de la pared del reactor de lecho fluidizado 102 durante la operación.
- Los sensores de temperatura 134 en el lecho fluidizado 112 pueden incluir un sensor de temperatura de resistencia posicionado y configurado para detectar la temperatura del lecho durante la operación del reactor en una ubicación dentro del reactor de lecho fluidizado 102 lejos de la pared del reactor. El sensor de temperatura de resistencia se puede montar de modo que sobresalga en el lecho más profundamente que los sensores de temperatura superficial 132, por ejemplo, a una distancia de aproximadamente 20,32 cm a 45,72 cm (de 8 a 18 pulgadas) de la pared del reactor.
- Se pueden emplear otros sensores y otros aparatos para medir otros parámetros de reacción durante una reacción de polimerización. Los parámetros de reacción pueden incluir propiedades instantáneas y promedias del producto de resina en el lecho, por ejemplo, el índice de fluidez y la densidad del producto de resina de polímero producido por el sistema de polimerización 100 durante una reacción de polimerización. Las propiedades del producto de resina se miden convencionalmente tomando muestras periódicamente de la resina a medida que sale del reactor, por ejemplo, aproximadamente una vez por hora, y realizando las pruebas apropiadas en un laboratorio de control de calidad. Los resultados de estas pruebas se pueden usar para ajustar el modelo durante las operaciones.

Otros parámetros de reacción medidos pueden incluir la composición del gas del reactor, por ejemplo, las concentraciones y las presiones parciales de gases reactivos, del ICA, de gases inertes e isómeros de otros materiales, tales como nitrógeno, hidrocarburo inerte y similares. La composición del gas del reactor se puede medir con un sistema de cromatografía de gases 138.

Las variables de control del proceso se controlan para obtener la productividad deseada para el sistema de polimerización 100 y las propiedades para la resina. Por ejemplo, los parámetros usados para controlar la composición de la fase gaseosa dentro del reactor de lecho fluidizado 102 pueden incluir la concentración del ICA y del

- comonómero, la presión parcial del monómero, el tipo y las propiedades de los catalizadores y la temperatura del proceso de reacción. Por ejemplo, se sabe que una reacción de polimerización durante una transición se puede controlar mediante el control de las variables de control del proceso para garantizar que el producto, por ejemplo, la resina granular, tenga propiedades que cumplen con una especificación inicial establecida al comienzo de la transición, el producto producido durante la transición debe de cumplir con la especificación inicial establecida por primera vez, y el producto tenga propiedades que cumplen con una especificación final establecida al final de la transición. En los métodos descritos en la presente invención, la pegajosidad de la resina durante la reacción se controla mediante un sistema de control que ajusta (o regula) la temperatura y la presión parcial equivalente del ICA usado en la reacción.
- La Figura 1B es un diagrama de bloques simplificado de un ejemplo de un sistema de control 140 que se puede usar para controlar el sistema de polimerización 100. El sistema de control 140 puede ser un sistema de control distribuido (DCS, por sus siglas en inglés), un controlador digital directo (DDC, por sus siglas en inglés), un controlador lógico programable (PLC, por sus siglas en inglés), o cualquier otro sistema adecuado o combinación de sistemas capaz de aceptar datos y proponer nuevos ajustes de control basados en el modelo descrito en la presente invención. El sistema de control 140 tiene un procesador 142 que implementa instrucciones legibles por máquina desde un sistema de almacenamiento 144. Los procesadores ilustrativos pueden incluir un procesador de un solo núcleo, un procesador de múltiples núcleos, un procesador virtual, un procesador virtual en una implementación en la nube, un circuito integrado específico de la aplicación (ASIC, por sus siglas en inglés), o cualquier combinación de estos sistemas. Los dispositivos de almacenamiento ilustrativos 144 pueden incluir memoria de acceso aleatorio (RAM), memoria de solo lectura (ROM, por sus siglas en inglés), discos duros, discos duros virtuales, unidades RAM (por sus siglas en inglés), sistemas de almacenamiento en la nube, sistemas de almacenamiento óptico, instrucciones codificadas físicamente (por ejemplo, en un ASIC), o cualquier combinación de estos sistemas.
- El sistema de almacenamiento 144 puede incluir un modelo de pegajosidad 146 y una representación bidimensional, o mapa, de un régimen de no pegajosidad 148 que usa datos del proceso y de la resina para generar los ajustes de control para el sistema de polimerización 100. Los ajustes a los ajustes de control se pueden determinar en base a la salida de los sensores de temperatura 134 y 132, del GC 138 y de los datos de laboratorio 150, entre otros. Después de determinar los nuevos ajustes de control, el sistema de control 140 puede hacer, o recomendar, ajustes, por ejemplo, a los sistemas de enfriamiento del proceso 152, a los sistemas de adición y reciclado del ICA 154, a los sistemas de control de flujo 156 y a los sistemas de eliminación 158, entre otros. Por lo tanto, las variables de control se pueden usar junto con el modelo descrito en la presente invención para ajustar los parámetros del reactor para mantener las operaciones del reactor en un régimen operativo seguro.
- Los métodos descritos en la presente invención pueden permitir aumentar las velocidades de producción del reactor, por ejemplo, aumentando la temperatura del reactor y el ICA, mientras se evitan las condiciones en el reactor que puedan conducir a una pegajosidad excesiva o a la formación de líquidos en el reactor. Estos métodos usan los datos disponibles sobre las propiedades de las resinas y de los procesos, y se pueden implementar en las plantas, ya sea en línea, en los sistemas de control de los procesos o fuera de línea, por ejemplo, mediante hojas de cálculo, bases de datos o programas específicos de aplicación.
- Como se describe en la presente invención, el modelo puede compensar los compuestos que están presentes en el sistema de polimerización 100 durante las reacciones de polimerización, tales como las reacciones de polimerización de polietileno que usan catalizadores de metalloceno. Por ejemplo, los isómeros de varios comonómeros son relativamente inertes y se pueden acumular en reactores equipados con sistemas de recuperación. Debido a que estos isómeros pueden estar presentes en cantidades sustanciales, estos pueden tener un impacto en la pegajosidad. En consecuencia, los modelos que simplemente usan la concentración del ICA pueden no predecir con precisión los regímenes operativos que evitan la pegajosidad.
- El cromatógrafo de gases (GC) 138 se puede usar para proporcionar datos de la composición de los isómeros, además del ICA. Por ejemplo, los datos del GC se pueden analizar para caracterizar por separado el comonómero de 1-hexeno y los isómeros C₆ y C₆₊ del comonómero en muestras de gas de ciclo procedente del reactor. En algunas reacciones de polimerización comerciales, se pueden obtener concentraciones de isómeros de hasta el 2,5 por ciento en moles (del gas total del reactor) en el sistema reactor, que pueden ser sustancialmente más altas que la concentración de aproximadamente el 1 al 1,5 por ciento en moles de comonómero de 1-hexeno. A estos niveles, los propios isómeros (excluyendo el comonómero) pueden producir una mayor tendencia de la resina a pegarse y aglomerarse. Dichos datos se pueden incorporar al modelo como un término denominado "presión parcial efectiva" del ICA. La presión parcial efectiva del ICA ajusta la presión parcial del ICA en función de la cantidad presente del ICA.
- Pruebas de pegajosidad para desarrollar los parámetros del modelo
- En el Documento de Patente de los EE.UU. de Número 7.774.178 (Documento de patente '178), los experimentos de prueba en un reactor de planta piloto, en ausencia de polimerización, midieron la temperatura de pegajosidad de la resina para una variedad de resinas catalizadas por metalloceno y Ziegler-Natta. La temperatura de pegajosidad se midió para estas resinas con isopentano y sin isopentano presente en el gas del ciclo. Las otras condiciones del proceso que se mantuvieron constantes para cada prueba incluyeron la presión parcial de etileno, la concentración de hidrógeno y la concentración de hexeno. Los datos procedentes de los experimentos de temperatura de pegajosidad del lecho se compararon con un modelo de temperatura de inicio de la fusión (MIT) que se usó para especificar un

límite de temperatura de proceso para los productos de polietileno en función de las propiedades de la resina y de las condiciones de reacción.

Las Figuras 2A y 2B son gráficos que muestran una determinación de la curva de temperatura de inicio de la fusión (MIT) a partir de una serie de curvas de calorimetría diferencial de barrido (DSC). En la Figura 2A, el eje x 202 5 representa la temperatura en grados Celsius, mientras que el eje y 204 representa el flujo de calor. Se identifica un MIT 206 como punto de intercepción de las líneas tangentes 208 y 210 entre dos secciones de la curva DSC. La línea tangente más empinada 210 representa un mayor flujo de energía, que se produce cuando la resina cambia de fase. Se puede trazar una secuencia de valores MIT 206 frente a la densidad de la resina, como se muestra en la Figura 10 2B. En la Figura 2B, el eje x 212 representa la densidad, mientras que el eje y 214 representa los valores de la MIT de cada una de las resinas individuales, según lo determinado por los gráficos de DSC.

A partir de los datos, se determinó que un modelo de la MIT generalmente predecía una mayor disminución en la 15 temperatura de inicio de la fusión debido a la presencia de hidrocarburos en comparación con el cambio en la temperatura de pegajosidad observado experimentalmente, por ejemplo, se observó un desplazamiento entre la MIT para la resina seca versus resina en presencia de hidrocarburos. Se desarrolló un modelo que correlacionó la pegajosidad con las propiedades teóricas de las resinas involucradas. En varios casos, el cambio modelado en la MIT estuvo de acuerdo con el cambio observado en la temperatura de pegajosidad.

Además de las temperaturas de pegajosidad reales, el Documento de patente '178 identificó que el isopentano reduce 20 la temperatura de pegajosidad de las resinas de metaceno. A aproximadamente un 15 % en moles de isopentano en el gas de ciclo, la temperatura de pegajosidad se reduce en 5-6°C. Además, las bajas concentraciones del comónómero de hexeno típicamente usadas con catalizadores de metaceno no afectaron a la temperatura de pegajosidad de la resina.

Sin embargo, el documento de patente '178 identificó que la señal de la densidad aparente fluidizada de alta velocidad 25 y el análisis del termopar superficial no proporcionaron ninguna mejora significativa en la determinación de la temperatura de pegajosidad de la resina. Además, los cálculos de la temperatura de inicio de la fusión no predijeron con precisión las temperaturas de pegajosidad determinadas por la planta piloto o la magnitud del efecto cuando el isopentano estaba presente en el reactor.

En otro estudio realizado en la misma planta piloto, la temperatura de pegajosidad de la resina se midió mediante 30 pruebas de sedimentación en el lecho a diferentes concentraciones de agentes de condensación (isohexano y iC₅) para resinas elaboradas con los diversos catalizadores del estudio anterior para permitir la comparación con los resultados anteriores. Se determinó que la concentración equivalente del isohexano es aproximadamente 2,5 veces menor que la del isopentano (iC₅). Estos resultados se pueden usar para validar el modelo creado en este estudio para capturar la ventana de operabilidad de los catalizadores de metaceno.

Configuración experimental de laboratorio y datos de muestra

Se realizaron pruebas de pegajosidad en un dispositivo de prueba, como se describe en la presente invención, para 35 obtener una mejor comprensión de la ventana de operabilidad en la producción de resina con varios catalizadores de metaceno. A través de pruebas en una serie de catalizadores, se determinó que se podían desarrollar parámetros únicos para cada una de las resinas fabricadas con diferentes catalizadores. El riesgo de pegajosidad asociado con la resina fabricada con estos catalizadores podría reducirse mediante el uso de una combinación de temperatura, MI (por sus siglas en inglés)/densidad/MFR (por sus siglas en inglés), presión parcial de etileno, concentración del agente 40 de condensación inducida (iC₅ o isohexano) y aditivos de continuidad.

Las Figuras 3A y 3B son dibujos de un aparato de prueba 300 que se puede usar para medir la temperatura de pegajosidad. El aparato 300 usa un reactor de autoclave 302 que tiene un motor de mezcla 304. El motor de mezcla 304 hace girar una pala mezcladora 306 que se inserta en un lecho de resina en el autoclave 302. La temperatura en la autoclave 302 se eleva lentamente hasta que el par requerido para hacer girar la pala mezcladora 306 supera el par 45 disponible del motor mezclador 304, y la pala mezcladora 306 deja de girar, indicando la temperatura a la que la resina se pega o aglomera. Un motor mezclador ilustrativo 304 que se puede usar es un motor accionado por aire Modelo #2AM-NCC-16, fabricado por Gast Manufacturing, Inc. En la Figura 3A, el motor mezclador 304 hace girar un acoplador magnético 308, que a su vez hace girar la pala mezcladora 306. Un acoplador magnético ilustrativo 308 que se puede usar es un MagneDrive® 2, fabricado por Autoclave Engineers.

50 El dispositivo de prueba 300 puede realizar los experimentos de pegajosidad en condiciones secas y también en presencia de agentes de condensación inducida, tal como el isopentano (iC₅) e isohexano (iC₆). Aunque se presentan detalles para un aparato de prueba específico 300, se entenderá que para desarrollar el modelo para una resina particular se puede usar cualquier dispositivo capaz de medir consistentemente el par de una pala mezcladora giratoria.

La Figura 4 es un diagrama de flujo del proceso que muestra un método 400 para medir la temperatura de pegajosidad. 55 El método 400 se puede usar, por ejemplo, con el dispositivo de prueba 300 de las Figuras 3A y 3B. El método 400 comienza en el bloque 402 con el tamizado de una muestra de resina. El tamizado elimina los aglomerados que pueden interferir con las medidas de pegajosidad. Por ejemplo, la muestra de resina se puede tamizar a través de una malla número 12 (con aberturas de aproximadamente 1,68 mm). En el bloque 404, se añade una cantidad medida de

la resina al dispositivo de prueba. Por ejemplo, se pueden añadir aproximadamente 300 g de resina polimérica tamizada al dispositivo de prueba 300 de las Figuras 3A y 3B. En el bloque 406, el dispositivo de prueba se coloca bajo vacío antes de añadir un ICA, tal como iC₅, para asegurar la correcta medición de la presión parcial del ICA. En el bloque 408 se añade una cantidad de ICA al dispositivo de prueba para alcanzar una presión parcial prevista. Por ejemplo, usando el dispositivo de prueba 300 de las Figuras 3A y 3B, se prueban cinco niveles para cada resina ensayada, correspondientes a 0, aproximadamente 25 cc, aproximadamente 50 cc, aproximadamente 100 cc, o aproximadamente 200 cc de iC₅ añadido. En el bloque 410, el dispositivo de prueba se agita luego a una velocidad constante. Por ejemplo, usando el motor de agitación accionado por aire 304 del dispositivo de prueba 300 de las Figuras 3A y 3B, se aplica una presión de nitrógeno constante de aproximadamente 207 kPa (aproximadamente 30 psi) para mantener un par constante.

En el bloque 412, la temperatura del reactor se aumenta lentamente hasta que se supera un límite de par. Por ejemplo, usando el dispositivo de prueba 300 de las Figuras 3A y 3B, cuando se supera el límite de par, se detiene el motor de mezcla, indicando la temperatura de pegajosidad. La prueba no se limita a la detención de un motor mezclador accionado por aire. Por ejemplo, se puede usar un dispositivo de medición de par para medir el par aplicado al dispositivo de prueba para determinar cuándo el par excede un objetivo pre establecido.

La Figura 5 es un gráfico 500 de la temperatura y la velocidad del agitador durante una prueba de la temperatura de pegajosidad en el dispositivo de prueba 300 de las Figuras 3A y 3B. El eje x 502 representa la duración de la prueba en minutos, mientras que el eje y izquierdo 504 representa la temperatura del dispositivo de prueba en grados Celsius. El eje y derecho 506 representa la velocidad del mezclador en RPM. Durante la prueba, se aumenta lentamente la temperatura 508 en el reactor. Durante la mayor parte de la prueba, la velocidad del mezclador es relativamente constante. Sin embargo, a medida que la resina comienza a aglomerarse, la velocidad del mezclador comienza a disminuir, como lo indica el número de referencia 512, antes de detenerse. El punto en el que la velocidad del mezclador cae a cero es la temperatura de pegajosidad 514. Como se indicó, la prueba se repite a varios niveles de adición diferentes del ICA (por ejemplo, iC₅), proporcionando datos que se pueden usar para caracterizar la temperatura de pegajosidad.

La Figura 6 es el gráfico 600 de la presión parcial de isopentano (iC₅) frente a la temperatura del dispositivo de prueba, que muestra la pegajosidad de una resina fabricada con un catalizador de metalloceno. En este ejemplo, la resina tiene un índice de fusión (MI) de 41,72, una densidad de 0,954 g/cc y una relación de fluidez (MFR) de 18,5. En el gráfico 600, el eje x 602 representa la temperatura en grados Celsius, mientras que el eje y 604 representa la presión parcial de iC₅.

Una curva de referencia 606 indica la presión parcial del iC₅ a la temperatura del dispositivo de prueba. Las curvas posteriores 608, 610, 612 y 614 indican la presión parcial de la resina después de la adición de aproximadamente 200 cc de iC₅ 608, aproximadamente 100 cc de iC₅ 610, aproximadamente 50 cc de iC₅ 612, y aproximadamente 25 cc de iC₅ 614. Los puntos 616, 618, 620 y 622 en los que termina cada curva indican la temperatura de pegajosidad a la presión parcial respectiva.

La Figura 7 es un gráfico de la temperatura de pegajosidad de la resina frente a la presión parcial de iC₅ para la resina descrita con respecto a la Figura 6. Los elementos numerados son como se discuten con respecto a la Figura 6. El eje y 702 representa la temperatura de pegajosidad en grados Celsius. La temperatura de pegajosidad de la resina 704 proporciona una correlación sustancialmente lineal con la concentración del iC₅ en el reactor.

Desarrollo del modelo

Las pruebas de pegajosidad descritas con respecto a las Figuras 1-7 se realizaron en 12 resinas diferentes generadas por tres catalizadores de metalloceno, denominados en la presente invención como Catalizador 1, Catalizador 2 y Catalizador 3. Para cada resina, se realizan ensayos a cinco niveles diferentes de iC₅ para obtener una correlación confiable, tal como se describe con respecto a la Figura 7. La densidad de la resina varió de 0,912 g/cc a 0,954 g/cc, MI varió de 0,5 a 42 g/10 min y MFR varió de 16 a 36. La temperatura de pegajosidad se correlacionó como una función lineal de la concentración de iC₅. Los resultados de las pruebas permitieron el desarrollo de un modelo para predecir la temperatura de pegajosidad de la resina T_{pegajosidad} que abarcó los sistemas catalíticos de metalloceno probados. Los coeficientes de las funciones lineales se generaron en función de la densidad de resina, del MI y del MFR. Aunque las resinas de prueba se fabricaron usando catalizadores de metalloceno, dado que el modelo se genera empíricamente, los parámetros se pueden ajustar para otros sistemas de catalizadores, por ejemplo, repitiendo los experimentos de desarrollo del modelo para esas resinas.

La ecuación básica del modelo usada para predecir la temperatura de pegajosidad de la resina para las resinas generadas por estos tres catalizadores se muestra en la ecuación 1.

$$T_{\text{pegajosidad}} = -C_1 * (P_{iC5})_{\text{equiv}} + C_2 \quad \text{Ecuación 1}$$

En la Ecuación 1, los parámetros identificados como C₁ y C₂ se determinan como se muestra en las Ecuaciones 2 y 3, respectivamente. Los datos recopilados a partir de las mediciones de la temperatura de pegajosidad descritas anteriormente se pueden combinar con datos de laboratorio y usarse en un análisis de mínimos cuadrados multivariable para generar los coeficientes de las ecuaciones.

$$C_1 = 1.175 \times 10^{-3} * D^{-59.736} * MI^{0.641}$$

Ecuación 2

$$C_2 = 180.6 * D^{3.07} * MFR^{-0.077}$$

Ecuación 3

- En las Ecuaciones 2 y 3, D representa la densidad de la resina en g/cc, MI representa el índice de fluidez de la resina (medido por la norma ASTM D 1238 a 190°C con 2,16 kg de peso), y MFR representa la relación del HLMI (medido por la norma ASTM D 1238 a 190°C con 21,6 kg de peso) al MI. El exceso de isómeros del hexano, por ejemplo, los hexanos, se contabiliza ajustando la presión parcial del ICA (iC_5) para formar una presión parcial efectiva, como se muestra en la Ecuación 4.

$$(P_{iC5})_{equiv} = P_{iC5} + 2.7 * P_6$$

Ecuación 4

- En la Ecuación 4, P_6 representa la presión parcial de los hexanos en el reactor a la temperatura de operación. El coeficiente, 2,7, se puede cambiar para reflejar la relación entre la presión parcial de los hexanos y la presión parcial del iC_5 , u otro ICA usado.

- Las Figuras 8A y 8B muestran gráficos del modelo frente a los datos experimentales para las diversas resinas. Los elementos numerados son como se definen con respecto a las Figuras 6 y 7. Para cada gráfico, los parámetros individuales de la resina se muestran encima del gráfico como MI / Densidad / MFR. En cada gráfico, las mediciones individuales se muestran como puntos de datos, mientras que la salida del modelo se muestra como una línea. Como se ve en las Figuras 8A y 8B, el modelo predice sustancialmente los datos experimentales procedentes de los experimentos de laboratorio para resinas formadas por los diferentes catalizadores de metaceno.

- Las Figuras 9 y 10 ilustran la precisión del modelo. La Figura 9 es un gráfico 900 de la temperatura de pegajosidad experimental 902 frente a la temperatura de pegajosidad prevista 904 para una variedad de resinas. La Figura 10 es un gráfico 1000 de los errores 1002 para cada uno de los puntos de datos 1004 de la Figura 9 que muestra los errores promedio 1006 y los errores máximos 1008. El modelo tiene un error promedio de 2°C y el error máximo es de aproximadamente 5°C.

Validación del modelo de la temperatura de pegajosidad

- Las predicciones del modelo se validaron frente a experimentos de sedimentación en el lecho realizados en un reactor de lecho fluidizado en fase gaseosa a escala de planta piloto. En estos experimentos, se realizó un experimento sin reacción para determinar las temperaturas a las que se aglomeraba la resina. La prueba se inició secando el reactor con una purga de nitrógeno de alta pureza a temperaturas elevadas, por ejemplo, mayores de aproximadamente 75°C. La muestra de resina de prueba se pasó a través de un tamiz de malla 10 (con aberturas de aproximadamente 0,25 mm) para eliminar aglomerados y luego se cargó en el reactor. Usando el flujo de nitrógeno, la resina se secó hasta aproximadamente 10 partes por millón en volumen (ppmv) de agua. La resina de prueba se calentó hasta al menos 85°C y las condiciones del reactor se ajustaron a la presión parcial de etileno, a la concentración de comonómero y a la concentración de ICA (iC_5) deseadas. Luego se recogió una muestra para medir el fluidez en estado fundido y el tamaño de partícula.

- A continuación, se aumentó la temperatura de la resina en aproximadamente 2°C o 3°C a una velocidad de aproximadamente 1°C cada 30 minutos. Una vez que se alcanzaba la temperatura objetivo, se permitía que la temperatura se estabilizara durante 30 minutos. Se anotaron la densidad aparente fluidizada, el peso del lecho y la temperatura superficial. A continuación, se apagó el compresor de circulación y se dejó que el lecho se asentara sobre la placa distribuidora. Despues de aproximadamente 15 minutos, se volvió a encender el compresor de circulación para fluidificar la resina. Si el lecho no recuperaba la fluidización, se terminaba la prueba. Si el lecho presentaba un estado fluido, se dejaba que el reactor se estabilizara durante unos cinco minutos antes de iniciar el siguiente aumento de temperatura. El procedimiento se repitió hasta que el lecho se aglomeró hasta el punto de perder la fluidización.

- Las propiedades de las resinas usadas en los experimentos, las condiciones del reactor, las temperaturas de pegajosidad experimentales y las predicciones del modelo se tabulan en la Tabla 1, dada a continuación. La temperatura a la que se perdió la fluidización se muestra en la columna denominada "T-s, exp, °C". El valor comparativo predicho por el modelo descrito en la presente invención se muestra en la columna denominada "T-s, modelo, °C".

- La Figura 11 es un gráfico de los datos experimentales frente a las predicciones del modelo. En la Figura 11, el eje x 1102 representa el valor predicho de la temperatura de pegajosidad, mientras que el eje y 1104 representa la temperatura de pegajosidad medida. Las temperaturas de pegajosidad experimentales de los experimentos de la planta piloto, mostradas como puntos 1108, y las predicciones del modelo, línea 1106, muestran una concordancia sustancial.

- En general, las predicciones del modelo tenían un error promedio de 3°C de los experimentos del asentamiento del lecho. Teniendo en cuenta la diferencia de tamaño en la configuración experimental y las variaciones dentro de las condiciones del reactor, el modelo predice de manera efectiva los datos medidos.

Tabla 1: Pruebas de la temperatura de pegajosidad de la resina de polietileno

Resina	Densidad	MI	MFR	iC ₅ (% mol)	C ₆ (% mol)	P-iC ₅	T-s, exp (°C)	T-s, modelo (°C)
Catalizador 3	0,9194	0,96	38,5	0,036	0,000	0,112	110	108
Catalizador 1	0,9117	1,05	15,6	0,032	1,185	10,052	106,5	109
Catalizador 2	0,9189	1	26,4	0,015	0,000	0,047	106	111
Catalizador 2	0,9164	0,84	23,2	14,1	1,333	55,047	101	100
Catalizador 1	0,916	0,98	15,9	0,023	0,000	0,072	113	114
Catalizador 1	0,9171	0,99	15,9	0,027	1,259	10,658	112	112
Catalizador 1	0,9162	1	20	0,027	1,259	10,658	108	110
Catalizador 2	0,9354	6,6	20	0,032	0,000	0,100	120	119
Catalizador 2	0,9353	6,43	20,1	8,7	0,667	32,655	116	112
Catalizador 2	0,9187	1,09	32,8	0,031	0,000	0,096	109	109
Catalizador 2	0,9187	1,12	32,8	0,031	1,333	11,292	106	107
Catalizador 2	0,9169	0,66	33,6	0,032	1,778	15,028	100	106
Catalizador 2	0,9168	0,67	33,5	14,4	1,148	54,425	93,95	99,35

Uso del modelo de temperatura de pegajosidad para generar un régimen operativo de no pegajosidad

El modelo de temperatura de pegajosidad se puede combinar con los cálculos del punto de rocío para definir una ventana de operabilidad, por ejemplo, un régimen operativo de no pegajosidad en un mapa de operaciones del reactor, para la fabricación de resinas hechas con los catalizadores de metalloceno probados actualmente. Se pueden crear otros modelos que sean específicos para resinas hechas por otros catalizadores de metalloceno, catalizadores de Ziegler o catalizadores de cromo, entre otros. Dado que el modelo se basa en las mediciones empíricas de las propiedades de la resina y de las condiciones del reactor, también se pueden fabricar resinas generadas a partir de mezclas y combinaciones de catalizadores.

La Figura 12 es un diagrama de flujo del proceso de un método 1200 para operar un reactor en un régimen de no pegajosidad más allá del alcance de la presente invención. El método 1200 comienza en el bloque 1202 con el desarrollo de un modelo para la temperatura de pegajosidad. El modelo se puede desarrollar, por ejemplo, usando mediciones realizadas con el método 400 discutido con respecto a la Figura 4, y ajustando los datos medidos para desarrollar los parámetros para las Ecuaciones 1-4 discutidos con respecto a la Figura 7. En el bloque 1204, se puede determinar un punto de rocío para el ICA (por ejemplo, iC₅) en cada una de las presiones parciales equivalentes para el ICA. El punto de rocío indica las condiciones de temperatura y las presiones parciales equivalentes del ICA por debajo de las cuales el ICA líquido comienza a condensar en el reactor. La formación de ICA líquido puede aumentar la probabilidad de aglomeración y generar problemas operativos al condensarse en las tomas de la instrumentación.

En el bloque 1206, la temperatura de pegajosidad y el punto de rocío se pueden usar para identificar un régimen de no pegajosidad, como se explica con respecto a la Figura 13. Una vez que se estabiliza un régimen de no pegajosidad, en el bloque 1208 se pueden ajustar la concentración y la temperatura del ICA para permanecer en el régimen de operación segura. Por ejemplo, la puesta en marcha de un nuevo experimento de producción de resina se puede llevar a cabo a una velocidad de producción inicial lenta. La concentración de ICA, la temperatura o ambas se pueden aumentar lentamente para aumentar la velocidad de producción, mientras se mantiene el reactor dentro del régimen de funcionamiento seguro. Si un fallo en el reactor hace que las operaciones abandonen el régimen de no pegajosidad, o indica que la pegajosidad puede ser inminente, el sistema de control puede recomendar cambios para obligar a las operaciones a regresar al régimen de no pegajosidad, por ejemplo, bajando o elevando la temperatura, disminuyendo la cantidad de ICA que regresa del sistema de reciclado, o inyectando una disolución de eliminación para retardar o detener la reacción, entre otros. El sistema de control puede identificar operaciones problemáticas antes de que el reactor se apague por aglomeración. El método 1200 se analiza adicionalmente con respecto a las Figuras 13-19.

La Figura 13 es un gráfico 1300 de una ventana de operatividad para evitar la aglomeración de resinas. Como se muestra en el gráfico 1300, la temperatura del reactor y la presión parcial equivalente del ICA definen un espacio bidimensional, o mapa, para las operaciones del reactor. En el gráfico 1300, el eje x 1302 representa la presión parcial equivalente del ICA, es decir, iC₅ en este ejemplo. La presión parcial equivalente del iC₅ se puede calcular usando la fórmula en la Ecuación 4. El eje y 1304 representa la temperatura de pegajosidad en grados Celsius. La temperatura de pegajosidad prevista ($T_{\text{pegajosidad}}$) 1306 a partir del modelo se traza como la línea discontinua superior. Para proporcionar un límite, la $T_{\text{pegajosidad}}$ 1306 se ajusta a un valor más bajo para proporcionar un margen de seguridad, usando la Ecuación 5.

$$T_{reactor,max} = T_{pegajosidad} UTD_{max}$$

Ecuación 5

En la Ecuación 5, $T_{reactor, máx.}$ representa la temperatura máxima de operación que se puede usar sin un riesgo sustancial de aglomeración. UTD_{max} representa un delta de temperatura superior que proporciona un intervalo entre la temperatura de pegajosidad medida en los experimentos y la temperatura a la que realmente puede comenzar la pegajosidad. Por lo general, se permite un margen de 10°C por debajo de la temperatura de pegajosidad para que el reactor funcione de manera segura. Así, el valor de $T_{reactor, máx.}$ proporciona el límite de temperatura superior 1308 para el reactor.

- 5 En la Figura 13, el punto de rocío (T_{rocio}) 1310 se traza como la línea discontinua inferior. De forma similar a la temperatura máxima de operación, el punto de rocío 1310 se puede ajustar para proporcionar un margen más amplio
10 de seguridad usando la Ecuación 6.

$$T_{reactor,min} = T_{rocio} + LTD_{max}$$

Ecuación 6

En la Ecuación 6, LTD_{max} es un delta de temperatura inferior que explica la condensación capilar, que se produce aproximadamente a 10°C por encima del punto de rocío real del ICA en el reactor. El valor de la $T_{reactor, min}$ proporciona el límite inferior de la temperatura 1312 del reactor.

- 15 15 El límite de temperatura superior 1308 y el límite de temperatura inferior 1312 definen un régimen de no pegajosidad 1314 para el reactor dentro del espacio bidimensional. Otra área definida por estos límites 1308 y 1312 es un régimen 20 de pegajosidad 1316 en el que la resina comienza a fundirse y por lo tanto se vuelve pegajosa. Otras áreas incluyen un régimen de pegajosidad + líquido 1318, en el que tanto la fusión de la resina como la condensación del iC₅ (u otro ICA) hacen que la resina se adhiera más fácilmente. Por debajo del límite superior de temperatura 1308 y del límite inferior de temperatura 1312 hay un régimen líquido 1320, en el que el iC₅ (u otro ICA) comienza a condensar y hace que la resina se vuelva pegajosa.

El cuadrado 1322 representa una condición actual del reactor, mapeada por la temperatura y la presión parcial equivalente del iC₅. Para operar el reactor sin aglomeración, un operador mantiene el cuadrado 1322 que representa las condiciones actuales del reactor dentro del régimen de no pegajosidad 1314. El operador puede cambiar los 25 parámetros del reactor para mover el cuadrado 1322 hacia el cuello, en el que se encuentran los límites 1308 y 1312, para aumentar la productividad, sin dejar de permanecer dentro del régimen de no pegajosidad 1314. Se puede observar que a medida que el cuadrado 1322 se empuja más cerca del cuello, las operaciones se vuelven menos flexibles y se reduce el margen de error, lo que genera trastornos en el proceso, tales como desplazamientos de temperatura y de concentración, más problemáticas.

30 Validación del Modelo de Régimen Operativo de No Pegajosidad

Se realizaron una serie de experimentos de polimerización en un reactor de planta piloto para determinar la temperatura de pegajosidad en función de la concentración de iC₅ de las resinas de baja densidad (0,918 g/cc) y VLDPE (por sus siglas en inglés) (0,912 g/cc) fabricadas con el Catalizador 1 y el Catalizador 2. Los datos procedentes del experimento se muestran en la Tabla 2, y los resultados se pueden usar para validar la ventana de operabilidad predicha por el modelo. También se incluyen los datos procedentes de dos experimentos comerciales con el Catalizador 1 en una instalación de producción de tamaño comercial. Cada uno de los casos se ilustra con respecto a una de las siguientes figuras, como se indica en la Tabla 2.

Tabla 2: Datos experimentales de experimento en plantas piloto y plantas comerciales

	CASO 1 Figura 14	CASO C1 Figura 15	CASO 2 Figura 16	CASO C2 FIGURA 17	CASO 3 Figura 18	CASO 4 Figura 19
	Catalizador 1	Catalizador 1	Catalizador 1	Catalizador 1	Catalizador 2	Catalizador 2
Tamaño de la instalación	planta piloto	comercial	planta piloto	comercial	planta piloto	planta piloto
Rxn T (°C)	80	80	85	85	85	80
iC ₅ (% mol)	17,29	12,1	18,9	17	20,3	18,26
iC ₅ PP, psia	58,5		64,1		74	66,4
Ciclo Gas DP (°C)	72,4		75,02		77	74,1
Densidad	0,9122	0,9122	0,9195	0,9175	0,913	0,9174
MI	0,764	1	0,9	0,96	0,6	0,838
MFR	16,9	16,9	16,2	16,2	16,2	30,8

En los experimentos del Catalizador 1 realizados en la planta piloto, cuando la concentración de iC₅ aumentó más allá de un cierto límite, se produjo condensación en las válvulas que dificultó el control del nivel del lecho. En los ensayos de funcionamiento de la planta piloto realizados con el Catalizador 2, se observó la formación de trozos, láminas y ensuciamiento de la sección expandida por encima de una cierta concentración de iC₅.

- 5 La Figura 14 es un gráfico 1400 de un experimento de planta piloto que muestra el funcionamiento en un régimen líquido en un primer caso de estudio. Los elementos numerados son como se describen con respecto a la Figura 13. El experimento usó el Catalizador 1 para producir una resina de polietileno de muy baja densidad (VLDPE), con los parámetros de la resina y del reactor descritos en el Caso 1 en la Tabla 2. El cuadrado 1402 se encuentra debajo del límite inferior del reactor 1312 en el régimen líquido 1320 donde se espera condensación capilar. El cuadrado 1402 indica las operaciones del reactor a 17,3 % mol de iC₅ y a una temperatura del reactor de 80°C, por encima de la cual la operación resultó en la condensación en las válvulas y en la pérdida de control en el nivel del lecho. Las operaciones se pueden recuperar bajando la concentración de iC₅ en el reactor, como se indica por una flecha 1404, para disminuir la presión parcial equivalente del iC₅, y cambiar las operaciones de nuevo al régimen de no pegajosidad 1314.
- 10 La Figura 15 es un gráfico 1500 de operaciones dentro de un régimen de no pegajosidad durante un experimento de una planta comercial. Los elementos numerados son como se describen con respecto a la Figura 13. El gráfico 1500 muestra la predicción del modelo de la ventana de operabilidad para la producción comercial de una resina VLDPE con el Catalizador 1, con los parámetros de la resina y del reactor descritos en el Caso C1 en la Tabla 2. El cuadrado 1502 indica operaciones al 12,1 % de iC₅ y a una temperatura del reactor de 80°C. El cuadrado 1502 se encuentra dentro del régimen de no pegajosidad 1314, muy cerca del cuello donde se encuentran los límites 1308 y 1312, lo que significa que ya está cerca del límite máximo de producción segura.
- 15 La Figura 16 es un gráfico 1600 de un experimento de una planta piloto que muestra operaciones en un régimen líquido 1320 que condujo a la pegajosidad de la resina. Los elementos numerados son como se describen con respecto a la Figura 13. El gráfico 1600 muestra la predicción del modelo de la ventana de operatividad para la producción en planta piloto de una resina de polietileno lineal de baja densidad (mLLDPE, por sus siglas en inglés) con metacoleno 20 con catalizador con la resina y los parámetros del reactor descritos en Caso 2 en la Tabla 2. El cuadrado 1602 indica operaciones al 18,9 % de iC₅ y a una temperatura del reactor de 85°C, que estaba justo por debajo del límite inferior de la temperatura 1312 en régimen líquido 1320. En esta zona se esperaba condensación capilar y, posteriormente, el reactor sí tuvo condensación en las válvulas y una pérdida de control en el nivel del lecho. Las operaciones se pueden recuperar elevando la temperatura, como se indica por una flecha 1604, para disminuir la condensación del iC₅, y cambiar las operaciones de nuevo al régimen de no pegajosidad 1314.
- 25 La Figura 17 es un gráfico 1700 de un experimento comercial dentro de un régimen de no pegajosidad 1314. Los elementos numerados son como se describe con respecto a la Figura 13. El gráfico 1700 muestra la predicción del modelo de la ventana de operabilidad para la producción comercial de resina mLLDPE hecha con el Catalizador 1 con la resina y los parámetros del reactor descritos en el Caso C2 en la Tabla 2. El punto de operaciones del reactor, indicado por el cuadrado 1702 al 17 % de iC₅ y una temperatura del reactor de 85°C, estaba dentro del régimen de no pegajosidad 1314, pero estaba cerca del límite inferior de temperatura 1312. Cualquier aumento en la concentración de iC₅, o la disminución de la temperatura, pueden mover las operaciones al régimen líquido 1320 provocando la pegajosidad o la pérdida del control del reactor en la resina. Como la temperatura del reactor a menudo está determinada por los requisitos para el control del MFR, se puede evitar el régimen líquido 1320 ajustando el nivel de iC₅ a esa temperatura, como se indica por una flecha 1704.
- 30 La Figura 18 es un gráfico 1800 de un experimento de planta piloto realizado tanto en un régimen líquido como de pegajosidad 1318. Los elementos numerados son como se describen con respecto a la Figura 13. El gráfico 1800 muestra la ventana operativa para la producción de resina VLDPE con el Catalizador 2 y con la resina y los parámetros del reactor descritos en el Caso 3 de la Tabla 2. El punto de operaciones del reactor, indicado por el cuadrado 1802 al 20,3 % de iC₅ y a una temperatura del reactor de 85°C, residió en el régimen de pegajosidad y líquido 1318 donde se produce tanto la fusión de la resina como la condensación del líquido. Como era de esperar, las operaciones en este régimen 1318 dieron como resultado fragmentos y el ensuciamiento de la sección expandida en el reactor.
- 35 La Figura 19 es otro gráfico 1900 de un experimento de planta piloto realizada en régimen líquido 1318 que conduce a la pegajosidad de la resina. Los elementos numerados son como se describen con respecto a la Figura 13. El gráfico 1900 muestra la ventana operativa para la producción de resina mLLDPE con el Catalizador 2 con la resina y los parámetros del reactor descritos en el Caso 4 en la Tabla 2. El punto de operaciones del reactor, indicado por el cuadrado 1902 al 18,3 % de iC₅ y a una temperatura del reactor de 80°C, residió en el régimen líquido 1320 donde se produce la condensación del líquido, provocando que se adhiera la resina. Operar en este punto resultó en la fragmentación de todo el lecho del reactor.
- 40 Como se indica por los Ejemplos de las Figuras 14-19, el modelo predice sustancialmente la ventana operativa tanto en un reactor de planta piloto como en una planta comercial. El modelo se puede usar para establecer condiciones operativas óptimas para maximizar la tasa de producción aumentando la concentración de iC₅ mientras aún permanece en el régimen de no pegajosidad 1314. Además, el modelo se puede usar para identificar operaciones en regímenes problemáticos 1316, 1318 y 1320, y ajustar las condiciones del reactor antes de que ocurran problemas operativos o paradas.
- 45
- 50
- 55
- 60

Los ejemplos descritos en la presente invención se pueden usar para determinar un modelo empírico para evitar la pegajosidad en un reactor. Por ejemplo, la temperatura de pegajosidad varía linealmente con la presión parcial de iC₅ sobre una amplia gama de propiedades de la resina. La temperatura de pegajosidad de las resinas fabricadas con catalizadores de metalloceno se ha correlacionado con la densidad, el MI, la MFR, la temperatura y la presión parcial equivalente del ICA en el reactor. La correlación se validó con pruebas de sedimentación en lecho en un reactor piloto y se encontró que concordaba dentro de $\pm 3^{\circ}\text{C}$. Además, se observa que el efecto del tamaño de las partículas sobre la temperatura de pegajosidad de la resina es insignificante dentro del error experimental para la fusión de la resina y la concentración del iC₅. Por lo tanto, los ejemplos descritos en la presente invención usan la correlación de la temperatura de pegajosidad y los cálculos del punto de rocío para determinar una ventana de operabilidad segura para los procesos de polimerización que usan catalizadores de metalloceno.

Condiciones de prueba y materiales

En la Tabla 1 y en otras partes de la presente invención, la densidad del polímero se refiere a la densidad medida de acuerdo con las normas ASTM 1505 y ASTM D-1928. Se prepara una placa y se acondiciona durante una hora a 100°C para aproximarse a la cristalinidad de equilibrio. A continuación, se realiza la medición de la densidad en una columna de gradiente de densidad. A lo largo de esta descripción, la abreviatura "MI" (o I₂) denota el índice de fluidez. MI se mide de acuerdo con la norma ASTM D1238 (a 190°C, 2,16 kg de peso). El Índice de fluidez (FI o I₂₁) se mide de acuerdo con la ASTM D1238 (190°C, 21,6 kg). La relación del índice de fluidez (MIR) se calcula determinando la relación de FI a MI (FI/MI).

En la Tabla 1 y en otras partes del presente documento, el Catalizador 1 es un catalizador de metalloceno que está disponible comercialmente de Univation Technologies, LLC como Catalizador XCAT™ HP-100. El Catalizador 2 es un bis(n-propil-ciclopentadieno) hafnio dimetilo soportado sobre sílice que se activó con metilalumoxano. El Catalizador 3 es un catalizador de metalloceno que está disponible comercialmente de Univation Technologies, LLC como catalizador XCAT™ EZ-100.

Reactores

Los ejemplos descritos en la presente invención se pueden usar en cualquier número de plantas piloto o reactores de tamaño comercial que incluyan cualquier número de diseños. Por ejemplo, el modelo se puede usar en reacciones a escala comercial, tales como reacciones de polimerización en lecho fluidizado en fase gaseosa, que se pueden monitorear y opcionalmente también controlar de acuerdo con la invención. Algunas de estas reacciones pueden ocurrir en un reactor con la geometría del reactor de lecho fluidizado 102 discutido con respecto a la Figura 1.

En algunos casos, un reactor continuo de lecho fluidizado en fase gaseosa se monitorea y, opcionalmente, también se controla mientras se opera para realizar la polimerización. La polimerización se realiza mezclando corrientes de alimentación gaseosas del monómero primario e hidrógeno junto con comonómero líquido o gaseoso, por ejemplo, en una disposición de T de mezcla. A continuación, la mezcla se puede introducir por debajo del lecho del reactor en la línea de gas reciclado.

Por ejemplo, el monómero principal puede ser etileno y el comonómero puede ser 1-hexeno. Los caudales individuales de etileno, hidrógeno y comonómero se controlan para mantener fijos los objetivos de composición del gas. La concentración de etileno se controla para mantener una presión parcial de etileno constante. El hidrógeno se controla para mantener constante la relación molar de hidrógeno a etileno. El hexeno se controla para mantener una relación molar constante de hexeno a etileno (o alternativamente, los caudales de comonómero y etileno se mantienen en una relación fija). La concentración de todos los gases se mide mediante un cromatógrafo de gases en línea para garantizar una composición relativamente constante en la corriente de gas de reciclado. Un catalizador sólido o líquido se inyecta directamente en el lecho fluidizado usando nitrógeno purificado como vehículo. La velocidad de alimentación del catalizador se ajusta para mantener una velocidad de producción constante.

El lecho del reactor, que contiene las partículas de polímero en crecimiento, se mantiene en un estado fluidizado por el flujo continuo de la alimentación adicional y del gas de reciclado a través de la zona de reacción. En algunas implementaciones, se usa una velocidad de gas superficial de 0,3 a 0,9 m/s (1 a 3 pies/s) para lograr esto, y el reactor se opera a una presión total de $2,6 \times 10^6$ Pa (300 psig). Para mantener una temperatura constante del reactor, la temperatura del gas de reciclado se ajusta continuamente hacia arriba o hacia abajo para adaptarse a cualquier cambio en la velocidad de generación de calor debido a la polimerización. El lecho fluidizado se mantiene a una altura constante retirando una porción del lecho a una velocidad igual a la velocidad de formación de producto en partículas.

El producto se elimina de forma continua o casi continua a través de una serie de válvulas hacia una cámara de volumen fijo, que se ventila simultáneamente de regreso al reactor. Esto permite una eliminación altamente eficiente del producto, al tiempo que recicla una gran parte de los gases que no han reaccionado de vuelta al reactor. El producto eliminado se purga para eliminar los hidrocarburos arrastrados y se trata con una pequeña corriente de nitrógeno humidificado para desactivar cualquier rastro de catalizador residual. En otras realizaciones, se monitorea un reactor y opcionalmente también se controla de acuerdo con la invención mientras se opera para realizar la polimerización usando cualquiera de una variedad de procesos diferentes (por ejemplo, procesos en fase gaseosa o en suspensión).

En algunos casos, una reacción de polimerización que es un proceso continuo en fase gaseosa (por ejemplo, un

proceso de lecho fluido) se puede monitorear y, opcionalmente, también controlar de acuerdo con las técnicas descritas en el presente documento. Un reactor de lecho fluidizado para realizar dicho proceso normalmente comprende una zona de reacción y la llamada zona de reducción de velocidad. La zona de reacción comprende un lecho de partículas de polímero en crecimiento, partículas de polímero formadas y una cantidad menor de partículas de catalizador fluidizadas por el flujo continuo del monómero gaseoso y el diluyente para eliminar el calor de polimerización a través de la zona de reacción. Opcionalmente, algunos de los gases recirculados se pueden enfriar y comprimir para formar líquidos que aumentan la capacidad de eliminación del calor de la corriente de gas circulante cuando se introducen de nuevo en la zona de reacción. Este tipo de operación se denomina como "modo condensado". Una velocidad adecuada del flujo de gas se puede determinar fácilmente mediante un experimento simple. La aportación de monómero gaseoso a la corriente de gas en circulación es a una velocidad igual a la velocidad a la que se extrae del reactor el producto de polímero en partículas y el monómero asociado con el mismo, y la composición del gas que pasa a través del reactor se ajusta para mantener una composición gaseosa en estado esencialmente constante dentro de la zona de reacción.

El gas que sale de la zona de reacción pasa a la zona de reducción de velocidad donde se eliminan las partículas arrastradas. Las partículas y el polvo arrastrados más finos se pueden eliminar en un ciclón y/o en un filtro de partículas finas. El gas se comprime en un compresor y pasa a través de un intercambiador de calor en donde se elimina el calor de polimerización y luego se devuelve a la zona de reacción.

Una reacción monitoreada y opcionalmente también controlada de acuerdo con algunas realizaciones de la invención puede producir homopolímeros de olefinas (por ejemplo, homopolímeros de etileno), y/o copolímeros, terpolímeros y similares, de olefinas, particularmente etileno, y al menos otra olefina. Las olefinas, por ejemplo, pueden contener de 2 a 16 átomos de carbono en una realización; y en otro caso, etileno y un comonómero que comprende de 3 a 12 átomos de carbono en otro caso; y etileno y un comonómero que comprende de 4 a 10 átomos de carbono en otro caso más; y etileno y un comonómero que comprende de 4 a 8 átomos de carbono en otro caso más. Una reacción monitoreada y opcionalmente también controlada de acuerdo con la invención puede producir polietilenos. Dichos polietilenos pueden ser homopolímeros de etileno e interpolímeros de etileno y al menos una alfa-olefina en donde el contenido de etileno es al menos aproximadamente el 50 % en peso del total de los monómeros implicados. Ejemplos de olefinas que se pueden usar son etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 4-metilpent-1-eno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-hexadeceno, y similares. También se pueden usar en la presente invención polienos tales como 1,3-hexadieno, 1,4-hexadieno, ciclopentadieno, diciclopentadieno, 4-vinilciclohex-1-eno, 1,5-ciclooctadieno, 5-vinilideno-2-norborneno y 5-vinil-2-norborneno y olefinas formadas *in situ* en el medio de polimerización. Como se puede entender, la elección del comonómero afecta a la determinación de la presión parcial efectiva del ICA, lo que puede cambiar los valores previstos y reales para la temperatura de pegajosidad.

Cuando las olefinas se forman *in situ* en el medio de polimerización, puede ocurrir la formación de poliolefinas que contienen ramificaciones de cadena larga. En la producción de polietileno o polipropileno, los comonómeros pueden estar presentes en el reactor de polimerización. Cuando está presente, el comonómero puede estar presente en cualquier nivel con el monómero de etileno o de propileno que logre el porcentaje en peso deseado de incorporación del comonómero en la resina terminada. En un ejemplo de producción de polietileno, el comonómero está presente con el etileno en un intervalo de relación molar en la fase gaseosa de desde aproximadamente 0,0001 a aproximadamente 50 (comonómero a etileno), y de aproximadamente 0,0001 a aproximadamente 5 en otro ejemplo, y de aproximadamente 0,0005 a aproximadamente 1,0 en otro ejemplo más, y de aproximadamente de 0,001 a aproximadamente 0,5 en otro ejemplo más. Expresado en términos absolutos, al fabricar polietileno, la cantidad de etileno presente en el reactor de polimerización puede variar hasta aproximadamente $1,013 \times 10^8$ Pa (1.000 atmósferas) de presión en un ejemplo, y hasta aproximadamente 5×10^7 Pa (500 atmósferas) de presión en otro ejemplo, y hasta aproximadamente 1×10^7 Pa (100 atmósferas) de presión en otro ejemplo más, y hasta aproximadamente 5×10^6 Pa (50 atmósferas) en otro ejemplo más, y hasta aproximadamente 1×10^6 Pa (10 atmósferas) en otro ejemplo más.

El gas hidrógeno se usa a menudo en la polimerización de olefinas para controlar las propiedades finales de la poliolefina. Para algunos tipos de sistemas catalíticos, se sabe que el aumento de las concentraciones (o presiones parciales) de hidrógeno puede alterar el peso molecular o el índice de fluides (MI) de la poliolefina generada. Por lo tanto, el MI se puede ver influenciado por la concentración de hidrógeno. La cantidad de hidrógeno en la polimerización se puede expresar como una relación molar relativa al monómero polimerizable total, por ejemplo, etileno o a una mezcla de etileno y hexeno o propileno. La cantidad de hidrógeno usada en algunos procesos de polimerización es una cantidad necesaria para lograr el MI (o peso molecular) deseado de la resina final de poliolefina. En un ejemplo, la relación molar en la fase gaseosa de hidrógeno a monómero total (H_2 a monómero) es mayor de aproximadamente 0,00001. La relación molar es mayor de 0,0005 en otro ejemplo, mayor de 0,001 en otro ejemplo, menor de 10 en otro ejemplo, menor de 5 en otro ejemplo, menor de 3 en otro ejemplo y menor de aproximadamente 0,10 en otro ejemplo más, en donde un intervalo deseable puede comprender cualquier combinación de cualquier límite de relación molar superior con cualquier límite de relación molar inferior descrito en la presente invención. Expresado de otra manera, la cantidad de hidrógeno en el reactor en cualquier momento puede variar hasta aproximadamente 10 ppm en un ejemplo, o hasta aproximadamente 100 o aproximadamente 3.000 o aproximadamente 4.000 o aproximadamente 5.000 ppm en otros ejemplos, o entre aproximadamente 10 ppm y aproximadamente 5.000 ppm en otro ejemplo, o entre aproximadamente 500 ppm y aproximadamente 2.000 ppm en otro ejemplo.

Un reactor monitoreado y opcionalmente también controlado de acuerdo con algunos ejemplos puede ser un elemento de un reactor por etapas que emplea dos o más reactores en serie, en donde un reactor puede producir, por ejemplo, un componente de alto peso molecular y otro reactor puede producir un componente de bajo peso molecular.

- 5 Un reactor monitoreado y, opcionalmente, también controlado de acuerdo con la invención puede implementar un proceso en suspensión o en fase gaseosa en presencia de un sistema catalítico de tipo metaloceno de ligando voluminoso y en ausencia de, o esencialmente libre de, cualquier agente secuestrante, tal como trietilaluminio, trimetilaluminio, tri-isobutilaluminio y tri-n-hexilaluminio y cloruro de dietilaluminio, dibutilcinc y similares. Por "esencialmente libre" se entiende que estos compuestos no se añaden deliberadamente al reactor ni a ningún componente del reactor y, si están presentes, están presentes en menos de aproximadamente 1 ppm en el reactor.
- 10 Un reactor monitoreado y opcionalmente también controlado de acuerdo con algunos ejemplos puede emplear uno o más catalizadores combinados con hasta aproximadamente un 10 % en peso de un compuesto de ácido graso metálico, tal como, por ejemplo, un estearato de aluminio, basado en el peso del sistema catalizador (o sus componentes). Otros metales que pueden ser adecuados incluyen otros metales del Grupo 2 y del Grupo 5-13. En otros ejemplos, se puede alimentar al reactor una disolución del compuesto de metal-ácido graso. En otros ejemplos, el compuesto de metal-ácido graso se puede mezclar con el catalizador y alimentarse al reactor por separado. Estos agentes se pueden mezclar con el catalizador o se pueden alimentar al reactor en una disolución, suspensión o como un sólido (preferiblemente como un polvo) con o sin el sistema catalítico o sus componentes.
- 15 En un reactor monitoreado y opcionalmente también controlado de acuerdo con algunos ejemplos, el o los catalizadores soportados se pueden combinar con activadores y se pueden combinar mediante volteo y/u otros medios adecuados, con hasta aproximadamente un 2,5 % en peso (en peso de la composición de catalizador) de un agente antiestático, tal como una amina etoxilada o metoxilada, un ejemplo del mismo es KEMAMINE AS-990, disponible de ICI Specialties. Otras composiciones antiestáticas incluyen la familia de compuestos OCTASTAT, más específicamente Octastat 2000, 3000 y 5000.
- 20 Los ácidos grasos metálicos y los agentes antiestáticos se pueden añadir como suspensiones sólidas, disoluciones o sólidos (preferiblemente como un polvo) como alimentaciones separadas al reactor. Una ventaja de esta adición es que permite el ajuste en línea del nivel del aditivo.
- 25 Ejemplos de polímeros que se pueden producir de acuerdo con la invención incluyen los siguientes: homopolímeros y copolímeros de alfa olefinas de C₂-C₁₈; poli(cloruros de vinilo), cauchos de etileno-propileno (EPR, por sus siglas en inglés); cauchos de etileno-propileno dieno (EPDM); polisopreno; poliestireno; polibutadieno; polímeros de butadieno copolimerizados con estireno; polímeros de butadieno copolimerizados con isopreno; polímeros de butadieno con acrilonitrilo; polímeros de isobutileno copolimerizados con isopreno; cauchos de etileno-buteno y cauchos de etileno-buteno dieno; y policloropreno; homopolímeros y copolímeros de norborneno con una o más alfa olefinas de C₂-C₁₈; terpolímeros de una o más alfa olefinas de C₂-C₁₈ con un dieno.
- 30 Monómeros que pueden estar presentes en un reactor monitoreado y opcionalmente también controlado de acuerdo con la invención incluyen uno o más de: alfa olefinas de C₂-C₁₈ tales como etileno, propileno y, opcionalmente, al menos un dieno, por ejemplo, hexadieno, diciclopentadieno, octadieno, incluido metiloctadieno (por ejemplo, 1-metil-1,6-octadieno y 7-metil-1,6-octadieno), norbornadieno, y etilideno norborneno; y monómeros fácilmente condensables, por ejemplo, isopreno, estireno, butadieno, isobutileno, cloropreno, acrilonitrilo, olefinas cíclicas tales como norbornenos.
- 35 La polimerización en lecho fluidizado se puede monitorear y opcionalmente también controlar de acuerdo con algunos ejemplos. La reacción puede ser cualquier tipo de reacción de polimerización fluidizada y se puede llevar a cabo en un solo reactor o en múltiples reactores tales como dos o más reactores en serie.
- 40 En varios ejemplos, cualquiera de los muchos tipos diferentes de catalizadores de polimerización se puede usar en un proceso de polimerización monitoreando y opcionalmente también controlado de acuerdo con la presente invención. Si se desea, se puede usar un único catalizador o se puede emplear una mezcla de catalizadores. El catalizador puede ser soluble o insoluble, soportado o no soportado. Puede ser un prepolímero, secado por pulverización con o sin carga, un líquido o una disolución, un lodo/suspensión o una dispersión. Estos catalizadores se usan con cocatalizadores y promotores bien conocidos en la técnica. Típicamente, estos son alquilaluminios, haluros de alquilaluminio, hidruros de alquilaluminio, así como aluminoxanos. Solo con fines ilustrativos, ejemplos de catalizadores adecuados incluyen catalizadores Ziegler Natta, catalizadores a base de cromo, catalizadores a base de vanadio (por ejemplo, oxichloruro de vanadio y acetilacetato de vanadio), catalizadores de metaloceno y otros catalizadores de un solo sitio o similares a un solo sitio, formas catiónicas de haluros metálicos (por ejemplo, trihaluros de aluminio), iniciadores aniónicos (por ejemplo, butillitios), catalizadores de cobalto y mezclas de los mismos, catalizadores de níquel y mezclas de los mismos, catalizadores de metales de tierras raras (es decir, aquellos que contienen un metal con un número atómico en la tabla periódica de 57 a 103), tales como compuestos de cerio, lantano, praseodimio, gadolinio y neodimio.
- 45 El catalizador puede comprender un metaloceno. Los metalocenos, tal como se describen en la presente invención, incluyen compuestos de "intercalado medio" e "intercalado completo" con uno o más ligandos Cp (ciclopentadienilo y ligandos isolobales a ciclopentadienilo) unidos a al menos un átomo de metal del Grupo 3 al Grupo 12, y uno o más grupos salientes unidos al menos un átomo de metal. En lo sucesivo, estos compuestos se denominarán como

"metallocenos" o "componentes de catalizadores de metalloceno". El componente catalizador de metalloceno puede estar soportado sobre un material de soporte y puede estar soportado con o sin otro componente de catalizador. En un ejemplo, el uno o más componentes de catalizador de metalloceno están representados por la fórmula (I):



- 5 en donde M es un átomo de metal seleccionado del grupo que consiste en átomos de los Grupos 3 a 12 y átomos del Grupo de los lantánidos en una realización. Por ejemplo, M se puede seleccionar de átomos de Ti, Zr, Hf. Cada grupo saliente X está unido químicamente a M; cada grupo Cp está unido químicamente a M; y n es 0 o un número entero de 1 a 4, y puede ser 1 o 2 en un ejemplo particular.

10 Los ligandos Cp son uno o más anillos o sistemas de anillos, al menos una parte de los cuales incluye sistemas con enlaces π , tales como ligandos de cicloalcalcadieno y heterocíclicos análogos. Los ligandos Cp son distintos de los grupos salientes unidos al compuesto catalizador en que no son muy susceptibles a las reacciones de sustitución o abstracción. Los ligandos representados por Cp^A y CP^B en la fórmula (I) pueden ser ligandos de ciclopentadienilo iguales o diferentes o ligandos isolobales a ciclopentadienilo, cualquiera de los cuales o ambos pueden contener heteroátomos y cualquiera de los cuales o ambos pueden estar sustituidos con al menos un grupo R. Ejemplos no limitantes de grupos sustituyentes R incluyen grupos seleccionados de radicales de hidrógeno, alquilos, alquenilos, alquinilos, cicloalquilos, arilos, acilos, aroilos, alcoxios, ariloxis, alquiltioles, dialquilaminas, alquilamidos, alcoxicarbonilos, ariloxicarbonilos, carbomoilos, alquil- y dialquil-carbamoilos, aciloxis, acilaminos, aroilaminos y combinaciones de los mismos. En una realización, Cp^A y CP^B se seleccionan independientemente del grupo que consiste en ciclopentadienilo, indenilo, tetrahidroindenilo, fluorenilo y derivados sustituidos de cada uno. (Como se usa en la presente invención, el término "sustituido" significa que el grupo que sigue a ese término posee al menos un resto en lugar de uno o más hidrógenos en cualquier posición, cuyos restos se seleccionan de grupos tales como radicales halógenos (por ejemplo, Cl, F, Br), grupos hidroxilo, grupos carbonilo, grupos carboxilo, grupos amina, grupos fosfina, grupos alcoxi, grupos fenilo, grupos naftilo, grupos alquilo de C₁ a C₁₀, grupos alquenilo de C₂ a C₁₀ y combinaciones de los mismos. Ejemplos de alquilos y arilos sustituidos incluyen, pero no se limitan a, radicales acilo, radicales alquilamino, radicales alcoxi, radicales ariloxi, radicales alquilitio, radicales dialquilamino, radicales alcoxicarbonilo, radicales ariloxicarbonilo, radicales carbomoilo, radicales alquil- y dialquil-carbamoilo, radicales aciloxi, radicales acilamino, radicales arilamino, y combinaciones de los mismos).

15

20

25

En un ejemplo, cada grupo saliente X en la fórmula (I) anterior se puede seleccionar independientemente del grupo que consiste en iones de halógeno, hidruros, alquilos de C₁₋₁₂, alquenilos de C₂₋₁₂, arilos de C₆₋₁₂, alquilarilos de C₇₋₂₀, 30 alcoxis de C₁₋₁₂, ariloxi de C₆₋₁₆, alquilariloxis de C₇₋₁₈, fluoroalquilos de C₁₋₁₂, fluoroarilos de C₆₋₁₂ e hidrocarburos de C₁₋₁₂ que contienen heteroátomos y derivados sustituidos de los mismos. Como se usa en la presente invención, la frase "grupo saliente" se refiere a uno o más restos químicos unidos al centro metálico del componente de catalizador, que pueden extraerse del componente de catalizador mediante un activador, produciendo así una especie activa frente a la polimerización u oligomerización de olefinas.

35 La estructura del componente de catalizador de metalloceno puede adoptar muchas formas, tales como las descritas, por ejemplo, en los Documentos de Patente de los EE.UU. de Números 5.026.798, 5.703.187, y 5.747.406, que incluye una estructura dímera u oligomérica, tal como se describe, por ejemplo, en los Documentos de Patentes de los EE.UU. de Números 5.026.798 y 6.069.213. Otras incluyen los catalizadores descritos en las Publicaciones de Solicitud de Patente de los EE.UU. de Números US2005/0124487A1, US2005/0164875A1, y US2005/0148744. En otros ejemplos, 40 el metalloceno se puede formar con un átomo metálico de hafnio, tal como se describe en el Documento de Patente de los EE.UU. de Número 6.242.545.

En determinados ejemplos, los componentes de catalizadores de metalloceno descritos anteriormente pueden incluir sus isómeros estructurales, ópticos o enantioméricos (mezcla racémica) y, en una realización, pueden ser un enantiómero puro.

45 En varios ejemplos, una reacción de polimerización monitoreada y opcionalmente también controlada puede emplear otros aditivos, tales como (por ejemplo) partículas de un material particulado inerte.

En aras de la brevedad, en la presente invención se describen explícitamente solo ciertos intervalos. Sin embargo, los intervalos desde cualquier límite inferior se pueden combinar con cualquier límite superior para mencionar un intervalo que no se menciona explícitamente, así como los intervalos de cualquier límite inferior se pueden combinar con cualquier otro límite inferior para mencionar un intervalo que no se menciona explícitamente, de la misma manera. De esta manera, los intervalos de cualquier límite superior se pueden combinar con cualquier otro límite superior para mencionar un intervalo que no se menciona explícitamente. Además, dentro de un intervalo se incluye cada punto o valor individual entre sus puntos finales aunque no se mencione explícitamente. Así, cada punto o valor individual puede servir como su propio límite inferior o superior combinado con cualquier otro punto o valor individual o cualquier otro límite inferior o superior, para mencionar un intervalo que no se menciona explícitamente.

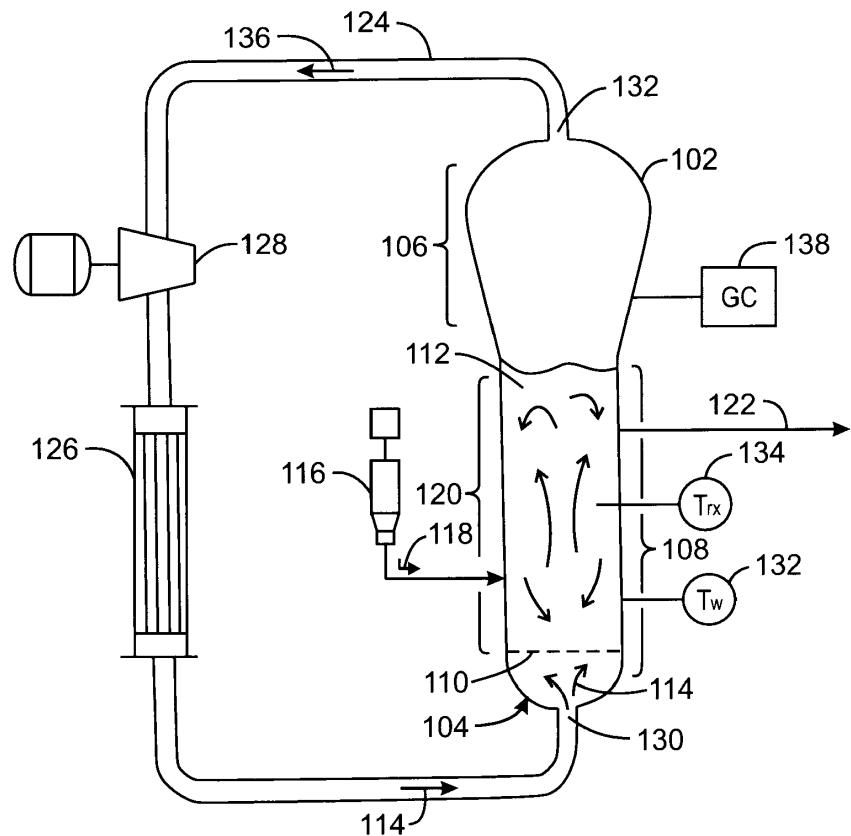
55 Como se usa en la presente invención, "sustancialmente", "generalmente" y otras palabras de grado son modificadores relativos destinados a indicar la variación permisible de la característica así modificada. No se pretende que se limite al valor absoluto o a la característica que modifica, sino que posee más de la característica física o funcional que su

opuesto y, preferiblemente, que se acerca o se aproxima a dicha característica física o funcional.

- Todos los valores numéricos son "sobre" o "aproximadamente" al valor indicado, y tienen en cuenta el error experimental y las variaciones que esperaría una persona con experiencia normal en la técnica. Además, anteriormente se han definido varios términos. En la medida en que un término usado en una reivindicación no esté definido anteriormente, se debe dar la definición más amplia que las personas en la técnica pertinente hayan dado a ese término como se refleja en al menos una publicación impresa o una patente emitida.
- 5

REIVINDICACIONES

1. Un método para determinar una temperatura de pegajosidad de una resina, que comprende:
 - añadir resina a un dispositivo de prueba (300) que comprende un agitador;
 - añadir un agente de condensación inducida (ICA) al dispositivo de prueba (300);
- 5 hacer funcionar el agitador, en donde el agitador es una pala mezcladora (306) que gira a una velocidad constante; y
 aumentar la temperatura de la resina y del ICA en el dispositivo de prueba (300) hasta que el valor de un par usado para hacer funcionar el agitador supere un límite de par, en donde cuando se supera el límite del par, el agitador se detiene, lo que indica la temperatura de pegajosidad de la resina.
- 10 2. El método de la reivindicación 1, que comprende usar un reactor de autoclave a escala de laboratorio (302) como dispositivo de prueba (300).
3. El método de la reivindicación 1, que comprende repetir las pruebas usando una serie de niveles de ICA añadido.
4. El método de la reivindicación 3, que comprende realizar un ajuste de mínimos cuadrados en las temperaturas de pegajosidad a cada nivel de ICA.
- 15 5. El método de la reivindicación 1, que comprende añadir isopentano como ICA.
6. El método de la reivindicación 1, que comprende eliminar los aglomerados de la resina antes de añadirla al dispositivo de prueba (300).
7. El método de la reivindicación 1, que comprende hacer vacío en el dispositivo de prueba (300).



100

Figura 1A

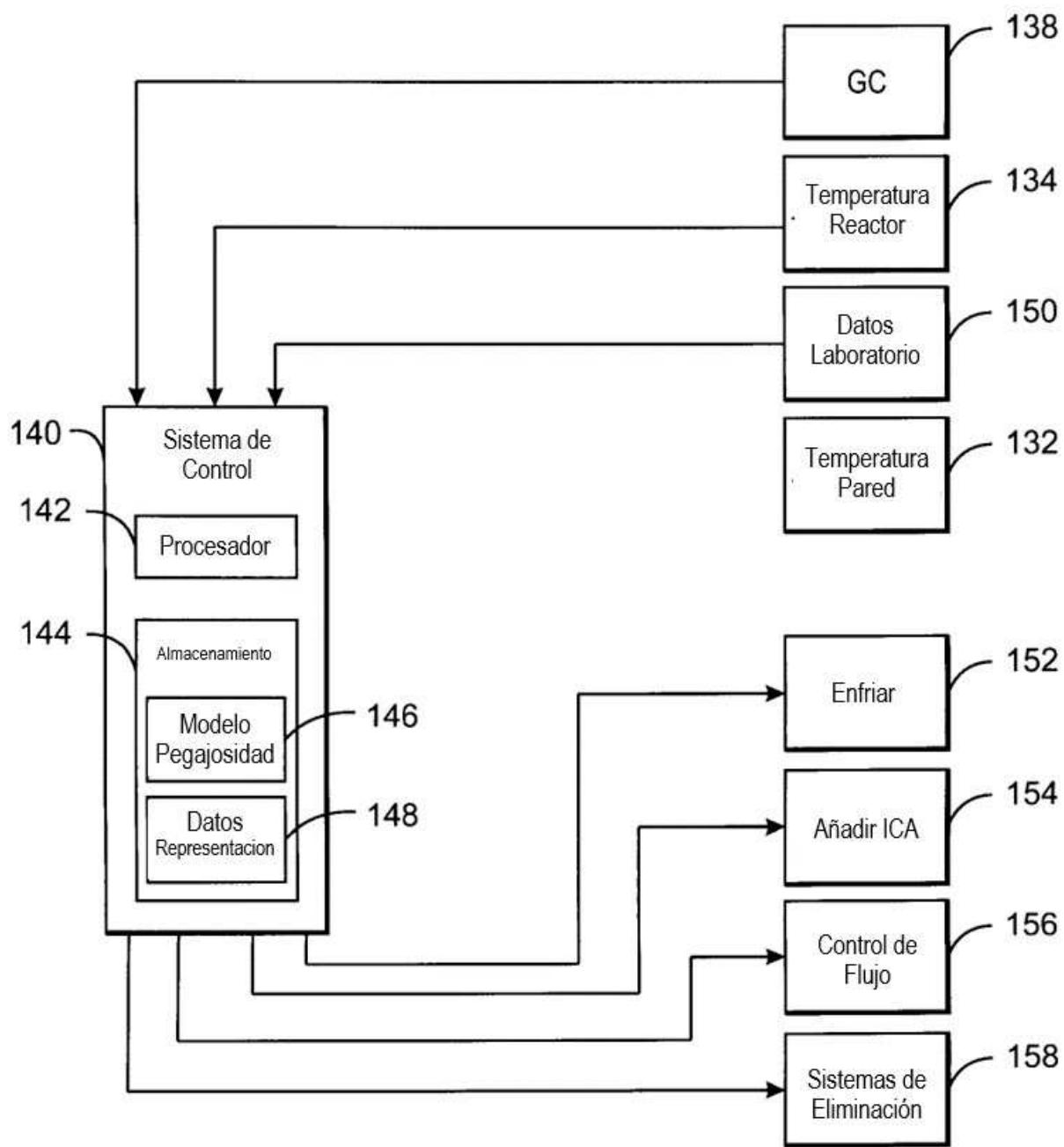


Figura 1B

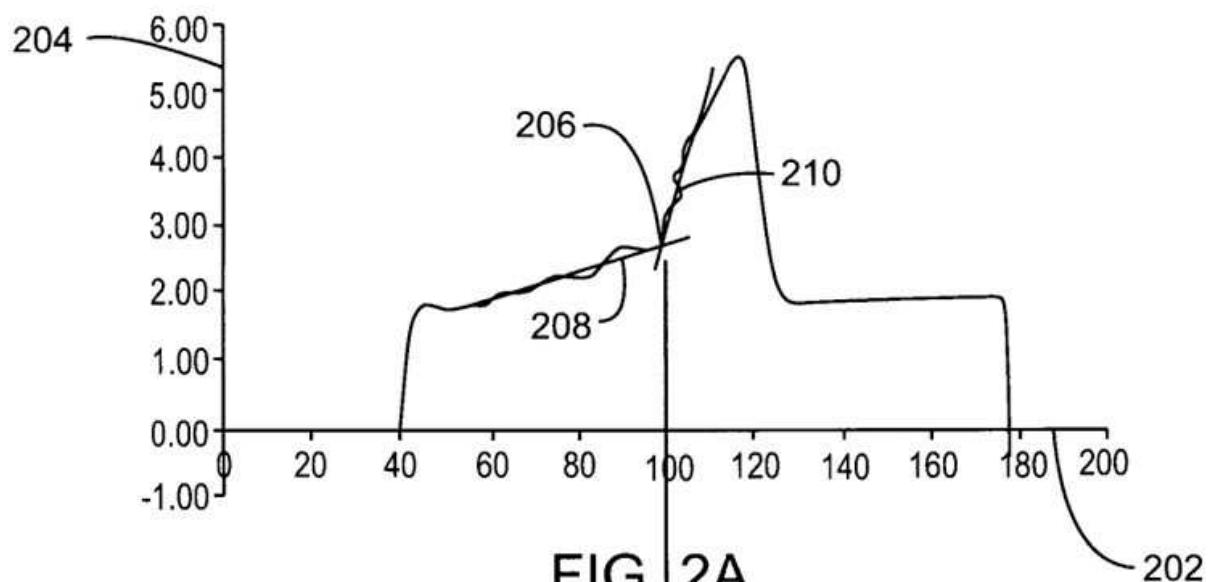


FIG. 2A

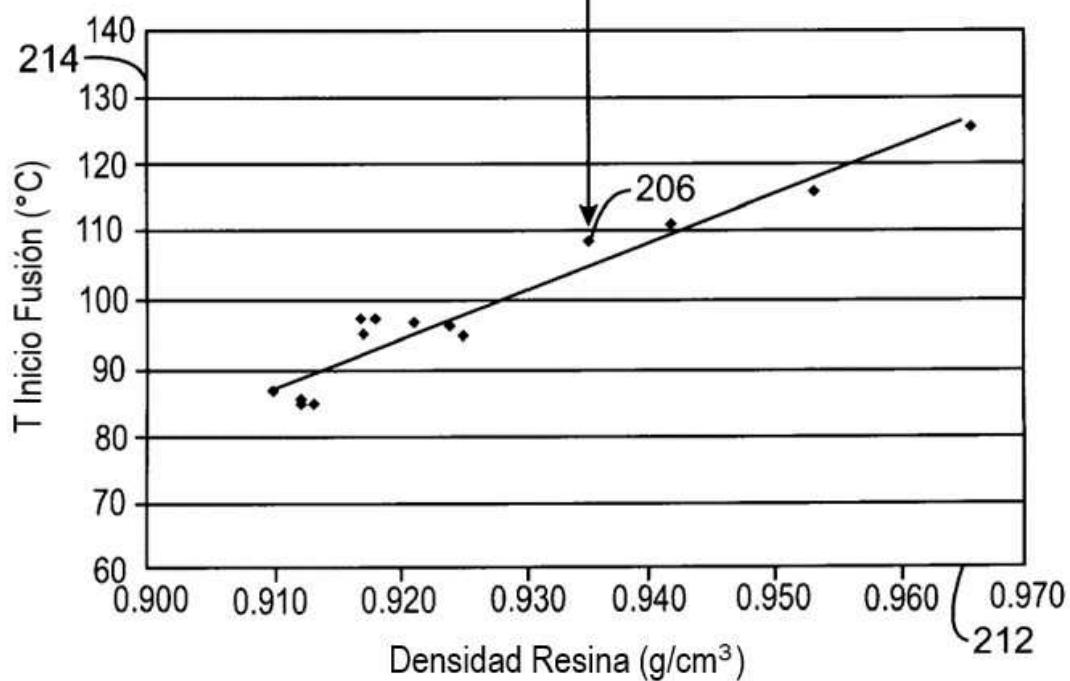


FIG. 2B

TECNICA ANTERIOR

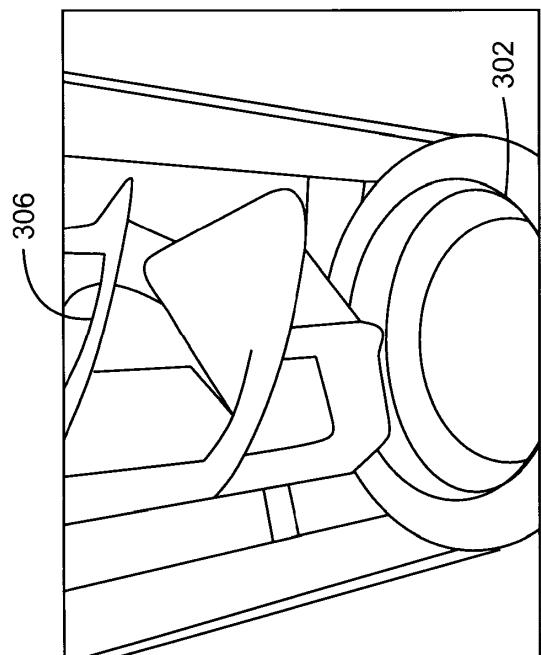


FIG. 3B

300

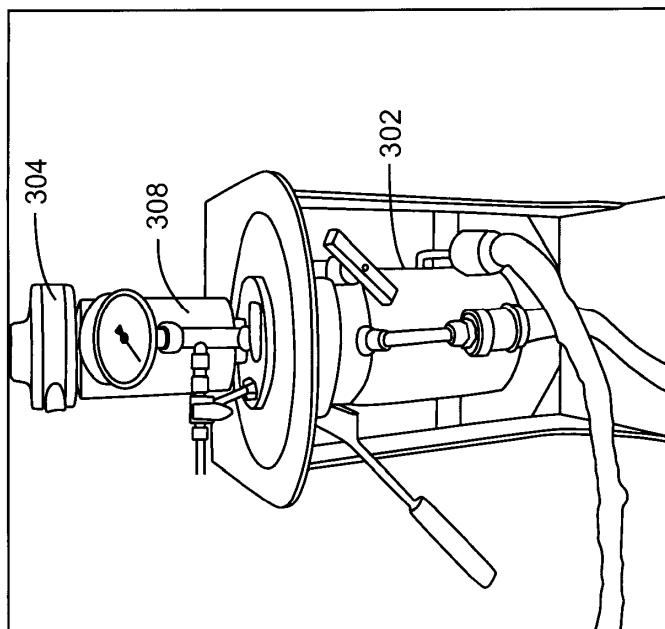
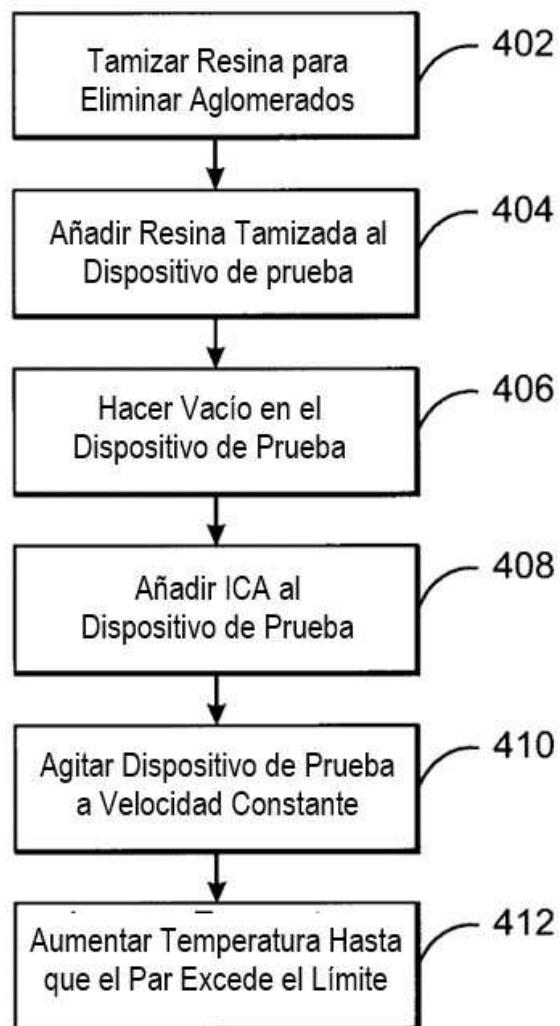


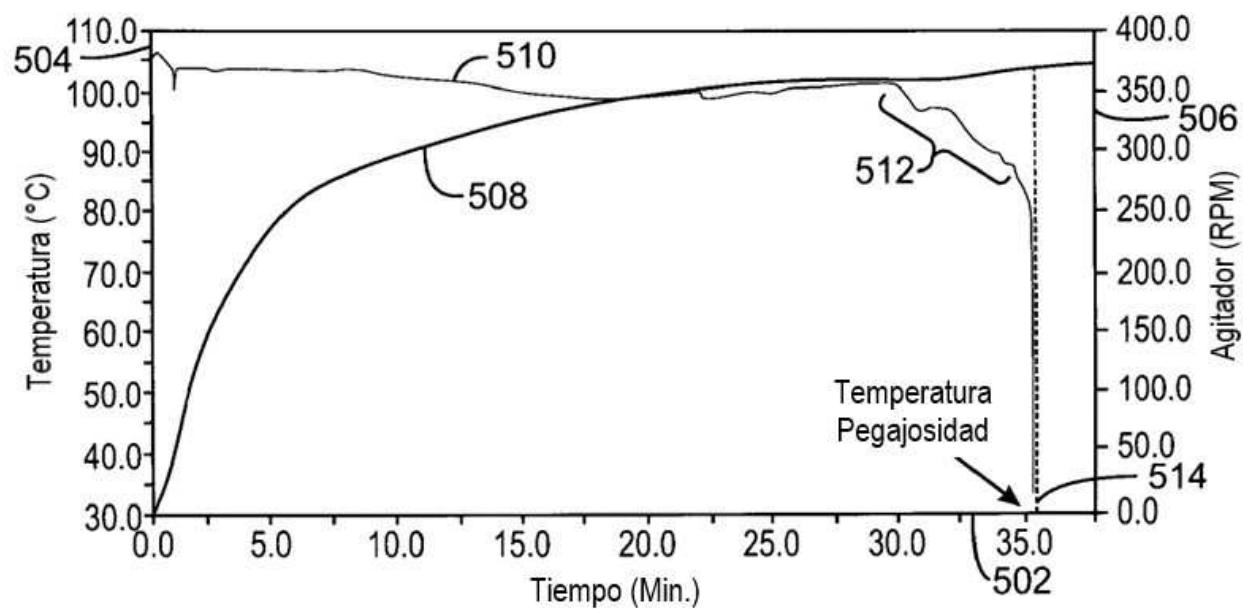
FIG. 3A



400

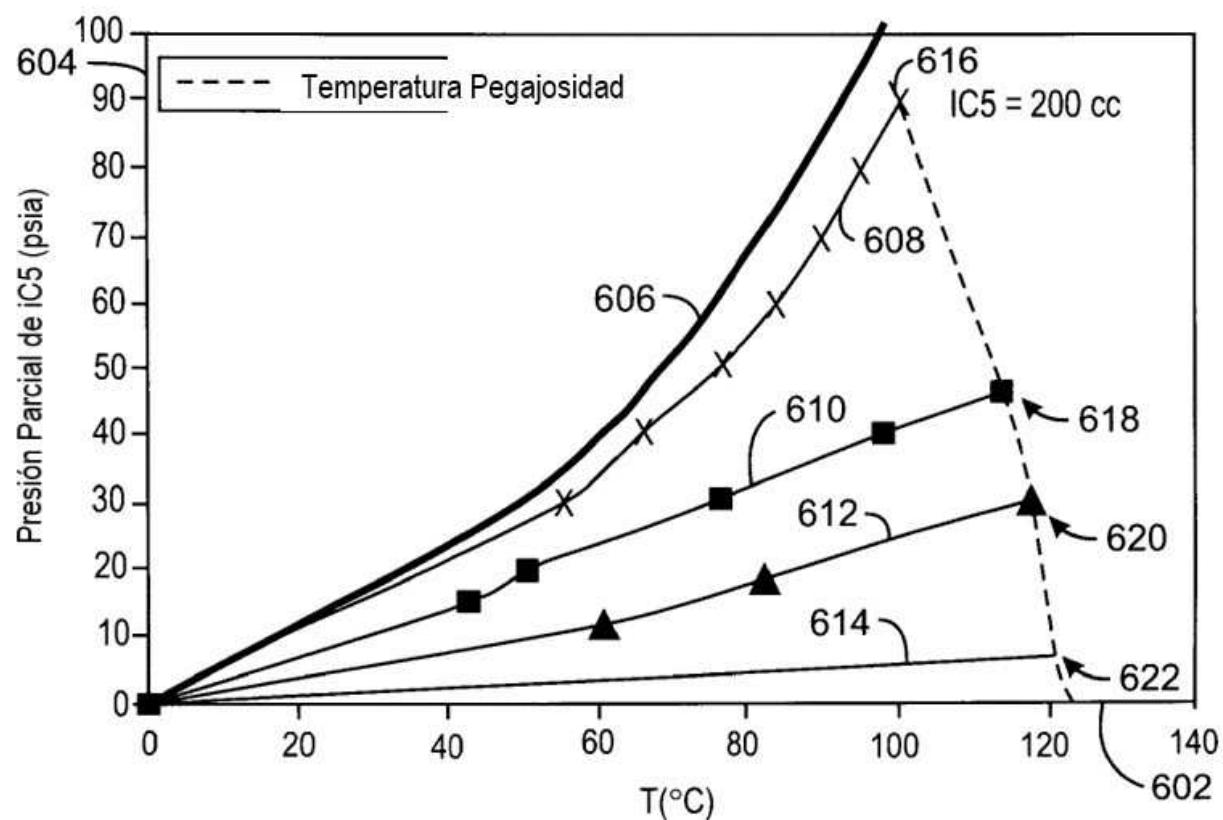
Figura 4

ES 2 914 610 T3



500

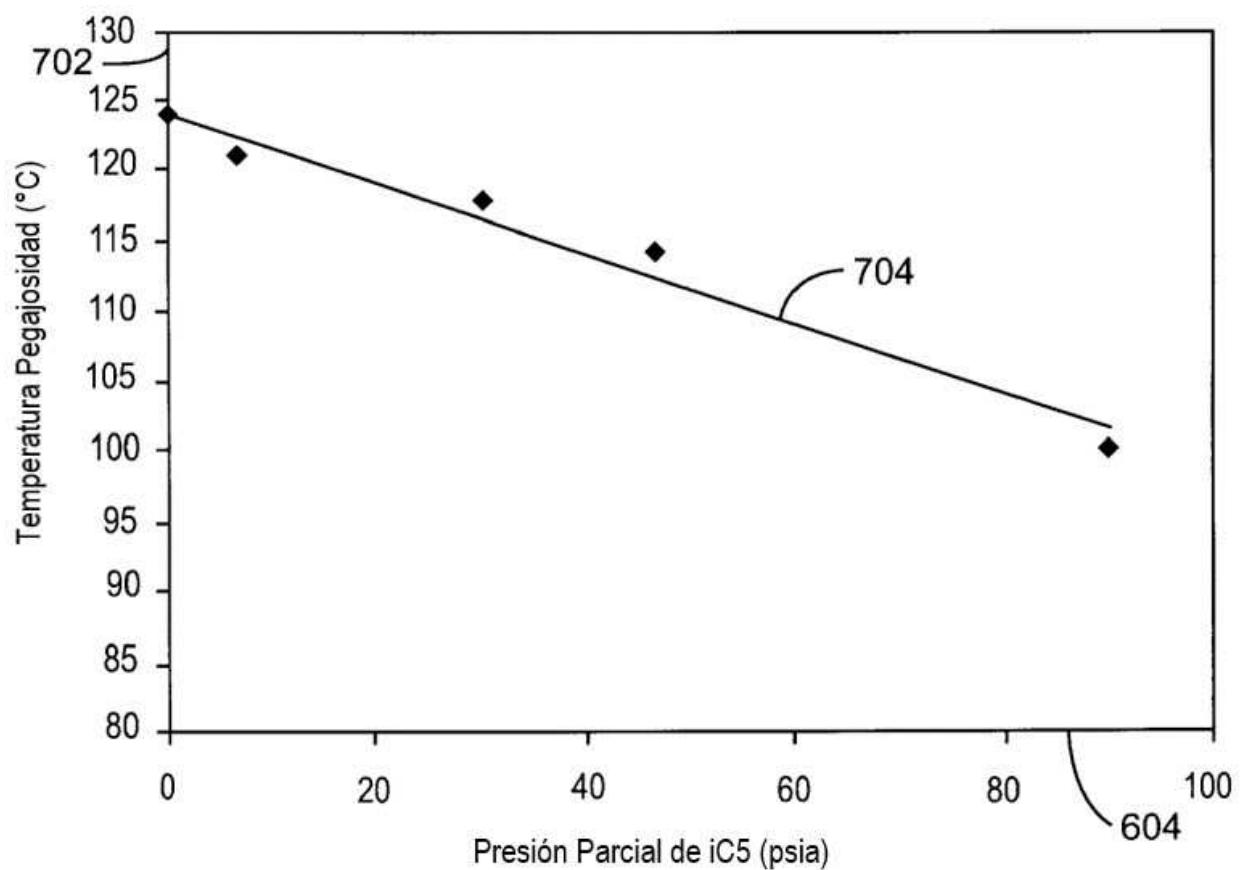
Figura 5



600

Figura 6

ES 2 914 610 T3



700

Figura 7

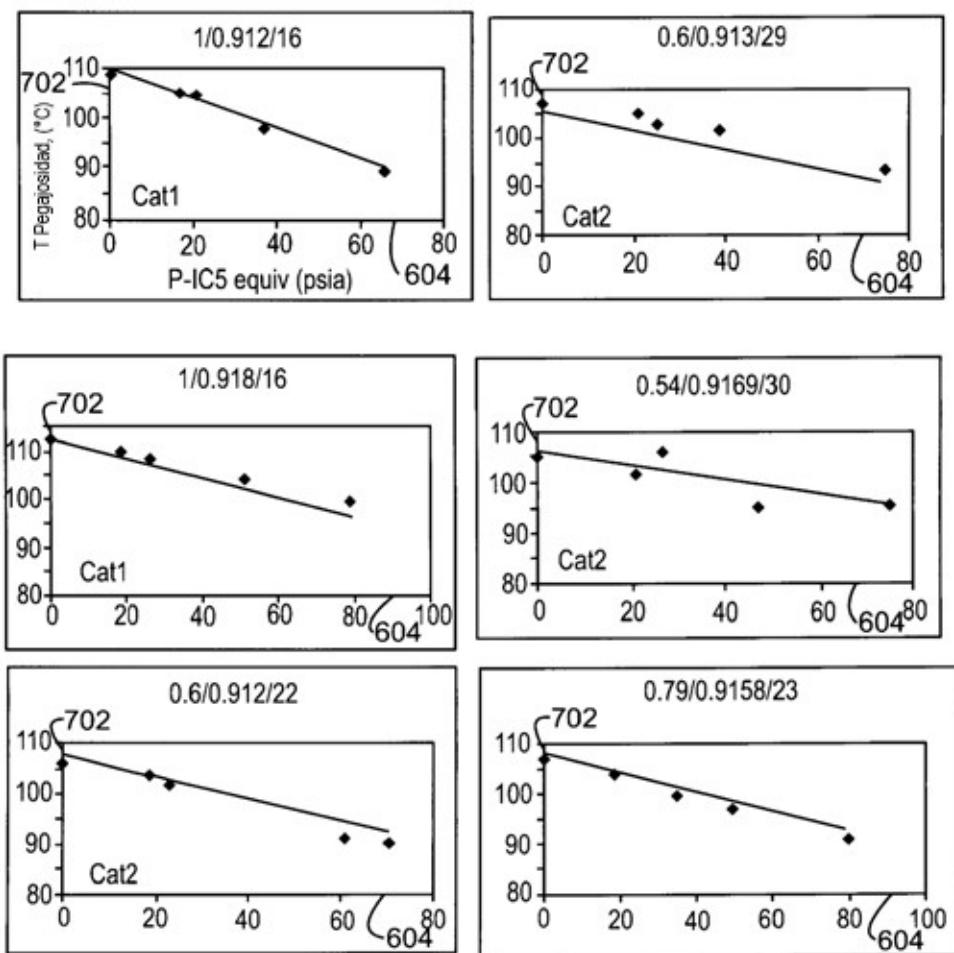


Figura 8A

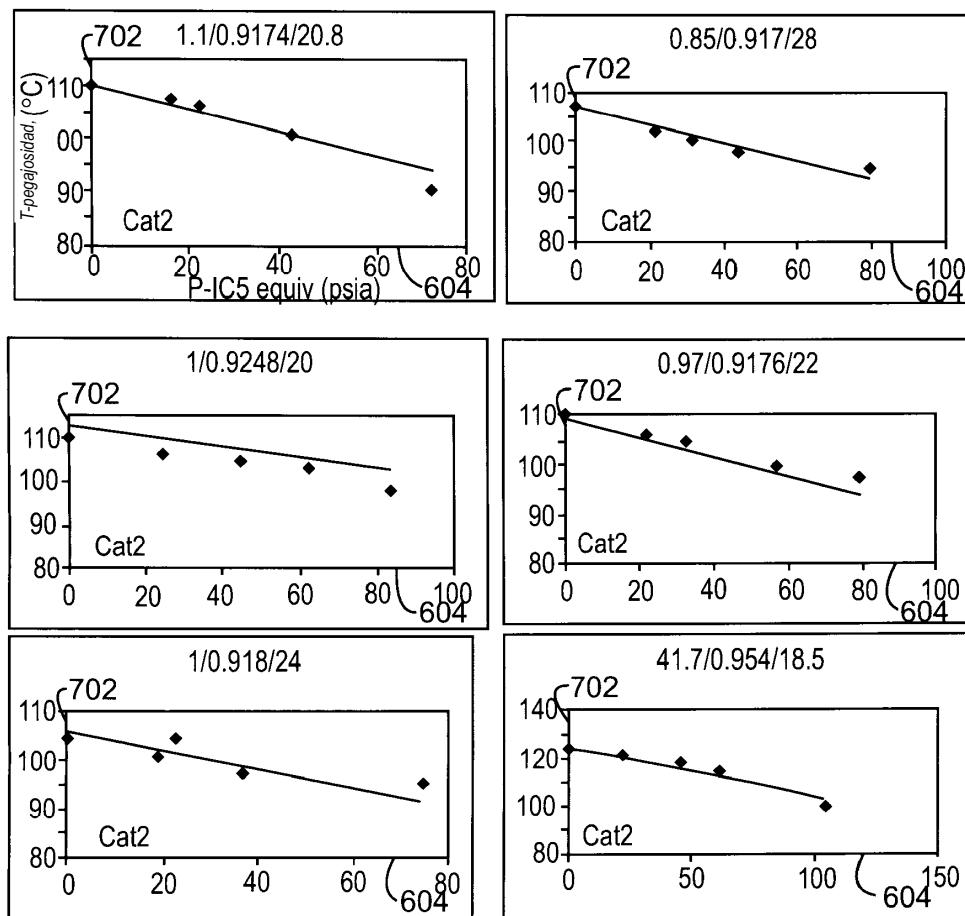
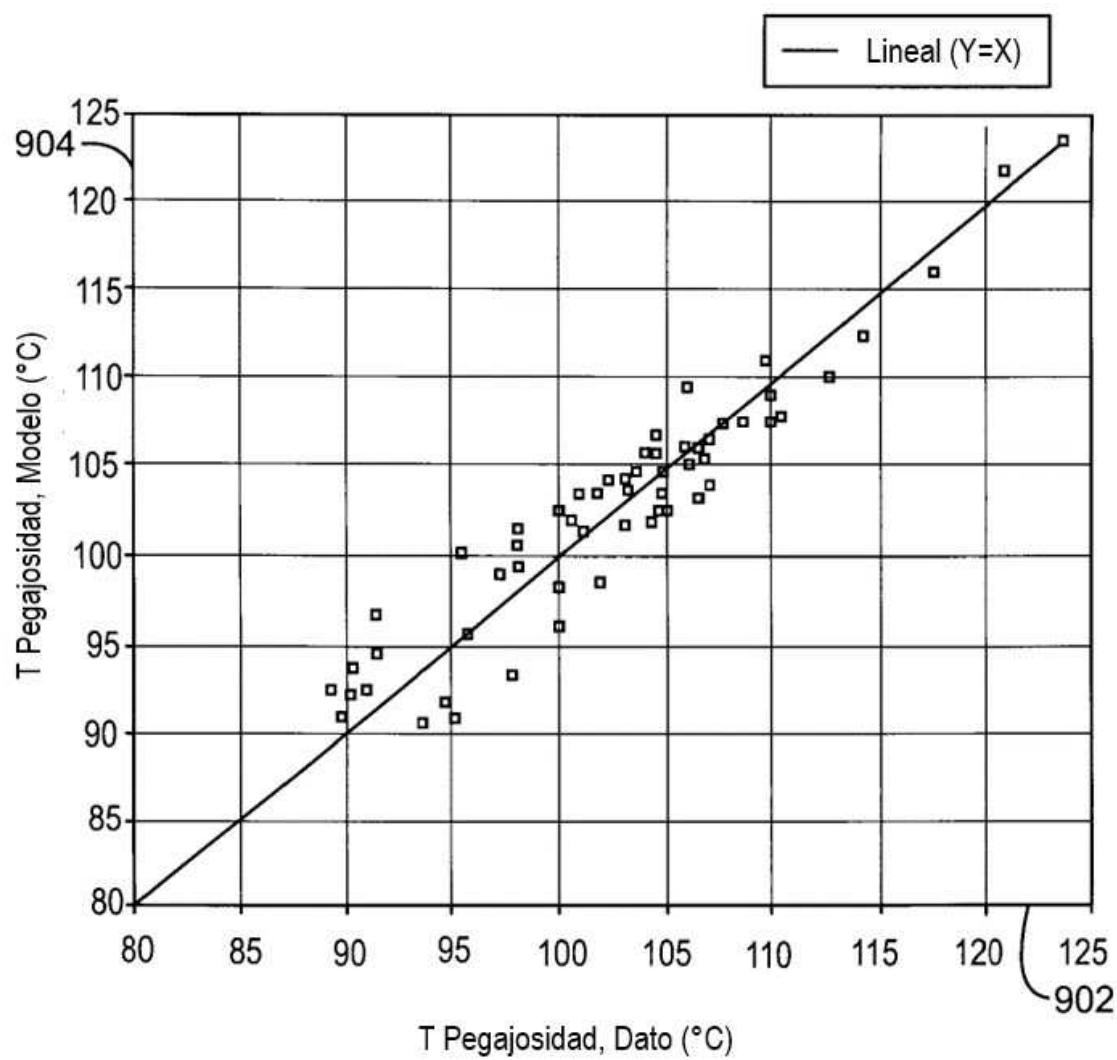
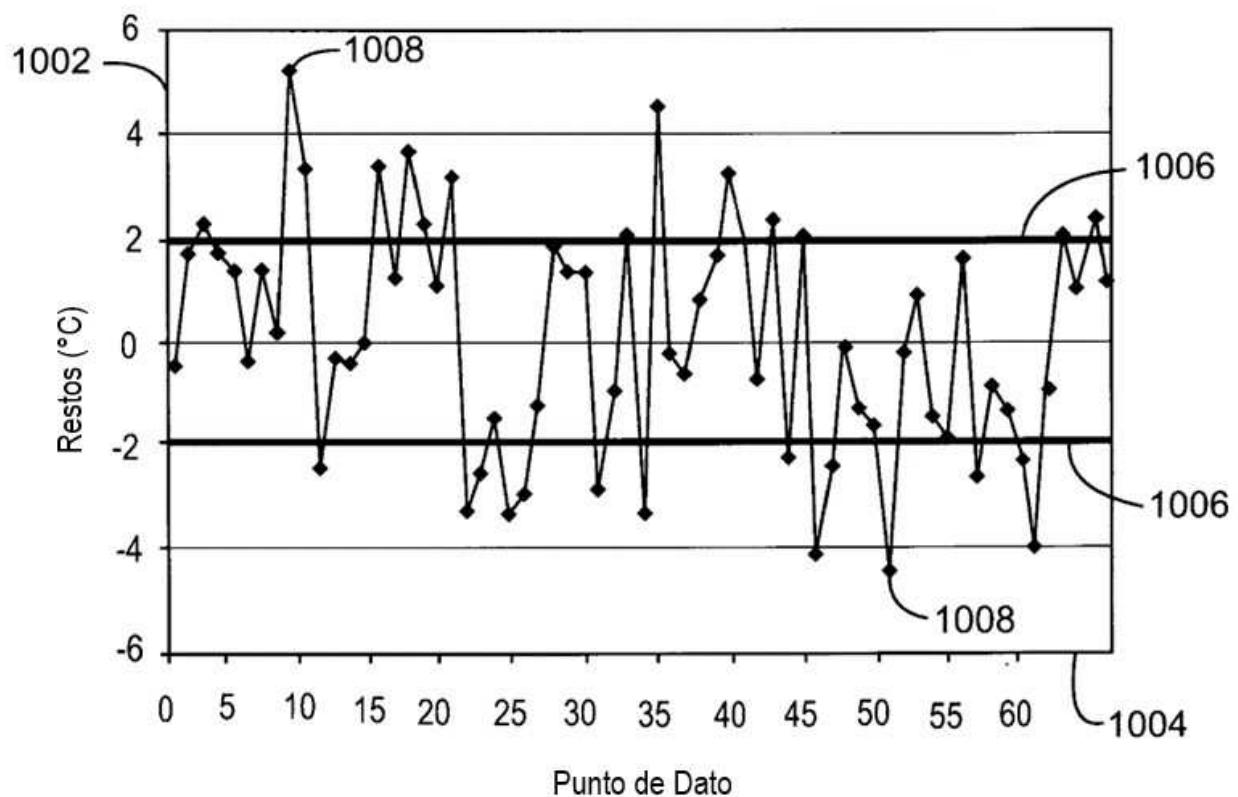


Figura 8B



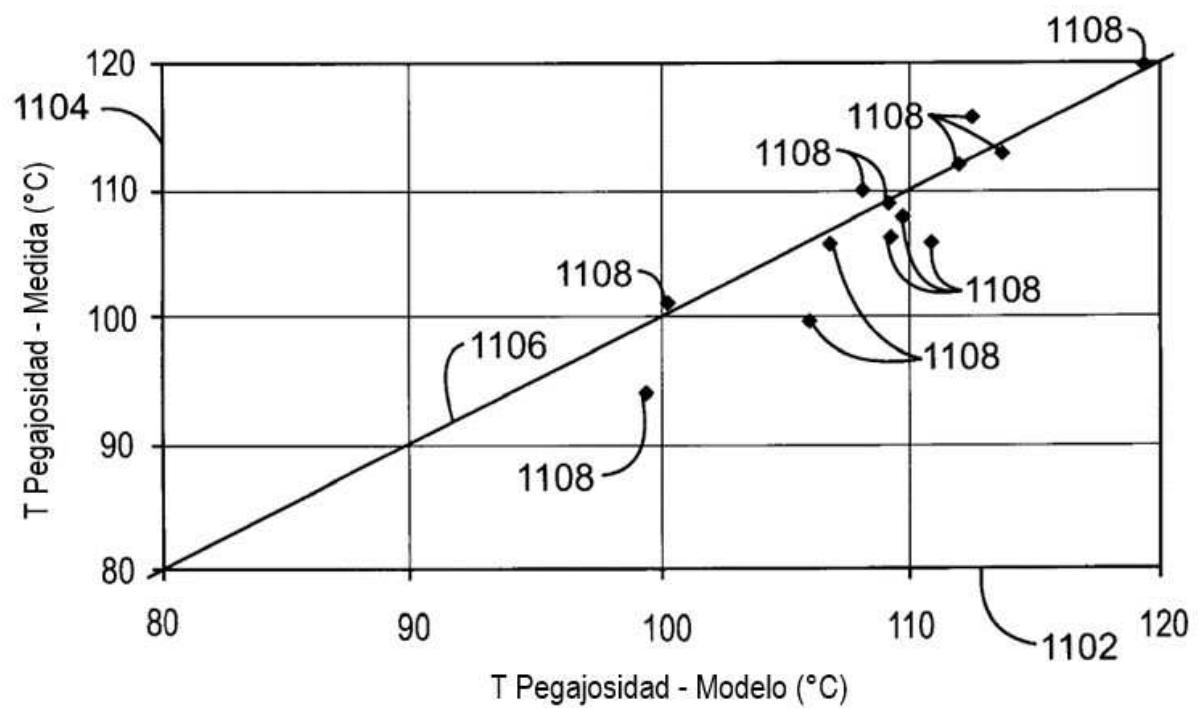
900

Figura 9



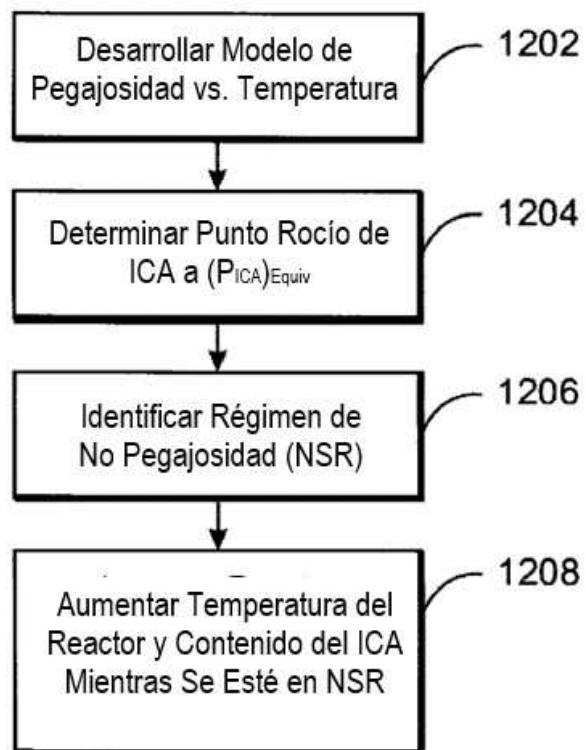
1000

Figura 10



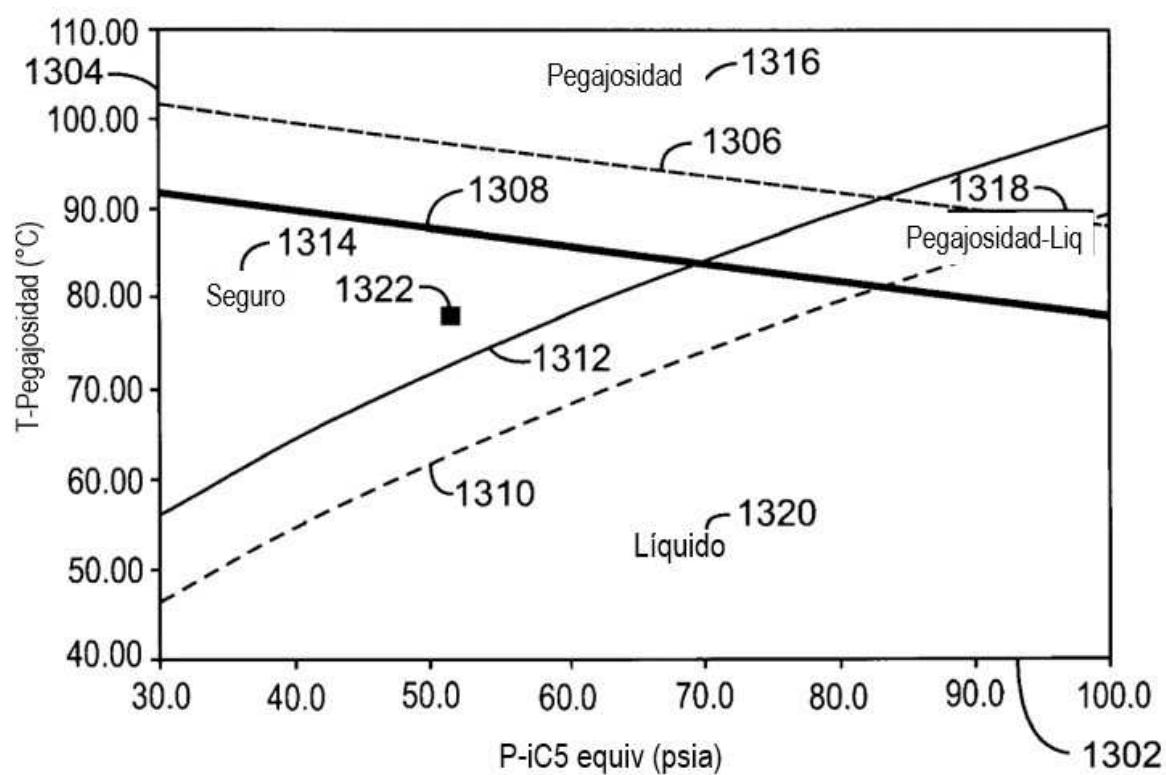
1100

Figura 11



1200

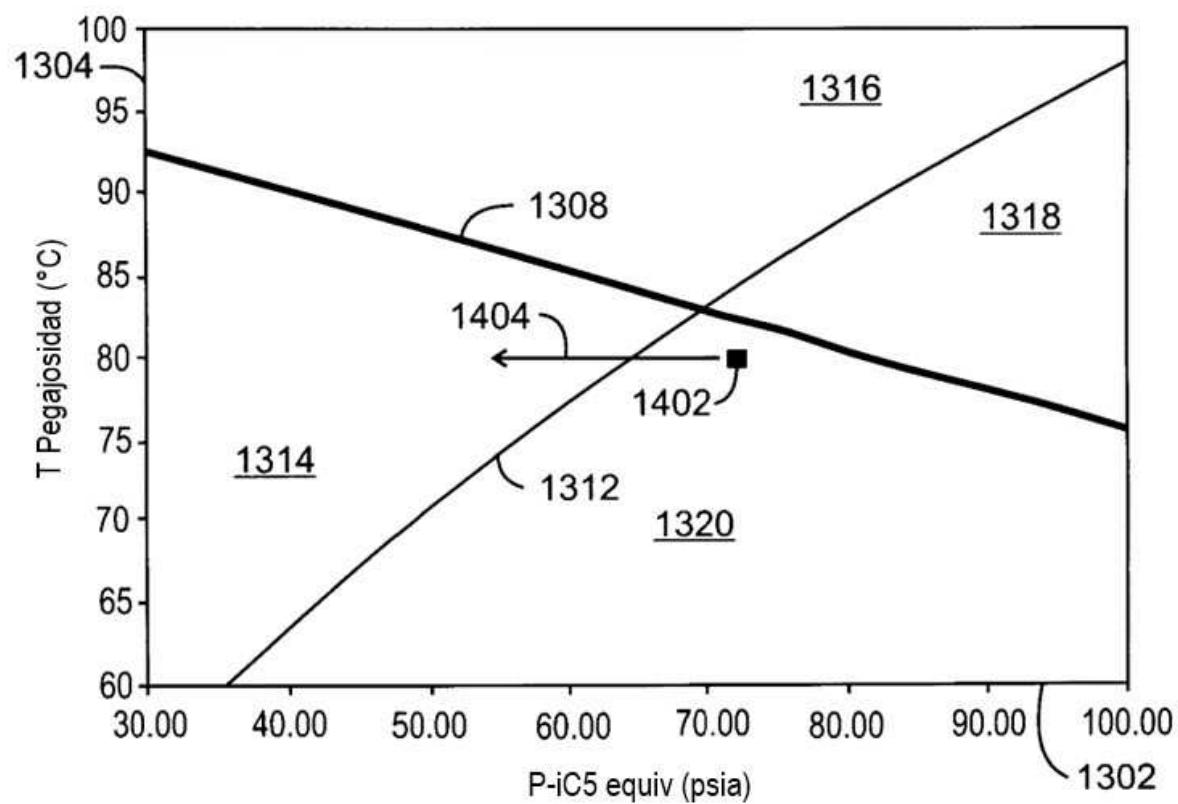
Figura 12



1300

Figura 13

ES 2 914 610 T3



1400

Figura 14

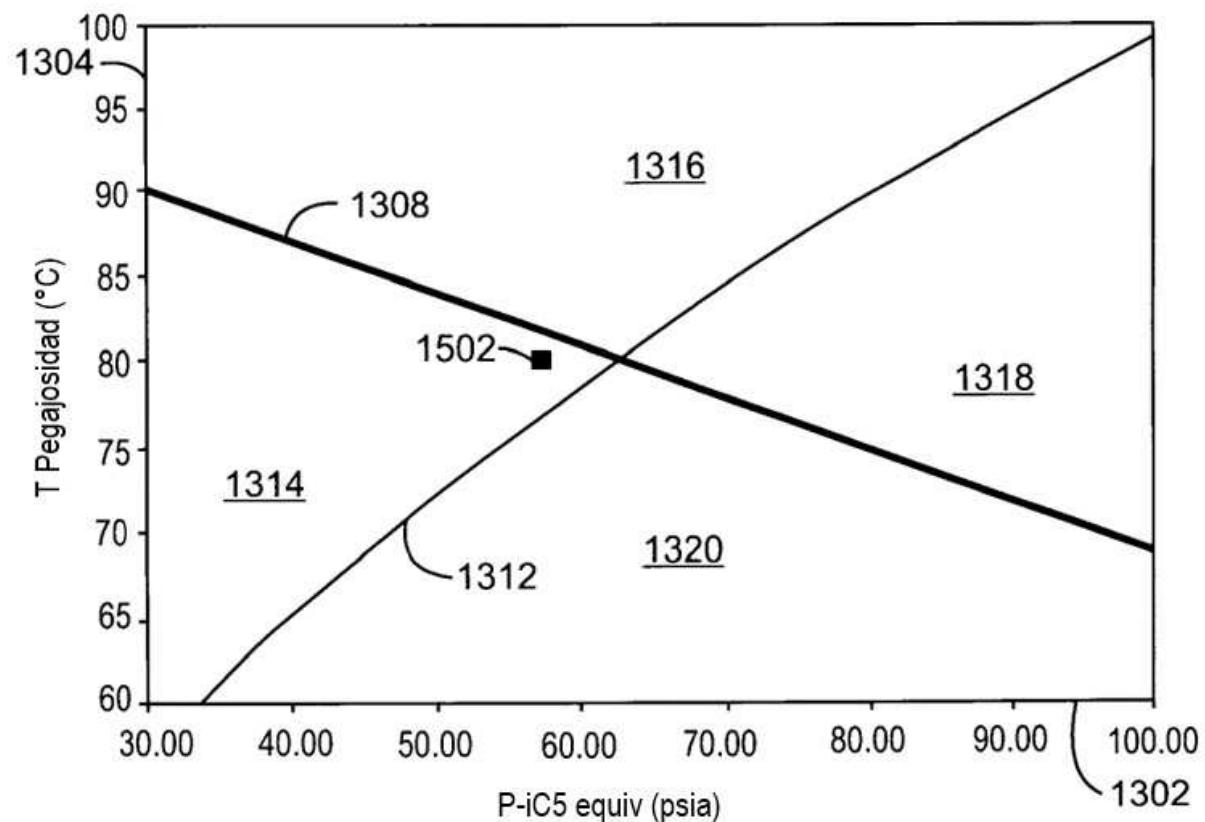


Figura 15

ES 2 914 610 T3

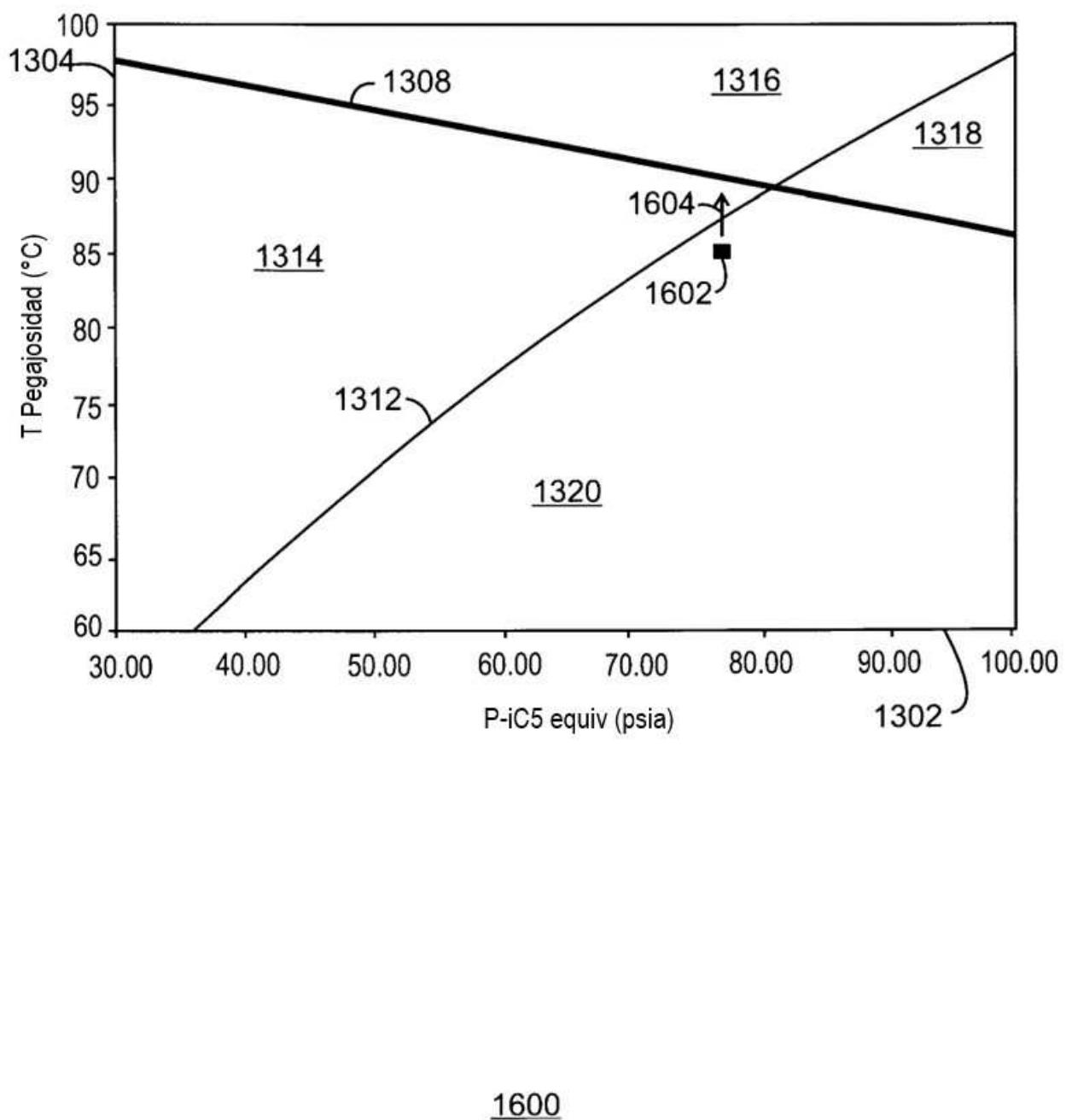
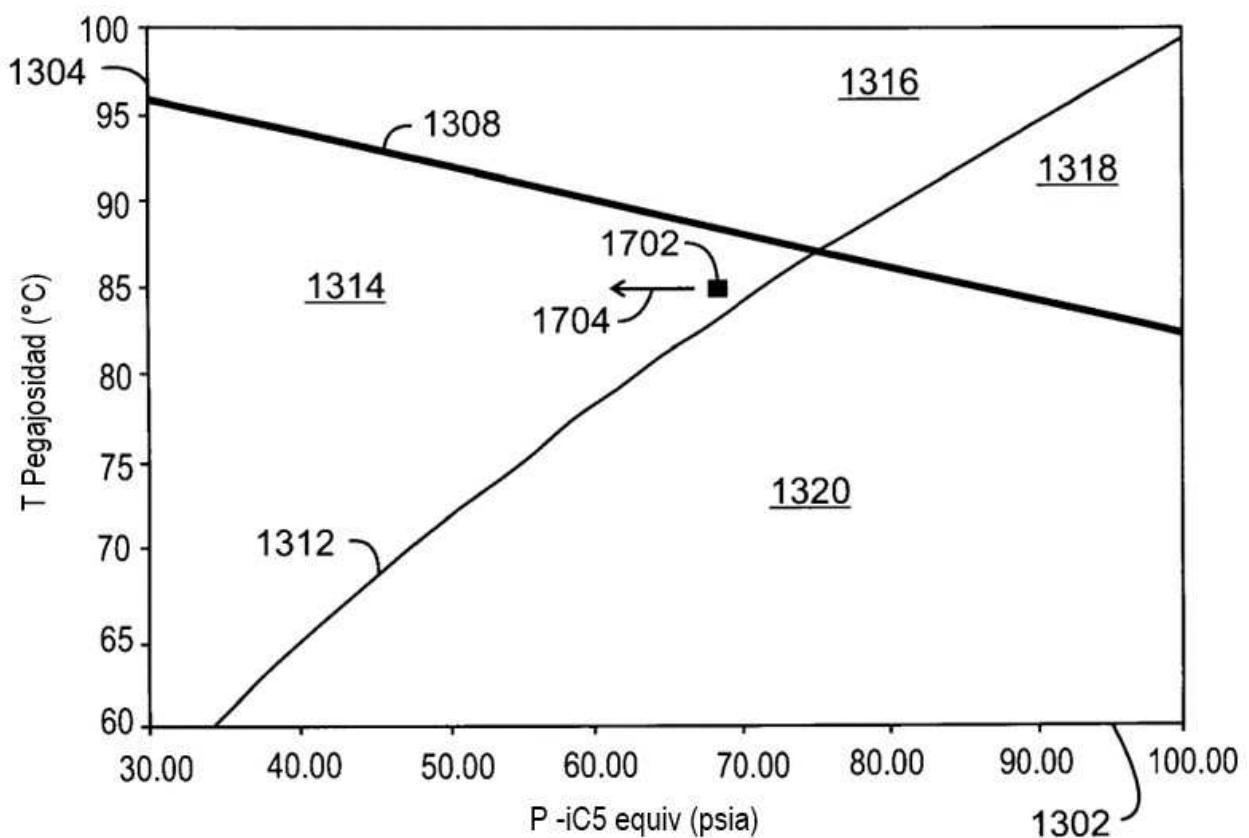


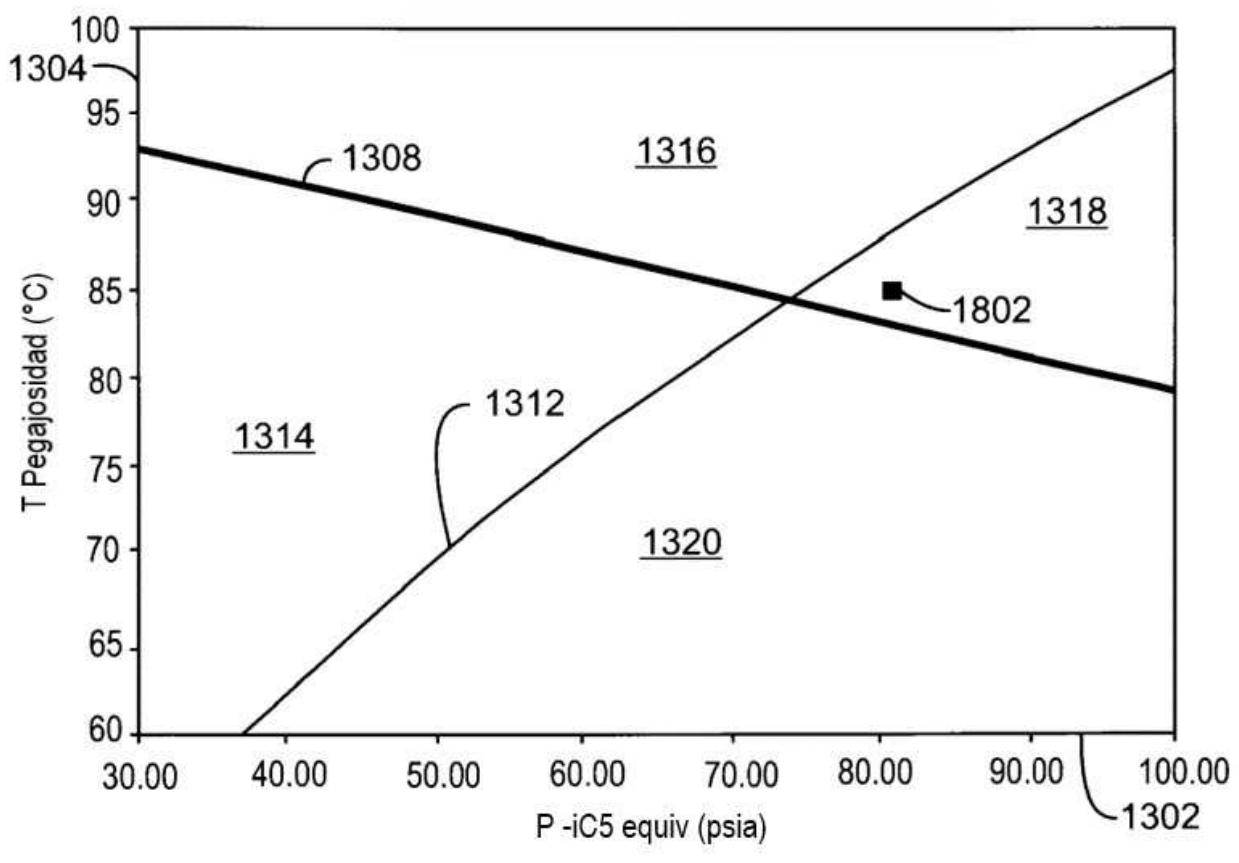
Figura 16



1700

Figura 17

ES 2 914 610 T3



1800

Figura 18

ES 2 914 610 T3

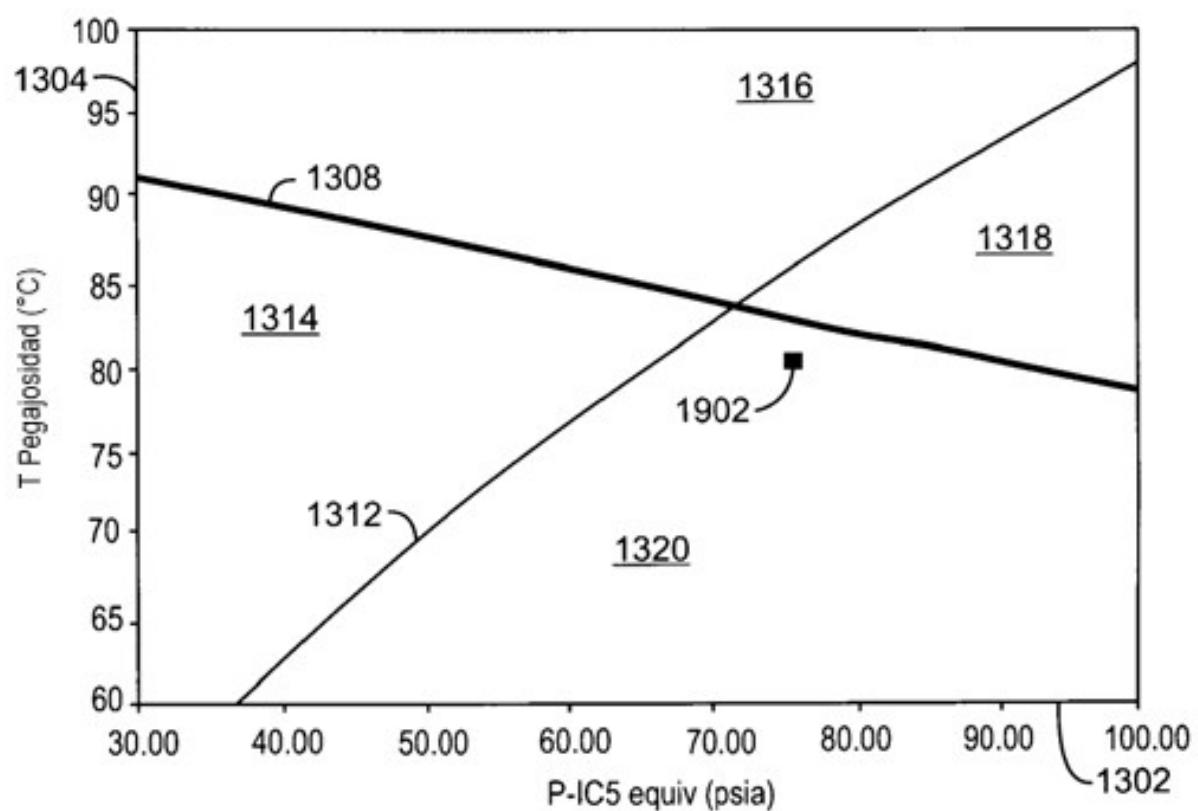


Figura 19