

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 392 275**

51 Int. Cl.:

C08F 10/00 (2006.01)

C08F 2/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07862959 .9**

96 Fecha de presentación: **12.12.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2091895**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **26.08.2009**

54 Título: **Método para reducir y/o prevenir la producción de producto polímero de densidad excesivamente baja durante las transiciones de polimerización**

30 Prioridad:

18.12.2006 US 875444 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:

07.12.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:

07.12.2012

73 Titular/es:

**UNIVATION TECHNOLOGIES, LLC (100.0%)
5555 SAN FELIPE, SUITE 1950
HOUSTON TX 77056-2746, US**

72 Inventor/es:

**SAVATSKY, BRUCE J. y
ZILKER, DANIEL P. JR.**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 392 275 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

Método para reducir y/o prevenir la producción de producto polímero de densidad excesivamente baja durante las transiciones de polimerización

CAMPO DE LA INVENCION

- 5 La invención se refiere a métodos para controlar las reacciones de polimerización (v.g., reacciones de polimerización de olefinas en reactores de lecho fluidizado en fase gaseosa) para implementar transiciones desde una reacción inicial (en la cual se obtiene un producto polímero para cumplir un primer serie de especificaciones) a una reacción diana (en la cual se obtiene un producto polímero para cumplir una segunda serie de especificaciones). Más particularmente, la invención se refiere a métodos para reducir la cantidad de producto y/o prevenir la producción de
- 10 polímero (que tiene densidad excesivamente baja) que se produce mientras se implementa una transición de este tipo.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

- Con referencia a dos monómeros (v.g. de un conjunto de al menos dos monómeros que se polimerizan para producir un copolímero), el término "comonómero" se utiliza en esta memoria para designar el monómero que reduce la
- 15 densidad del copolímero si su cantidad relativa en el copolímero aumenta. Inversamente, con referencia a los dos mismos monómeros, se utiliza el término "monómero" (en lugar de "comonómero") para designar aquél de estos monómeros que aumenta la densidad del copolímero si su cantidad relativa en el copolímero aumenta. Por ejemplo, cuando se polimerizan hexeno y etileno (típicamente en presencia de un sistema catalítico) para producir polietileno, se hace referencia en esta memoria al etileno como el "monómero" y se hace referencia en esta memoria al hexeno como el "comonómero" (dado que el aumento de la cantidad relativa de hexeno en el polietileno reduce la densidad del polietileno).
- 20

A lo largo de esta descripción, la expresión polietileno designa un polímero de etileno y opcionalmente una o más C₃-C₁₀ alfa-olefinas (siendo dichas alfa-olefinas comonómeros) y la expresión poliolefina denota un polímero de una o más C₂-C₁₀ alfa-olefinas, preferiblemente alfa-olefinas.

- 25 A lo largo de esta descripción, la expresión "producto de baja calidad" (v.g., resina de polímero de "baja calidad") supone que el producto se obtiene en un reactor con la invención de que cumpla una serie de especificaciones (una serie de una o más especificaciones para una o más propiedades del producto) y denota que el producto tiene al menos una propiedad que no cumple al menos una especificación en la serie de especificaciones. Por ejemplo, si la serie de especificaciones requiere que el producto tenga una propiedad de flujo de resina (v.g. índice de fusión)
- 30 dentro de un primer intervalo especificado y una densidad dentro de un intervalo de densidad especificado, el producto es un producto de baja calidad si su propiedad de flujo de resina está fuera del primer intervalo y/o su densidad está fuera del intervalo de densidad.

- Un producto (v.g., un producto de baja calidad) que tiene una densidad "excesivamente baja" en esta invención denota un producto de reacción que tiene densidad inferior al extremo bajo de un intervalo de densidad especificado
- 35 por una serie de especificaciones. Con referencia a una reacción de polimerización inicial diseñada para fabricar un producto con propiedades que cumplen una serie de especificaciones inicial (con inclusión de un intervalo de densidad inicial para el producto) y una reacción de polimerización diana diseñada para fabricar un producto con propiedades que cumplan una serie de especificaciones diana (con inclusión de un intervalo de densidades diana para el producto), la expresión de que un producto tiene "densidad excesivamente baja" en esta memoria denota
- 40 que el producto tiene una densidad inferior tanto al intervalo de densidad inicial como al intervalo de densidad diana.

- Con referencia a un producto que se fabrica por una reacción continua, la expresión valor "instantáneo" de una propiedad del producto denota en esta memoria el valor de la propiedad de la cantidad del producto fabricada más recientemente. La cantidad fabricada más recientemente sufre típicamente mezcladura con cantidades del producto fabricadas previamente antes que una mezcla del producto fabricado recientemente y con anterioridad salga del reactor. En contraste, con referencia a un producto que se fabrica por una reacción continua, el valor "medio" (o la
- 45 "media del lecho") (para un tiempo "T") de una propiedad en esta memoria denota el valor de la propiedad del producto que sale del reactor en el tiempo T.

A lo largo de esta descripción, la abreviatura "MI" denota el índice de fusión y la abreviatura "FI" denota el índice de fluidez.

- 50 Un método utilizado comúnmente para producir polímeros es la polimerización en fase gaseosa. Un reactor de lecho fluidizado convencional en fase gaseosa, durante la operación para producir poliolefinas por polimerización, contiene un lecho fluidizado de fase densa que incluye, por ejemplo, una mezcla de gas de reacción, partículas de polímero (resina), catalizador, y co-catalizador. Típicamente, cualquiera de diversas variables de control del proceso puede controlarse para hacer que el producto de reacción presente características deseadas.
- 55 Por regla general, en un proceso de lecho fluidizado en fase gaseosa para producir polímeros a partir de monómeros, una corriente gaseosa que contiene uno o más monómeros se hace pasar continuamente a través de

un lecho fluidizado en condiciones de reacción en presencia de un catalizador. Esta corriente gaseosa se retira del lecho fluidizado y se recicla de nuevo al reactor. Simultáneamente, el producto polímero se retira del reactor y se añaden nuevas cantidades de monómero y/o comonómero para reemplazar el monómero polimerizado. La corriente de gas reciclada es calentada en el reactor por el calor de polimerización. Este calor se retira en otra parte del ciclo por un sistema de refrigeración externo al reactor.

La cantidad de polímero producida en un proceso de polimerización en lecho fluidizado está ligada directamente a la cantidad de calor que puede extraerse de la zona de reacción en el lecho fluidizado, dado que el calor exotérmico generado por la reacción es directamente proporcional a la tasa de producción de polímero. En la operación en estado estacionario del proceso de reacción, la tasa de calor eliminada del lecho fluidizado tiene que ser igual a la tasa de generación de calor, a fin de que la temperatura del lecho se mantenga sustancialmente constante. Convencionalmente, el calor se ha retirado del lecho fluidizado por refrigeración de la corriente de reciclo de gas en un cambiador de calor externo al reactor.

Es importante eliminar el calor generado por la reacción a fin de mantener la temperatura de la resina y la corriente gaseosa en el interior del reactor a una temperatura inferior al punto de fusión del polímero y/o la temperatura de desactivación del catalizador. La eliminación del calor es importante también para prevenir una adherencia excesiva de las partículas del polímero que, si se deja sin controlar, puede dar como resultado una aglomeración de las partículas adherentes, lo cual podría conducir a su vez a la formación de trozos gruesos u hojas de polímero que no podrían retirarse como producto (v.g. hojas que causen estratificación en el domo o la pared) y puedan causar pérdida de fluidización. Tales trozos gruesos u estratificaciones de resina pueden caer sobre la placa de distribución del reactor causando una fluidización empeorada, y forzando en muchos casos una parada del reactor (un suceso de "discontinuidad"). La prevención de la adherencia de la resina se ha realizado por control de la temperatura del lecho fluido a una temperatura inferior a la temperatura de fusión o sinterización de las partículas de polímero. Por encima de esta temperatura de fusión o sinterización, la evidencia empírica sugiere que dicha fusión o sinterización conduce a aglomeración o adherencia de la resina, la cual puede, a su vez, si se deja sin controlar, conducir a la formación de trozos gruesos u estratificaciones de resina y fluidización empeorada.

Es sabido que la producción de resina de polímero que tenga densidad excesivamente baja durante las reacciones de polimerización para producción de resina en reactores de lecho fluidizado en fase gaseosa es típicamente indeseable debido a que una resina de este tipo puede ser o llegar a ser adherente a las temperaturas normales de la reacción, y que dicha adherencia de la resina durante la reacción puede causar un suceso de discontinuidad del reactor (v.g. debido a la estratificación o formación de trozos gruesos como se ha mencionado arriba).

Un cambio de la producción de un grado de polímero a otro requiere típicamente un periodo de transición para que un reactor de polimerización cambie a una nueva serie de especificaciones de resina y condiciones de proceso correspondientes tales como temperatura de reacción, sustancias reaccionantes y ratios de concentración de sustancias reaccionantes. Durante una transición desde una reacción de polimerización inicial destinada a fabricar un producto inicial de resina que cumpla una primera serie de especificaciones a una reacción de polimerización diana destinada a producir un producto de resina diana que cumpla una segunda serie de especificaciones, puede producirse un polímero de baja calidad cuya densidad (u otra propiedad) no cumpla ninguna de las series de especificaciones primera o segunda. Por ejemplo, durante una transición de este tipo puede producirse un polímero de baja calidad que tenga una densidad excesivamente baja (como se define en esta memoria). A no ser que la transición se implemente adecuadamente, dicho producto de baja calidad puede llegar a ser adherente en las condiciones (que incluyen temperatura) presentes durante la transición, y puede resultar aglomeración o estratificación (en la pared del reactor o en el domo) así como problemas de descarga del producto. Por supuesto, tanto la reacción inicial como la reacción diana deben considerarse típicamente con la finalidad de producir resina que no llegue a ser adherente en condiciones de reacción en estado estacionario.

En el caso típico de que una transición de la reacción de polimerización implique el cambio de al menos una de: temperatura de reacción, concentración de monómero (v.g., presión parcial de etileno, en el caso de la polimerización de etileno) en el reactor, concentración de isopentano u otro agente de condensación inducida en el reactor, concentración de un agente de continuidad en el reactor, y concentración de hidrógeno en el reactor, o cualquier combinación de tales parámetros de reacción, puede no ser posible predecir a priori la ratio de concentraciones gaseosa de comonómero a concentración gaseosa de monómero en el reactor (v.g., la ratio de presiones parciales de gases C_6 a C_2 cuando la reacción es una reacción de polimerización de etileno) o la ratio de tasas de alimentación de comonómero y monómero al reactor que podría ser requerida durante (o al final de) la transición a fin de prevenir y/o reducir la fabricación de un producto que tenga densidad excesivamente baja, a no ser que esté disponible una base de datos concerniente a cada producto y a cada conjunto de condiciones de proceso para la fabricación de cada producto.

Los cambios de temperatura del reactor o concentración de monómero durante tales transiciones causan típicamente que la solubilidad (en el polímero) de las sustancias reaccionantes y los materiales inertes o agentes condensantes inducida (v.g., isopentano) en el reactor y la reactividades de las sustancias reaccionantes varíen. Debido a tales cambios en termodinámica y cinética, típicamente no es posible conocer el valor preciso en el cual debería mantenerse la concentración de comonómero en el reactor o la tasa de alimentación de comonómero que fluye al reactor, sea durante o al final de la transición. Así pues, el control convencional de este tipo de transición

incluye típicamente los pasos de seleccionar la ratio de concentraciones de comonomero a concentración de monómero en el reactor (v.g., ratio de concentraciones C_6/C_2) o la ratio de alimentaciones de comonomero a monómero (v.g., ratio de alimentaciones C_6/C_2) y mantener la ratio seleccionada en un valor constante (es decir, el valor al comienzo de la transición) mientras se implementan los cambios de proceso requeridos para llevar el polímero producido a cumplimiento con la serie de especificaciones diana (post-transición). Si se selecciona la ratio correcta, la transición puede proceder como se desea sin un suceso de discontinuidad. Sin embargo, en muchos casos no se conoce la ratio correcta, y como resultado la transición controlada convencionalmente produce un polímero de densidad excesivamente baja, lo cual causa a menudo diversos problemas asociados e incluso la parada indeseable del reactor (v.g. debida a la estratificación causada por la adherencia de la resina). En contraste con este tipo de control convencional, existe necesidad de evitar o reducir fiablemente la producción de polímero de densidad excesivamente baja durante las transiciones y evitar así los problemas asociados.

Referencias antecedentes incluyen la Patente U.S. No. 6.649.710, las Publicaciones de Solicitud de Patente U.S. Núms. 2005/267267, 2007/073010, WO 00/32651, WO 03/044061, y WO 2005/049663.

SUMARIO

Con referencia a la operación o control de un reactor de lecho fluidizado, la expresión "ratio de concentraciones" (o "ratio de concentraciones de comonomero a monómero") denota la ratio de concentraciones de comonomero gaseoso a concentración de monómero gaseoso en el reactor (v.g., ratio de presiones parciales gaseosas de comonomero y monómero en el reactor) y la expresión "ratio de alimentaciones" (o "ratio de alimentaciones de comonomero a monómero") denota la ratio de la tasa de alimentación de comonomero al reactor a la tasa de alimentación de monómero al reactor.

La invención se define como se expresa en la reivindicación 1.

En una clase de realizaciones, la invención es un método para controlar una transición desde una reacción de polimerización inicial a una reacción de polimerización diana en un reactor de lecho fluidizado de una manera que reduce significativamente la cantidad de producto de baja calidad que tiene densidad excesivamente baja que se produce durante la transición, por mantenimiento de valores seleccionados de una ratio de concentraciones (v.g. una ratio de concentraciones C_6/C_2) y una ratio de alimentaciones (v.g., una ratio de alimentaciones C_6/C_2) en un valor al menos sustancialmente constante durante al menos parte de la transición. "Reducción significativa" de la cantidad de producto fabricado denota una reducción significativa por debajo de la cantidad que se produciría si la ratio seleccionada no se mantuviera en un valor constante (o sustancialmente constante) y en lugar de ello se dejara que variase durante la transición.

La reacción de polimerización inicial consiste en fabricar un producto polímero con propiedades que cumplan un primer (o inicial) serie de especificaciones, y la reacción de polimerización diana consiste en fabricar un producto de resina polímera con propiedades que cumplen una serie de especificaciones segunda (o diana) con inclusión de un intervalo de densidades diana para el producto. En algunas realizaciones, el método incluye los pasos de: (a) durante la transición, mantener (preferiblemente, comenzando al principio de la transición) un primer valor de una ratio de concentraciones y una ratio de alimentaciones en un valor al menos sustancialmente constante (típicamente el valor de dicha primera ratio de concentraciones y dicha ratio de alimentaciones al comienzo de la transición) mientras que se implementan los cambios de proceso en un esfuerzo para llevar el polímero producido al cumplimiento con el segundo serie de especificaciones y monitorizar el otro valor de la ratio de concentraciones y la ratio de alimentaciones a fin de generar primeros datos sin controlar dicha otra de la ratio de concentraciones y la ratio de alimentaciones; y (b) durante la transición, determinar a partir de los primeros datos si es probable que se produzca un polímero que tiene una densidad excesivamente baja durante la transición, y después de determinar a partir de los primeros datos que es probable que se produzca un polímero que tenga densidad excesivamente baja durante la transición, mantener durante la porción restante de la transición dicha otra de la ratio de concentraciones y la ratio de alimentaciones en un valor que sea al menos sustancialmente constante (típicamente, en su valor correspondiente a la determinación de que es probable que se produzca el polímero que tenga densidad excesivamente baja) en tanto que se permite que la primera de la ratio de concentraciones y la ratio de alimentaciones varíe. En algunas realizaciones, la determinación en el paso (b) de que es probable que se produzca polímero que tenga densidad excesivamente baja durante la transición es una determinación de que dicha otra de la ratio de concentraciones y la ratio de alimentaciones ha aumentado hasta un valor umbral predeterminado.

En una clase de realizaciones, tanto la reacción de polimerización inicial como la reacción de polimerización diana producen polietileno en un reactor de lecho fluidizado, la ratio de alimentaciones de comonomero a monómero es la ratio de la tasa de alimentación de hexeno o buteno (un comonomero) al reactor a la tasa de alimentación de etileno (un monómero) al reactor, y la ratio de concentraciones de comonomero a monómero es la ratio de concentraciones de hexeno o buteno gaseoso a concentración de etileno gaseoso en el reactor. Hasta la presente invención, no se conocía el modo de seleccionar entre el control de la ratio de concentraciones de comonomero a monómero y la ratio de alimentaciones de comonomero a monómero a fin de implementar tales transiciones, para prevenir la aparición de un suceso de discontinuidad o adherencia de la resina en el reactor durante tales transiciones.

En algunas realizaciones, el método de control de inventiva previene o reduce la fabricación de producto polímero que tenga densidad excesivamente baja durante la transición. La reducción o prevención de la producción de resina de polímero de densidad excesivamente baja hace la transición más segura y más robusta y reduce los apagones del reactor debidos a paradas.

- 5 Diversas realizaciones del método de inventiva pueden llevarse a cabo a fin de controlar una diversidad de transiciones diferentes (v.g., de presión parcial de etileno alta a baja, de presión parcial de etileno baja a alta, de temperatura del reactor baja a alta, o de temperatura del reactor alta a baja). Aunque se describen en esta memoria ejemplos específicos, la invención tal como se define en las reivindicaciones más amplias no debe considerarse limitada a estas realizaciones.
- 10 Realizaciones típicas de la invención son métodos para controlar las transiciones en las reacciones de polimerización en las cuales el monómero es etileno, el comonómero es hexeno y/o buteno, la reacción transcurre en presencia de un catalizador o sistema catalítico (v.g., un catalizador de metaloceno de hafnio o circonio, v.g., como se describe en las Patentes de Estados Unidos Núms. 6.242.545, 6.528.597, o la Publicación de Solicitud de Patente U.S. Núm. 2005/0282980 A1, y el producto polímero es polietileno.
- 15 Breve Descripción de los Dibujos

La Figura 1 es una vista simplificada en corte transversal de un sistema de reacción que incluye un reactor de lecho fluidizado (10) cuya operación puede controlarse y opcionalmente monitorizarse también de acuerdo con la invención.

- 20 La Figura 2 es un diagrama de bloques de algunos elementos del sistema de Fig. 1 y elementos adicionales para generación de señales de control (60) de acuerdo con una clase de realizaciones de la invención para uso en el control de la transición en una reacción de polimerización realizada por el sistema de Fig. 1.

- 25 La Figura 3 consiste en gráficas de parámetros medidos (en función del tiempo) de una reacción de polimerización de etileno en un reactor de lecho fluidizado. Los parámetros son temperatura del reactor triplicada (curva "T") marcada a lo largo del eje vertical a la derecha de Fig. 3, presión parcial de monómero (curva "A") en unidades de psi marcadas a lo largo del eje vertical a la derecha, ratio de alimentaciones de comonómero a monómero (curva "B") de unidades de mol/mol marcadas a lo largo del eje vertical a la izquierda, y ratio de concentraciones de comonómero a monómero (curva "C") en unidades de mol/mol, marcadas a lo largo del eje vertical a la izquierda.

- 30 La Figura 4 es una gráfica de densidad medida del polietileno producido durante la reacción de Fig. 3 (en gramos por centímetro cúbico marcados a lo largo del eje vertical a la izquierda) en función del tiempo, con las curvas A y T de Fig. 3 superpuestas sobre ella.

La Figura 5 es una gráfica de densidad medida del polietileno producido durante la reacción de Fig. 3 (en gramos por centímetro cúbico marcados a lo largo del eje vertical a la izquierda) en función del tiempo, con las curvas B y C de Fig. 3 superpuestas sobre ella.

Descripción Detallada

- 35 Un sistema de reactor cuya operación puede controlarse (y, opcionalmente, monitorizarse también) puede describirse con referencia a la Figura 1. El sistema de la Figura 1 incluye un reactor de lecho fluidizado 10. El reactor 10 tiene un extremo de fondo 11, una sección expandida superior 19, una sección cilíndrica (recta) 14 entre el extremo de fondo 11, y una placa distribuidora 12 dentro de la sección 14. Un lecho fluidizado 15 de partículas granulares de polímero y catalizador está contenido en el interior de la sección recta 14. El lecho está fluidizado por el flujo continuo de gas de reciclo a través de la placa distribuidora 12. La tasa de flujo del gas de fluidización se regula de tal modo que proporcione al lecho fluidizado una mezcladura relativamente satisfactoria, como se ilustra en la figura.

- 40 El sistema del reactor de Fig. 1 tiene un subsistema 6 de alimentación de sustancias reaccionantes para realizar la adición controlada de monómero y de cada comonómero al reactor 10. El subsistema 6 permite el control independiente de la tasa de alimentación del monómero y de cada comonómero. El subsistema 7 de monitorización de la tasa de alimentaciones monitoriza la tasa de alimentaciones de monómero al reactor y la tasa de alimentación de cada comonómero al reactor. El sistema del reactor incluye un monitor para monitorizar los parámetros de reacción, que incluyen preferiblemente la composición del gas del reactor, v.g., las concentraciones (y presiones parciales) de todos los gases de monómero y comonómeros y agentes condensantes inducida (ICAs), así como otros componentes tales como, por ejemplo, aire, gases (tales como nitrógeno, hidrocarburos inertes) que están presentes en cantidades relevantes. La composición del gas del reactor puede medirse con un sistema cromatográfico de gases 40.

- 55 El sistema del reactor de Fig. 1 incluye también un alimentador de catalizador 9 para adición controlada de catalizador de polimerización a la zona de reacción del lecho fluidizado. Dentro de la zona de reacción (es decir el lecho fluidizado), las partículas de catalizador reaccionan con el monómero (v.g., etileno) y el comonómero gaseoso para producir partículas granulares de polímero. A medida que se producen nuevas partículas de polímero, otras

partículas de polímero se retiran del lecho fluidizado a través del sistema de descarga de producto 1. Después de pasar a través del sistema de descarga de producto, los gránulos de polímero se desgasifican (o "se purgan") con un flujo de gas inerte, tal como nitrógeno, para eliminar sustancialmente la totalidad de los materiales hidrocarbonados disueltos.

5 El sistema del reactor de la Figura 1 tiene un bucle de control de refrigeración que incluye una línea de gas de reciclo 31, un refrigerador del gas circulante 30 y un compresor 32, acoplado con el reactor 10 como se muestra. Durante la operación, el gas circulante refrigerado procedente del refrigerante 30 fluye a través de la entrada 34 al reactor 10 y se propaga luego en dirección ascendente a través del lecho y sale del reactor 10 por la salida 33.

10 La sección expandida 19, a la que se hace referencia a veces como zona de reducción de la tasa, está diseñada para minimizar la cantidad de partículas arrastradas que salen del lecho fluidizado. Cada diámetro de cada sección transversal horizontal de la sección expandida 19 es mayor que el diámetro de la sección recta 14. El diámetro incrementado causa una reducción en la velocidad del gas fluidizante, lo que permite que la mayor parte de las partículas arrastradas (partículas de catalizador y resina) se sedimenten en el lecho fluidizado, minimizando con ello las cantidades de partículas sólidas que son arrastradas a lo largo del lecho fluidizado (para un valor dado de
15 velocidad del gas de fluidización) por la línea de gas de reciclo 31.

Típicamente, uno o más sensores de temperatura 16 están localizados en el lecho fluidizado, y se utilizan con un sistema de control (no representado en Fig. 1, pero que puede incluir el procesador 50 de Fig. 2) y un bucle de refrigeración externo para controlar la temperatura del lecho fluidizado cerca del punto de ajuste del proceso. El gas del reactor relativamente caliente (cuya temperatura se ha incrementado durante su paso a través del reactor 10) se
20 retira por la salida 33 y es bombeado por el compresor 32 al refrigerante 30, en el cual se reduce la temperatura del gas (el fluido de refrigeración). El fluido relativamente frío (que puede contener líquido condensado) procedente del refrigerante 30 fluye a la entrada del reactor 34, a fin de enfriar el lecho fluidizado. Sensores de temperatura (no representados) cerca de la entrada y la salida del refrigerante 30 pueden proporcionar realimentación para que el sistema de control regule la magnitud en la cual el refrigerante 30 reduce la temperatura del fluido que entra en el
25 reactor.

El sistema de la Figura 1 incluye también sensores 8 de "temperatura de piel" (implementados típicamente como sensores de termopares que tienen diseño de respuesta rápido) montados en posiciones a lo largo de la sección recta 14 de la pared del reactor de tal modo que penetran en el lecho desde la pared del reactor en una pequeña magnitud (v.g., un octavo a un cuarto de pulgada (3,18 a 6,35 mm)). Los sensores 8 están configurados y
30 posicionados para detectar la temperatura de la resina cerca de la pared del reactor 10 durante la operación.

Los uno o más sensores de temperatura 16 en el lecho fluidizado pueden incluir al menos un sensor de temperatura de resistencia posicionado y configurado para detectar la temperatura del lecho durante la operación del reactor en un punto del interior del reactor 10 alejado de la pared del reactor. El sensor de temperatura de resistencia puede estar montado de tal forma que penetre en el lecho (v.g., 8 a 18 pulgadas (20 a 46 cm) lejos de la pared del reactor)
35 más profundamente que lo hacen los sensores 8.

Otros sensores y opcionalmente también otros aparatos se emplean para medir otros parámetros de reacción durante una reacción de polimerización en el interior del reactor 10. Tales otros parámetros de reacción incluyen típicamente propiedades del producto resina instantáneas y medias del lecho (v.g., índice de fusión y densidad del producto polímero de resina que es producido por el sistema de la Figura 1 durante una reacción de polimerización).
40 Por ejemplo, puede emplearse un subsistema 17 de determinación de la densidad del producto para medir la densidad (es decir, el valor instantáneo de la densidad) del producto de resina polímera que es producido por el sistema de la Figura 1. La densidad del producto polímero y otras propiedades del producto pueden determinarse de manera convencional por toma periódica de muestras de la resina a medida que la misma sale del reactor (v.g. una vez por hora), y realización de tests apropiados (v.g., utilizando equipo incluido en el subsistema 17) en un
45 laboratorio de control de calidad.

Es bien conocido el modo de controlar diversas variables de control del proceso a fin de controlar las diversas reacciones realizadas por el sistema de la Figura 1. Por ejemplo, es bien conocido el modo de controlar la composición de la fase gaseosa en el reactor 10, con inclusión de la concentración de agentes condensantes inducidos (ICAs) y el comonomero introducido en el reactor 10, la presión parcial de cada sustancia reaccionante
50 (v.g., etileno u otro monómero), el modo de controlar el tipo y las propiedades de cada catalizador introducido en el reactor 10, y el modo de utilizar los elementos 30 y 32 de la manera arriba descrita para controlar la temperatura.

A fin de controlar una reacción de polimerización durante una transición por control de las variables de control del proceso de tal modo que el producto (resina granular de polímero) tenga propiedades que cumplen una serie de especificaciones inicial al comienzo de la transición, el producto fabricado durante la transición deja de cumplir con el conjunto inicial de especificaciones en un primer momento, y el producto tiene propiedades que cumplen con una serie final de especificaciones al final de la transición, sujeto a la limitación de que una de la ratio de concentraciones de comonomero a monómero y una ratio de alimentaciones de comonomero a monómero se mantenga un valor al menos sustancialmente constante (aunque cuál de estas ratios deba mantenerse constante o sustancialmente constante se determina preferiblemente de acuerdo con la presente invención). En particular, está dentro de la
55

experiencia en la técnica el modo de programar el procesador 50 de Fig. 2 para generar señales de control a fin de controlar así una reacción de polimerización durante una transición sujeta a la limitación de que una de la ratio de concentraciones de comonomero a monómero y la ratio de alimentaciones de comonomero a monómero se mantenga en un valor al menos sustancialmente constante durante la transición. El procesador 50 puede ser un procesador separado, independiente, o puede ser integral por otros computadores de control del proceso que se utilizan convencionalmente para monitorizar y controlar el sistema del reactor.

En una clase de realizaciones, una transición entre una reacción inicial y una reacción diana realizada por un reactor de polimerización es controlada por las señales de control 60 generadas por el procesador programado 50 de la Figura 2. En algunas realizaciones de este tipo, el procesador 50 está programado para generar al menos una señal de control 60 (para la unidad de alimentación 6 y opcionalmente otros subsistemas de control del proceso) de acuerdo con la invención en respuesta a los datos de tasa de alimentación de comonomero y monómero (del subsistema 7) indicativos de tasas de alimentación de comonomero y monómero durante la transición, o datos (del cromatógrafo de gases de proceso 40) indicativos de la concentración (v.g., presión parcial) de comonomero gaseoso y concentración de monómero gaseoso en el reactor durante la transición. Esta señal de control causa (o indica a los operadores del reactor que los mismos deberían causar) que una de la ratio de concentraciones de comonomero a monómero y la ratio de alimentaciones de comonomero a monómero (que se habría mantenido en un valor al menos sustancialmente constante) se deje variar y la otra de la ratio de concentraciones de comonomero a monómero y la ratio de alimentaciones de comonomero a monómero comience a mantenerse en un valor al menos sustancialmente constante. En una segunda clase de realizaciones del método de control de inventiva, un operador del reactor determina (de acuerdo con la invención) cuál de una ratio de concentraciones de comonomero a monómero y una ratio de alimentaciones de comonomero a monómero debería mantenerse en un valor al menos sustancialmente constante durante la transición, y el procesador 50 genera señales de control 60 de manera convencional para controlar la reacción durante la transición sujeta a la limitación de que ésta de la ratio de concentraciones de comonomero a monómero y la ratio de alimentaciones de comonomero a monómero se mantenga al menos sustancialmente constante.

En una realización, el procesador 50 está programado típicamente para generar de modo convencional algunas señales de control 60 (para controlar la reacción durante la transición) en respuesta a la señal de salida del subsistema 7 y el cromatógrafo de gases de proceso 40 y otros métodos indicativos de parámetros de reacción determinados por monitorización de la reacción durante la transición (v.g. datos de temperatura determinados por la señal de salida de los sensores de temperatura 8 y 16, y datos indicativos de la densidad y el MI de la resina y otras propiedades de la resina). La transición se controla en respuesta a las señales de control 60 generadas por el procesador 50 y típicamente también en respuesta a las acciones tomadas afirmativamente por los operadores del reactor.

Para implementar algunas realizaciones del método de inventiva, el procesador 50 recibe (o genera en respuesta a datos procedentes del cromatógrafo 40) datos indicativos de la ratio de concentraciones de comonomero a monómero, y recibe (o genera en respuesta a datos procedentes del subsistema 7) datos indicativos de la ratio de alimentaciones de comonomero a monómero, y genera al menos una señal de control 60 para uso a fin de causar una ratio apropiada de concentraciones de comonomero a monómero y la ratio apropiada de alimentación de comonomero a monómero de modo que se mantengan en un valor al menos sustancialmente constante en momentos apropiados durante la transición (v.g., durante toda la transición en caso apropiado).

Se describirán varias realizaciones de la invención con mayor detalle haciendo referencia a las Figuras 3-5. Las Figuras 3-5 representan datos generados por monitorización de una reacción de polimerización de polietileno en un reactor de lecho fluidizado en fase gaseosa durante dos transiciones de la reacción. En cada una de las Figs. 3-5, el tiempo (en unidades de horas) se indica a lo largo del eje horizontal, una primera transición comienza aproximadamente en el tiempo $T = 55$ horas, y la segunda transición comienza aproximadamente en el tiempo $T = 113$ horas.

En la Figura 3, la curva "T" es una gráfica de temperatura triplicada del reactor (3 veces la temperatura del reactor) en unidades de grados C en función del tiempo, indicándose los valores de temperatura triplicada a lo largo del eje vertical a la derecha de Fig. 3, la curva "A" es una gráfica de presión parcial de monómero (etileno) (en unidades de psi, marcadas a lo largo del eje vertical a la derecha) en función del tiempo, la curva "B" es la ratio de alimentaciones de comonomero (hexeno) a monómero (etileno) ("ratio de alimentaciones C_6/C_2 ", en unidades de mol/mol marcadas a lo largo del eje vertical a la izquierda) en función del tiempo, y la curva "C" es la ratio de concentraciones de comonomero (hexeno) a monómero (etileno) ("ratio de concentraciones C_6/C_2 ", en unidades de mol/mol, indicadas a lo largo del eje vertical a la izquierda) en función del tiempo. En cada una de las Figuras 4 y 5, las medidas de densidad del polietileno producido (en gramos por centímetro cúbico tal como se indican a lo largo del eje vertical a la izquierda) se representan gráficamente en función del tiempo. En Fig. 4, las curvas A y T se superponen sobre estas medidas, y en Fig. 5 las curvas B y C se superponen sobre estas medidas.

Durante la generación de los datos representados gráficamente en Figs. 3-5, el reactor no estaba provisto de un sistema de recuperación de la ventilación para el reciclo de los monómeros sin reaccionar y los agentes condensantes de retorno al reactor. Dado que no se utilizó recuperación de la ventilación, las relaciones entre las ratios de concentración de las sustancias reaccionantes y las ratios de alimentación se compensan debido a las

pérdidas de ventilación. En un proceso de fabricación en gran escala, moderno y eficaz en costes, es típico utilizar un sistema de recuperación de la ventilación que recoge y recicla al reactor los monómeros sin reaccionar y los agentes condensantes de retorno. Será fácilmente evidente para los expertos en la técnica a partir de la presente exposición el modo de modificar la metodología descrita en esta memoria con referencia a un reactor no provisto de recuperación de la ventilación, a fin de controlar las transiciones en reactores que tengan sistemas de recuperación de la ventilación.

La reacción de polimerización que tiene lugar durante la generación de los datos representados gráficamente en las Figs. 3-5 transcurría (y otras reacciones de polimerización controladas de acuerdo con realizaciones típicas de la invención pueden transcurrir) en presencia de un sistema catalizador de metaloceno de hafnio o circonio (del tipo descrito, por ejemplo, en la Patente US 6.528.597, y la Publicación de la Solicitud de Patente US 2005/0282980 A1). Otras reacciones de polimerización controladas de acuerdo con realizaciones típicas de la invención pueden proceder en presencia de otros catalizadores o sistemas catalíticos (v.g., otros sistemas catalizados por metalocenos).

Con referencia a Figs. 3-5, el reactor de polimerización inicial (antes de $T = 55$) fabricó un producto de polietileno que tenía un índice de fusión (MI) de 0,6 y una densidad de 0,918 g/cc a 220 psi (1517 kPa) de presión parcial de etileno y 76°C de temperatura del reactor, donde la ratio de concentraciones C_6/C_2 es 0,016 mol/mol y la ratio de alimentaciones C_6/C_2 es 0,02 mol/mol. En el tiempo $T = 55$, la presión parcial de etileno (indicada por la curva "A") se redujo desde 220 a 170 psi (1172 kPa) y la temperatura del reactor (indicada por la curva "T") se redujo de 76 a 74°C, con la intención de continuar produciendo polietileno que tuviera una densidad de 0,918 g/cc (es decir que produjera polietileno de acuerdo con una serie de especificaciones diana que incluía una densidad diana de 0,918 g/cc). Durante la transición que comenzó a $T = 55$, la ratio de concentraciones C_6/C_2 se mantuvo sustancialmente constante (a 0,016 mol/mol) para controlar la transición mientras que la ratio de alimentaciones C_6/C_2 se dejó variar. La curva C de Fig. 3 indica que inicialmente la ratio de concentraciones C_6/C_2 disminuía ligeramente y volvió luego al punto de ajuste 0,016 mol/mol (debido a efectos dinámicos de solubilidad y reactividad). Sin embargo, la ratio de alimentaciones C_6/C_2 aumentó espectacularmente hasta aproximadamente el tiempo $T = 75$ a medida que se intentaba mantener la concentración del reactor.

Las Figs. 4 y 5 muestran que desde el tiempo $T = 55$ hasta el tiempo $T = 76$, la densidad del polímero disminuía muy rápidamente y llegado el tiempo $T = 76$ la densidad había disminuido hasta aproximadamente 0,912 g/cc. Así pues, en el tiempo $T = 76$, la reacción producía instantáneamente un polímero que tenía una densidad excesivamente baja (muy inferior a la densidad diana de 0,918 g/cc). La producción de un polímero de este tipo con densidad excesivamente baja era probable que causase la parada del reactor debido a adherencia del polímero y dificultad con la descarga de producto del reactor. Afortunadamente, en este caso particular, el reactor no se paró, y (debido a que la monitorización de la densidad instantánea del producto indicaba la producción de un polímero de densidad excesivamente baja) la ratio de concentraciones C_6/C_2 se redujo hasta un punto de ajuste de 0,014 mol/mol (aproximadamente para $T = 76$). Este cambio del punto de ajuste de la ratio de concentraciones C_6/C_2 hizo que la tasa de alimentaciones C_6/C_2 disminuyera, y ambos cambios citados hicieron que la densidad del polímero aumentara de nuevo hacia la densidad mayor (diana) de 0,918 g/cc.

A priori no se sabía que la ratio de concentraciones C_6/C_2 debiera ser 0,014 mol/mol durante la transición que comenzaba en el tiempo $T = 55$. En caso de haberlo sabido, la transición podría haberse controlado manteniendo la ratio de concentraciones C_6/C_2 en 0,014 durante la transición (comenzando al principio de la transición). Esto podría haber evitado las desviaciones a densidad baja.

Después del cambio para $T = 76$ a una ratio inferior de concentraciones C_6/C_2 de 0,014, la ratio de alimentaciones C_6/C_2 se estabilizó en 0,0213 mol/mol aproximadamente para el tiempo $T = 100$. Esta ratio de alimentaciones C_6/C_2 era mayor que el valor original en estado estacionario de 0,02 antes del comienzo de la transición. En suma, se determinó que la transición (comenzando a $T = 55$) a concentración inferior de monómero (presión parcial de C_2) y temperatura inferior del reactor requería realizar el proceso a una tasa de concentraciones C_6/C_2 más baja y una ratio de alimentaciones C_6/C_2 más alta a fin de alcanzar las propiedades del producto diana, pero esto no se sabía a priori. En lugar de conocer qué ratio de concentraciones o ratio de alimentaciones C_6/C_2 utilizar para la transición que comenzaba a $T = 55$, las dos opciones de control eran o bien mantener constante la ratio de concentraciones C_6/C_2 o la ratio de alimentaciones C_6/C_2 (a priori se sabía que ambas ratios no podrían mantenerse constantes). Debido a la elección aleatoria de mantener sustancialmente fija la ratio de concentraciones C_6/C_2 durante la transición, se produjo un polímero que tenía una densidad excesivamente baja durante la transición. Esto causó a su vez una operación del reactor insegura y arriesgada.

Los inventores han reconocido que es preferible controlar la ratio de concentraciones de comonómero a monómero (en lugar de la ratio de alimentaciones de comonómero a monómero) durante ciertos tipos de transiciones en ciertos tipos de reacciones de polimerización (v.g. reacciones de polimerización para polietileno del tipo caracterizado por los datos representados gráficamente en las Figs. 3-5, realizadas en un reactor de lecho fluidizado en fase gaseosa que carecía de un sistema de recuperación de la ventilación en presencia de un catalizador de metaloceno de hafnio) y que es preferible controlar la ratio de alimentaciones de comonómero a monómero (en lugar de la ratio de concentraciones de comonómero a monómero) durante otros tipos de transiciones en estas reacciones. Específicamente, los inventores han reconocido que un método preferido para controlar una transición desde una

reacción de polimerización inicial (de uno de estos tipos) a una reacción de polimerización diana (de uno de estos tipos) incluye los pasos de: (a) determinar si la reacción de polimerización diana tiene una temperatura de reactor más alta y mayor concentración de monómero (v.g. presión parcial de etileno) que la reacción de polimerización inicial, y si la reacción de polimerización diana tiene una temperatura más baja del reactor y una menor concentración de monómero que la reacción de polimerización inicial; (b) después de determinar que la reacción de polimerización diana tiene una temperatura del reactor más alta y mayor concentración de monómero que la reacción de polimerización inicial, mantener la ratio de concentraciones de comonómero a monómero en un valor al menos sustancialmente constante durante la transición y dejar que la ratio de alimentaciones de comonómero a monómero varíe durante la transición; y (c) después de determinar que la reacción de polimerización diana tiene una temperatura de reactor más baja y menor concentración de monómero que la reacción de polimerización inicial, mantener la ratio de alimentaciones de comonómero a monómero en un valor al menos sustancialmente constante durante la transición y dejar que la ratio de concentraciones de comonómero a monómero varíe durante la transición.

Así pues, para controlar la transición (comenzando a $T = 55$) descrita con referencia a Fig. 3 de acuerdo con un método de este tipo, la ratio de alimentaciones C_6/C_2 se mantiene en un valor constante o sustancialmente constante (v.g., su valor para $T = 55$) durante la transición y la ratio de concentraciones C_6/C_2 se deja variar (y no se controla) durante la transición. La ratio de alimentaciones C_6/C_2 puede mantenerse en una secuencia de valores diferentes durante la transición en caso apropiado, manteniéndose constante su valor (o sustancialmente constante) durante cada paso de dicha secuencia, pero la ratio de concentraciones C_6/C_2 se deja variar (y no se controla) durante toda la transición. Si la transición (comenzando a $T = 55$) se hubiera controlado como se describe en este párrafo, la densidad del polímero producido durante la transición habría sido mayor que la densidad diana (no inferior a la densidad diana como en Figs. 4 y 5) y por tanto la transición se habría implementado de una manera más segura evitando la producción de polímero de densidad excesivamente baja.

Los métodos descritos en los dos párrafos anteriores están basados en el reconocimiento por los inventores de que para una amplia clase de transiciones desde una reacción de polimerización inicial a una reacción de polimerización diana que tenga mayor temperatura de reactor y mayor concentración de monómero que la reacción de polimerización inicial, el mantenimiento (en un valor al menos sustancialmente constante) de la ratio de alimentaciones de comonómero a monómero permitiendo al mismo tiempo que la ratio de concentraciones de comonómero a monómero varíe es ineficaz para impedir la obtención de un producto que tenga densidad excesivamente baja durante la transición (y por consiguiente no puede evitarse fiablemente la aglomeración indeseable de polímero), y que para una amplia clase de transiciones desde una reacción de polimerización inicial a una reacción de polimerización diana que tenga menor temperatura de reactor y concentración más baja de monómero que la reacción de polimerización inicial, el mantenimiento (en un valor al menos sustancialmente constante) de la ratio de concentraciones de comonómero a monómero en tanto que se permite que la ratio de alimentaciones de comonómero a monómero varíe es ineficaz para evitar la producción de un producto que tenga una densidad excesivamente baja durante la transición (y por tanto no puede prevenirse fiablemente una aglomeración indeseable del polímero).

Con referencia de nuevo al ejemplo descrito anteriormente que se refiere a las Figs. 3-5, la ratio de alimentaciones C_6/C_2 al final de la transición era realmente mayor que al comienzo (a $T = 55$) de la transición. Cuando se controla una transición de acuerdo con la invención por mantenimiento de la ratio de alimentaciones C_6/C_2 en un valor al menos sustancialmente constante (durante toda la transición o durante cada uno de una secuencia de intervalos durante la transición), la densidad del polímero podría monitorizarse típicamente. Durante la transición (v.g., después de varias horas de transición), si los datos generados por monitorización de la densidad de polímero demostrasen que la densidad del polímero estaba aumentando por encima de la densidad diana, el operador (en respuesta a los datos que indicasen densidad creciente por encima de la densidad diana) podría aumentar ligeramente la ratio de alimentaciones C_6/C_2 en pequeños pasos hasta que la densidad del polímero se reduzca de nuevo a la densidad diana, controlando de este modo la transición a su final sin permitir la producción de cantidades importantes de polímero que tenga una densidad excesivamente baja.

Un ejemplo de control de la ratio de alimentaciones de comonómero a monómero de acuerdo con la invención consiste en controlar la segunda transición indicada en Figs. 3-5, es decir, la transición que comienza a $T = 113$ horas. En el tiempo $T = 113$ horas, la presión parcial de etileno (indicada por la curva "A") se redujo de 170 a 130 psi (1172 a 896 kPa) y la temperatura del reactor (indicada por la curva "T") se redujo desde 74 a 73°C, con intención de continuar produciendo polietileno que tuviera una densidad de 0,918 g/cc (es decir, producir polietileno de acuerdo con una serie de especificaciones diana que incluía una densidad diana de 0,918 g/cc). A priori no se sabía cuál debiera ser la ratio de concentraciones C_6/C_2 o la ratio de alimentaciones C_6/C_2 al final de esta segunda transición, pero se hizo la elección de mantener la ratio de alimentaciones C_6/C_2 en un valor sustancialmente igual a 0,021 mol/mol durante la segunda transición a partir de $T = 113$, y dado que la ratio de concentraciones C_6/C_2 (monitorizada durante la segunda transición de acuerdo con la invención) comenzó a disminuir (lo que se reconoció como indicativo de una densidad creciente del polímero), se decidió continuar controlando la ratio de alimentaciones C_6/C_2 durante la transición. Alcanzado el tiempo $T = 121$ durante la segunda transición, el operador determinó (a partir de datos de densidad monitorizada del polímero) que la densidad del polímero estaba aumentando por encima de la densidad diana. Aunque dicho aumento en la densidad del polímero evitaba deseablemente la producción de un polímero de densidad excesivamente baja, ello motivó la decisión del operador (también de acuerdo con la

invención) de mantener la ratio de alimentaciones C_6/C_2 en un valor incrementado (0,023 mol/mol) comenzando en el tiempo $T = 122$ para hacer que la densidad instantánea del polímero descendiera a la densidad diana. Debido a este control de la ratio de alimentaciones C_6/C_2 durante la segunda transición de acuerdo con la invención, fue posible asegurar que la densidad del polímero no cayera por debajo de la densidad diana durante la transición y permitir al operador ajustar la ratio de alimentaciones C_6/C_2 de manera controlada (al tiempo que permitía que la ratio de concentraciones C_6/C_2 variase de manera descontrolada) para alcanzar un final de la transición consiguiendo la producción de polímero que tenía la densidad diana.

De acuerdo con otras realizaciones de la invención, una transición en una reacción de polimerización (v.g., una reacción de polimerización de polietileno realizada en el reactor de Figs. 3-5 en presencia de un catalizador de metaloceno de hafnio) en la cual aumentan a la vez la temperatura del reactor y la presión parcial de monómero se controla manteniendo la ratio de concentraciones de comonomero a monómero (v.g., C_6/C_2) en un valor al menos sustancialmente constante (durante toda la transición o durante cada uno de una secuencia de intervalos durante la transición) y dejando que la ratio de alimentaciones de comonomero a monómero (v.g. C_6/C_2) varíe (sin controlar la ratio de alimentaciones). Esto asegura que la densidad instantánea del polímero producido durante la reacción no sea menor que la densidad diana y reduzca así el riesgo de parada del reactor (y otros problemas) asociada con la producción de un polímero de densidad excesivamente baja. Si la densidad del polímero producido se monitorizara a medida que transcurriera la transición, podrían darse entonces pequeños pasos en la ratio de concentraciones de comonomero a monómero (dejando al mismo tiempo que la ratio de alimentaciones de comonomero a monómero variara) para causar de manera segura que la densidad del producto se desplazara en cumplimiento del valor (o la gama de valores) especificado(s) por la serie de especificaciones diana.

Durante la transición deficientemente controlada (no controlada de acuerdo con la presente invención) que comenzó a $T = 55$ de Fig. 3, la ratio de alimentaciones no controlada desarrolló rápidamente una desviación (aparente por la curva B de Fig. 3) consistente con la producción de un polímero de densidad excesivamente baja. Los inventores han reconocido que cuando se mantiene una de la ratio de concentraciones y la ratio de alimentaciones de comonomero a monómero en un valor constante o sustancialmente constante (durante toda una transición o durante cada uno de una secuencia de intervalos durante la transición) y dejando que la otra de la ratio de concentraciones y la ratio de alimentaciones de comonomero a monómero varíe, la ratio no controlada se monitoriza preferiblemente durante la transición para determinar si la misma (v.g., su magnitud o la magnitud de su primera derivada con el tiempo) es indicativa de la formación de un polímero de densidad excesivamente baja, y los resultados de esta monitorización deberían utilizarse para determinar si la ratio apropiada de concentraciones y la ratio de alimentaciones de comonomero a monómero está siendo controlada durante la transición.

Así pues, en una clase de realizaciones, el método de inventiva para controlar una transición desde una reacción de polimerización inicial (diseñada para fabricar un producto polímero con propiedades que cumplen un primer serie de especificaciones con inclusión de un intervalo de densidad inicial para el producto) a una reacción de polimerización diana (diseñada para producir un producto polímero con propiedades que cumplen un segundo serie de especificaciones con inclusión de un intervalo de densidad diana para el producto) incluye los pasos de: (a) durante la transición, mantener (preferiblemente comenzando al principio de la transición) una primera de una ratio de concentraciones y una ratio de alimentaciones en un valor al menos sustancialmente constante (típicamente, el valor de dicha primera de la ratio de concentraciones y la ratio de alimentaciones al comienzo de la transición) mientras se implementan cambios de proceso en un esfuerzo para llevar el polímero producido al cumplimiento de la segunda serie de especificaciones y monitorizar la otra de la ratio de concentraciones y la ratio de alimentaciones para generar datos de ratio variables sin controlar dicha otra de la ratio de concentraciones y la ratio de alimentaciones; y (b) durante la transición, determinar a partir de los datos de ratio variables si es probable que se produzca un polímero que tenga densidad excesivamente baja durante la transición, y una vez determinado a partir de los datos de ratio variables que es probable que se produzca un polímero de densidad excesivamente baja durante la transición, mantener durante la porción restante de la transición dicha otra de la ratio de concentraciones y la ratio de alimentaciones en un valor que sea al menos sustancialmente constante (típicamente en su valor correspondiente a la determinación de que es probable que se produzca un polímero que tenga una densidad excesivamente baja) y dejar que varíe la primera de la ratio de concentraciones y la ratio de alimentaciones. En realizaciones típicas de esta clase, la determinación en el paso (b) de que es probable que se produzca polímero que tenga densidad excesivamente baja durante la transición es una determinación de que la actualmente no controlada de la ratio de concentraciones y la ratio de alimentaciones ha aumentado hasta un valor umbral predeterminado. Pueden realizarse algoritmos por una lógica de control para controlar el reactor (durante el paso (b)) y/o pueden utilizarse limitaciones y/o alarmas de la ratio de flujo de comonomero a monómero (durante el paso (b)) para señalar que la ratio incorrecta se mantenía inicialmente en un valor constante o sustancialmente constante durante el paso (a), y el control de esta ratio puede terminarse y comenzar el control de la otra ratio automáticamente (en el paso (b)) por el controlador del proceso (v.g., en respuesta a señales de control 60 generadas por el procesador 50 de Fig. 2). Alternativamente, las personas con experiencia ordinaria en la técnica podrían monitorizar la no controlada de la ratio de concentraciones y la ratio de alimentaciones de comonomero a monómero (y/u otras tendencias del proceso) durante la transición, y podría activarse manualmente un cambio para el control de la otra de la ratio de concentraciones y la ratio de alimentaciones en respuesta a los datos monitorizados (y/o a cada tendencia monitorizada del proceso).

Con referencia de nuevo a la transición controlada deficientemente que comenzó a $T = 55$ de Fig. 3, la desviación ascendente en la ratio de alimentaciones C_6/C_2 (como se indicaba por la curva "B") comenzó a producirse al comienzo de la transición debido a que el punto de ajuste final para la ratio de concentraciones C_6/C_2 era realmente menor que antes de la transición. Si este punto de ajuste final para la ratio de concentraciones C_6/C_2 se hubiera conocido a priori, entonces habría sido posible evitar la desviación de la ratio de alimentaciones de comonomero (por reducción del valor al que se mantuvo la ratio de concentraciones C_6/C_2). Sin embargo, el punto de ajuste final apropiado para la ratio de concentraciones C_6/C_2 no se conocía a priori y no fue determinado hasta después de la producción de una cantidad importante de producto de densidad excesivamente baja.

Haciendo referencia todavía a la transición deficientemente controlada que comenzó a $T = 55$ de Fig. 3, si la ratio de alimentaciones C_6/C_2 no controlada se hubiera monitorizado durante la transición y se hubiera determinado a partir de la ratio monitorizada (de acuerdo con la invención) poco después del comienzo de la transición que la desviación ascendente en la ratio de alimentaciones C_6/C_2 era indicativa de la producción probablemente inminente de un polímero que tuviera densidad excesivamente baja, podrían haberse generado señales de control 60 para activar (o el operador podría haber activado de otro modo) un cambio en el método de control de la transición (de acuerdo con la invención), de tal modo que durante la porción restante de la transición la ratio de alimentaciones C_6/C_2 podría haberse mantenido en un valor constante o sustancialmente constante (v.g., su valor en el momento de la determinación de que era probable que se produjera un polímero que tuviera densidad excesivamente baja) y la ratio de concentraciones C_6/C_2 podría haberse dejado variar sin ser controlada durante la porción restante de la transición. Dicho de otro modo, dada una elección incorrecta de la ratio a controlar al comienzo de la transición, si y cuando la monitorización de la ratio no controlada indicase una probable producción inminente de polímero que tuviera densidad excesivamente baja, la ratio no controlada al principio incorrectamente podría haber comenzado inmediata o prontamente a ser controlada y podría haber seguido controlándose durante la porción restante de la transición (si bien dejando variar la ratio controlada incorrectamente al principio durante la porción restante de la transición). Si la elección correcta de la ratio a controlar se hubiera hecho al comienzo de la transición, entonces la monitorización de la ratio no controlada podría indicar (típicamente, indicando que la ratio no controlada disminuía o se mantenía constante) que la transición estaba procediendo en condiciones seguras sin probabilidad de que se produjera o fuera a producirse un polímero que tuviera densidad excesivamente baja.

A continuación se describen ejemplos de reacciones a escala comercial (v.g., reacciones en escala comercial de polimerización en fase gaseosa y lecho fluidizado) que pueden ser controladas de acuerdo con la invención. Algunas de tales reacciones pueden ocurrir en un reactor que tenga la geometría del reactor 10 de Fig. 1; otras pueden ocurrir en otros reactores. En diferentes realizaciones de la invención, las transiciones en las reacciones de polimerización realizadas en cualquiera de una diversidad de reactores diferentes se controlan de acuerdo con la invención.

En algunas realizaciones, un reactor de lecho fluidizado continuo en fase gaseosa se controla de acuerdo con la invención mientras que opera para efectuar la polimerización como sigue. El lecho fluidizado está constituido por gránulos de polímero. Las corrientes gaseosas de alimentación del monómero primario e hidrógeno junto con un comonomero líquido o gaseoso se mezclan unas con otras en una configuración de mezcladura en T y se introducen por debajo del lecho del reactor en la línea de gas de reciclo. Por ejemplo, el monómero primario es etileno y el comonomero es hexeno. Las tasas de flujo individuales de etileno, hidrógeno y comonomero se controlan para mantener dianas de composición fijadas. La concentración de etileno se controla para mantener una presión parcial de etileno constante. El hidrógeno se controla para mantener una ratio molar de hidrógeno de etileno constante. El hexeno se controla para mantener una ratio molar constante de hexeno a etileno. La concentración de todos los gases se mide por un cromatógrafo de gases en línea a fin de asegurar una composición relativamente constante en la corriente de gas de reciclo. Un catalizador sólido o líquido se inyecta directamente en el lecho fluidizado utilizando nitrógeno purificado como portador. Su tasa se ajusta para mantener una tasa de producción constante. El lecho de reacción de las partículas de polímero en crecimiento se mantiene en un estado fluidizado por el flujo continuo de la alimentación de complemento y el gas de reciclo a través de la zona de reacción. En algunas realizaciones, se utiliza una velocidad superficial del gas de 1-3 pies/s (30,5-91,4 cm/s) para conseguir esto, y el reactor se opera a una presión total de 300 psig (2068 kPa). Para mantener una temperatura constante en el reactor, la temperatura del gas de reciclo se ajusta continuamente hacia arriba o hacia abajo a fin de compensar cualesquiera cambios en la tasa de generación de calor debidos a la polimerización. El lecho fluidizado se mantiene en una altura constante por retirada de una porción del lecho a un régimen igual al régimen de formación de producto particulado. El producto se retira semicontinualmente por una serie de válvulas a una cámara de volumen fijo, que se ventila simultáneamente de nuevo al reactor. Esto permite una retirada muy eficiente del producto, reciclando al mismo tiempo nuevamente al reactor una gran parte de los gases sin reaccionar como retorno al reactor. Este producto se purga para eliminar los hidrocarburos arrastrados y se trata con una pequeña corriente de nitrógeno humidificado a fin de desactivar cualesquiera cantidades traza de catalizador residual.

En otras realizaciones, un reactor se controla de acuerdo con la invención mientras opera para realizar la polimerización utilizando cualquiera de una diversidad de procesos diferentes (v.g., procesos en solución, en lodo, o en fase gaseosa). Por ejemplo, el reactor puede ser un reactor de lecho fluidizado que opera para producir polímeros poliolefinicos por un proceso de polimerización en fase gaseosa. Este tipo de reactor y medios para la operación de un reactor de esta clase son bien conocidos. En la operación de tales reactores para realizar un

proceso de polimerización en fase gaseosa, el medio de polimerización puede agitarse mecánicamente o de modo fluidizado por el flujo continuo del monómero gaseoso y el diluyente.

En algunas realizaciones, un reactor de polimerización se controla de acuerdo con la invención. La reacción puede ser un proceso continuo en fase gaseosa (v.g., un proceso de lecho fluido). Un reactor de lecho fluidizado para realización de un proceso de este tipo comprende típicamente una zona de reacción y una denominada zona de reducción de la 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 a fin de retirar calor de la polimerización a través de la zona de reacción. Opcionalmente, algo de los gases recirculados puede enfriarse y comprimirse para formar líquidos que aumenten la capacidad de eliminación de calor de la corriente de gas circulante cuando se readmiten a la zona de reacción. A este método de operación se hace referencia como "modo condensado". Una tasa adecuada de flujo de gas puede ser determinada fácilmente por experimentación simple. El aporte de complemento de monómero gaseoso a la corriente de gas circulante se realiza a un régimen igual al régimen al que el producto polímero particulado y el monómero asociado al mismo se retiran del reactor y la composición del gas que pasa a través del reactor se ajusta para mantener una composición gaseosa en estado esencialmente estacionario en la zona de reacción. El gas que sale de la zona de reacción se hace pasar a la zona de reducción de velocidad en la que se eliminan las partículas arrastradas. Las partículas arrastradas más finas y el polvo pueden eliminarse en un ciclón y/o un filtro fino. El gas se hace pasar a través un cambiador de calor en el cual se retira el calor de polimerización, se comprime en un compresor y se devuelve luego a la zona de reacción.

La temperatura del reactor del proceso de lecho fluido puede variar desde 30°C o 40°C o 50°C a 90°C o 100°C o 110°C o 120°C o 150°C. En general, la temperatura del reactor se mantiene a la temperatura máxima que es factible teniendo en cuenta la temperatura de sinterización del producto polímero en el interior del reactor. La temperatura de polimerización, o temperatura de reacción tiene que ser típicamente inferior a la temperatura de fusión o "sinterización" del polímero que se forma. Así pues, el límite superior de temperatura en una realización es la temperatura de fusión de la poliolefina producida en el reactor.

En otras realizaciones, un reactor cuya operación se controla de acuerdo con la invención efectúa la polimerización por un proceso de polimerización en lodo. Un proceso de polimerización en lodo utiliza generalmente presiones comprendidas en el intervalo de 1 a 50 atmósferas e incluso mayores, y temperaturas comprendidas en el intervalo de 0°C a 120°C, y más particularmente de 30°C a 100°C. En una polimerización en lodo, una suspensión de polímero sólido particulado se forma en un medio diluyente de polimerización líquido al cual se añaden monómero y comonómeros y a menudo hidrógeno junto con catalizador. La suspensión con inclusión del diluyente se retira intermitente o continuamente del reactor en el que los componentes volátiles se separan del polímero y se reciclan, opcionalmente después de una destilación, al reactor. El diluyente líquido empleado en el medio de polimerización es típicamente un alcano que tiene de 3 a 7 átomos de carbono, un alcano ramificado en una realización. El medio empleado debería ser líquido en las condiciones de polimerización y relativamente inerte. Cuando se utiliza propano como medio, el proceso tiene que operarse por encima de la temperatura y presión críticas del diluyente de la reacción. En una realización, se emplea un medio de hexano, isopentano o isobutano.

En otras realizaciones, una reacción controlada de acuerdo con la invención es o incluye polimerización en forma de partículas, o un proceso de lodo en el cual la temperatura se mantiene por debajo de la temperatura a la que el polímero pasa a la solución. En otras realizaciones, una reacción controlada de acuerdo con la invención es un reactor de bucle o uno de una pluralidad de reactores agitados en serie, en paralelo, o combinaciones de los mismos. Ejemplos no limitantes de procesos de lodo incluyen procesos de bucle continuo o de tanque agitado.

Una reacción controlada de acuerdo con algunas realizaciones de la invención puede producir homopolímeros de olefinas, v.g. etileno, y/o copolímeros o terpolímeros olefínicos, 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 otra realización, etileno y un comonómero que comprende de 3 a 12 átomos de carbono en otra realización; y etileno y un comonómero que comprende de 4 a 10 átomos de carbono en otra realización adicional; y etileno y un comonómero que comprende de 4 a 8 átomos de carbono en otra realización adicional. Una realización controlada de acuerdo con la invención puede producir polietilenos. Tales polietilenos pueden ser homopolímeros de etileno e interpolímeros de etileno y al menos una α -olefina en la cual el contenido de etileno es al menos aproximadamente 50% en peso de los monómeros totales implicados. Olefinas ilustrativas que pueden utilizarse en realizaciones de la invención son etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 4-metilpent-1-eno, 1-deceno, 1-dodeceno y 1-hexadeceno. También son utilizables en esta invención polienos tales como 1,3-hexadieno, 1,4-hexadieno, ciclopentadieno, dicitlopentadieno, 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. Cuando las olefinas se forman in situ en el medio de polimerización, puede ocurrir la formación de poliolefinas que contengan ramificaciones de cadena larga.

En la producción de polietileno o polipropileno, pueden estar presentes comonómeros en el reactor de polimerización. Cuando está presente, el comonómero puede encontrarse a cualquier nivel con el monómero de etileno o propileno que consiga la incorporación del porcentaje en peso deseado del comonómero en la resina acabada.

A menudo se utiliza hidrógeno gaseoso en la polimerización de olefinas para controlar las propiedades finales de la poliolefina. Para algunos tipos de sistemas catalíticos, es sabido que las concentraciones (presiones parciales) crecientes de hidrógeno aumentan el flujo de fusión (MF) y/o el índice de fusión (MI) de la poliolefina generada. El MF o MI puede verse influenciado por tanto por la concentración de hidrógeno. La cantidad de hidrógeno en la polimerización puede expresarse como una ratio molar con relación al monómero total polimerizable, por ejemplo, etileno, o una mezcla de etileno y hexano o propeno. La cantidad de hidrógeno utilizada en algunos procesos de polimerización es una cantidad necesaria para alcanzar el MF o MI deseado de la resina poliolefínica final. En una realización, la ratio molar de hidrógeno a monómero total (H_2 :monómero) es mayor que 0,00001. La ratio molar es mayor que 0,0005 en otra realización, mayor que 0,001 en otra realización adicional, menor que 10 en otra realización adicional, menor que 5 en otra realización adicional, menor que 3 en otra realización adicional, y menor que 0,10 en otra realización adicional, en donde un intervalo deseable puede comprender cualquier combinación de cualquier límite superior de ratio molar con cualquier límite inferior de ratio molar descrito en esta memoria. Expresado de otro modo, la ratio de hidrógeno en el reactor en cualquier momento puede variar hasta 10 ppm en una realización, o hasta 100 ó 3000 ó 4000 ó 5000 ppm en otra realización, o entre 10 ppm y 5000 ppm en otra realización adicional, o entre 500 ppm y 2000 ppm en otra realización.

Un reactor controlado de acuerdo con algunas realizaciones de la invención puede ser un elemento de un reactor por etapas que emplee 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 peso molecular bajo.

Un reactor controlado de acuerdo con la invención puede implementar un proceso en fase de lodo o fase gaseosa en presencia de un sistema de catalizador de ligando voluminoso de tipo metaloceno y en ausencia de, o esencialmente exento de, cualesquiera agentes de barrido, tales como trietilaluminio, trimetilaluminio, triisobutilaluminio y tri-n-hexilaluminio y cloruro de dietil-aluminio y dibutil-cinc. Por "esencialmente exento", se entiende que estos compuestos no se añaden deliberadamente al reactor o a ningún componente del reactor y, en caso de estar presentes, se encuentran en el reactor en proporción menor que 1 ppm.

Un reactor controlado de acuerdo con la invención puede emplear uno o más catalizadores combinados con hasta 10% en peso de un componente metal-ácido graso, tal como, por ejemplo, un estearato de aluminio, basado en el peso del sistema catalítico (o sus componentes). Otros metales que pueden ser adecuados incluyen otros metales del Grupo 2 y los Grupos 5-13. En otras realizaciones, una solución del compuesto metal-ácido graso se alimenta al reactor. En otras realizaciones, el compuesto metal-ácido graso se mezcla con el catalizador y se alimenta al reactor por separado. Estos agentes pueden mezclarse con el catalizador o pueden alimentarse al reactor en una solución o un lodo con o sin el sistema catalítico o sus componentes.

En un reactor controlado de acuerdo con algunas realizaciones de la invención, pueden combinarse uno o más catalizadores soportados con activadores y pueden combinarse por volteo en tambor y/o cualquier otro medio adecuado, con hasta 2,5% en peso (referido al peso de la composición catalítica) de un agente antiestático, tal como una amina etoxilada o metoxilada, un ejemplo de las cuales es Kemamine AS-990 (ICI Specialties, Bloomington Delaware). Otras composiciones antiestáticas incluyen la familia de compuestos Octastat, más específicamente Octastat 2000, 3000 y 5000.

Pueden añadirse al reactor compuestos metal-ácido graso y agentes antiestáticos como lodos o soluciones sólidas como alimentaciones separadas. Una ventaja de este método de adición es que el mismo permite el ajuste en línea del nivel del aditivo.

Ejemplos de polímeros que pueden producirse de acuerdo con la invención incluyen los siguientes: homopolímeros y copolímeros de alfa-olefinas C_2 - C_{18} ; poli(cloruros de vinilo), cauchos etileno-propileno (EPRs); cauchos etileno-propileno-dieno (EPDMs); poliisopreno; poliestireno; polibutadieno; polímeros de butadieno copolimerizado con estireno; polímeros de butadieno copolimerizado con isopreno; polímeros de butadieno con acrilonitrilo; polímeros de isobutileno copolimerizado con isopreno; cauchos etileno-buteno y cauchos etileno-buteno-dieno; y policloropreno; homopolímeros y copolímeros de norborneno con una o más alfa-olefina(s) C_2 - C_{18} ; y terpolímeros de una o más alfa-olefinas C_2 - C_{18} con un dieno.

Monómeros que pueden estar presentes en un reactor controlado de acuerdo con la invención incluyen uno o más de: alfa-olefinas C_2 - C_{18} tales como etileno, propileno, y opcionalmente al menos un dieno, por ejemplo, hexadieno, dicitlopentadieno, octadieno con inclusión de metiloctadieno (v.g., 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, y olefinas cíclicas tales como norbornenos.

Las reacciones de polimerización en lecho fluidizado (v.g., agitado mecánicamente y/o fluidizado con gas) pueden controlarse de acuerdo con algunas realizaciones de la invención. La reacción puede ser cualquier tipo de reacción de polimerización fluidizada y puede llevarse a cabo en un solo reactor o en reactores múltiples tales como dos o más reactores en serie.

En diversas realizaciones, puede utilizarse cualquiera de un gran número de tipos diferentes de catalizadores de polimerización en un proceso de polimerización controlado de acuerdo con la presente invención. Puede utilizarse

- un solo catalizador, o puede emplearse una mezcla de catalizadores, en caso deseado. El catalizador puede ser soluble o insoluble, soportado o no soportado. Puede tratarse de un prepolímero, secado por pulverización con o sin una carga, un líquido, o una solución, lodo/suspensión o dispersión. Estos catalizadores se utilizan con cocatalizadores y promotores bien conocidos en la técnica. Típicamente, estos son alquilaluminios, haluros de alquilaluminio, hidruros de alquilaluminio, así como aluminóxanos. Para propósitos ilustrativos únicamente, ejemplos de catalizadores adecuados incluyen catalizadores Ziegler-Natta, catalizadores basados en cromo, óxido crómico, AlCl_3 , hierro, paladio, o vanadio (v.g., oxocloruro de vanadio y acetilacetato de vanadio), catalizadores de metalloceno (v.g., catalizadores de metalloceno de hafnio, con inclusión de cualquiera de los descritos en la Patente US 6.242.545, la Patente US 6.528.597, o la Publicación de Solicitud de Patente US No. US 2005/0282980 A1) y otros catalizadores de un solo sitio o semejantes a catalizadores de un solo sitio, formas catiónicas de haluros metálicos (v.g., trihaluros de aluminio), iniciadores aniónicos (v.g., butil-litios), catalizadores de cobalto y mezclas de los mismos, catalizadores de níquel y mezclas de los mismos, y catalizadores de metales de las tierras raras (es decir, aquéllos que contienen un metal que tiene un número atómico en la Tabla Periódica de 57 a 103), tales como compuestos de cerio, lantano, praseodimio, gadolinio y neodimio.
- 15 En diversas realizaciones, una reacción de polimerización controlada de acuerdo con la invención puede emplear otros aditivos, tales como (por ejemplo) partículas inertes particuladas.

A no ser que se especifique otra cosa, las expresiones "consiste esencialmente en" y "constituido esencialmente por" no excluyen la presencia de otros pasos, elementos, o materiales, se mencionen o no específicamente en esta memoria descriptiva, con tal que dichos pasos, elementos, o materiales, no afecten a las características básicas y novedosas de la invención; y adicionalmente, los mismos no excluyen las impurezas asociadas normalmente con los elementos y materiales utilizados.

Por razones de brevedad, se describen explícitamente en esta memoria únicamente ciertos intervalos. Sin embargo, los intervalos de cualquier límite inferior pueden combinarse con cualquier límite superior para indicar un intervalo no citado explícitamente, del mismo modo que los intervalos de cualquier límite inferior pueden combinarse con cualquier otro límite inferior para indicar un intervalo no citado explícitamente; de igual manera, y los intervalos de cualquier límite superior pueden combinarse con cualquier otro límite superior para indicar un intervalo no citado explícitamente. Adicionalmente, dentro de un intervalo se incluye cualquier punto o valor individual entre sus puntos extremos aun cuando no se indique explícitamente. Así pues, cada punto o valor individual puede servir como su propio límite inferior o superior combinado cualquier otro punto o valor individual o cualquier límite inferior o superior, para indicar un intervalo no citado explícitamente.

REIVINDICACIONES

1. Un método para controlar una transición desde una reacción inicial de polimerización a una reacción diana de polimerización en un reactor de lecho fluidizado, en donde la reacción inicial de polimerización consiste en producir un producto polímero con propiedades que cumplen un primer conjunto de especificaciones, consistiendo la reacción de polimerización diana en producir un producto polímero con propiedades que cumplen un segundo conjunto de especificaciones que incluye un intervalo de densidad diana para el producto, y una ratio de concentraciones y una ratio de alimentaciones para la transición que son controlables, en donde la ratio de concentraciones es la ratio de concentraciones de comonomero gaseoso a concentración de monómero gaseoso en el reactor, y la ratio de alimentaciones es la ratio de la tasa de alimentación del comonomero al reactor a la tasa de alimentación del monómero al reactor, incluyendo dicho método los pasos de:
- (a) durante la transición, mantener una primera de la ratio de concentraciones y la ratio de alimentaciones en un valor al menos sustancialmente constante mientras se implementan los cambios de proceso en un esfuerzo para llevar el polímero producido al cumplimiento con la segunda serie de especificaciones y monitorizar sin controlar la otra de la ratio de concentraciones y la ratio de alimentaciones para generar primeros datos; y (b) durante la transición, determinar a partir de los primeros datos si es probable que se produzca un polímero que tenga una densidad excesivamente baja durante la transición, y después de determinar a partir de los primeros datos que es probable que se produzca un polímero que tenga densidad excesivamente baja durante la transición, mantener durante la porción restante de la transición dicha otra de la ratio de concentraciones y la ratio de alimentaciones en un valor que sea al menos sustancialmente constante mientras se permite que la primera de la ratio de concentraciones y la ratio de alimentaciones varíe.
2. El método de la reivindicación 1, en el cual el producto polímero es polietileno, la ratio de concentraciones es una ratio de concentraciones de comonomero a etileno en el reactor, y la ratio de alimentaciones es un ratio de tasa de alimentación de comonomero a tasa de alimentación de etileno al reactor.
3. El método de la reivindicación 2, en el cual la ratio de concentraciones es una ratio de concentraciones de hexeno a etileno en el reactor, y la ratio de alimentaciones es una ratio de tasa de alimentación de hexeno a tasa de alimentación de etileno al reactor.
4. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual cada una de la reacción inicial de polimerización y la reacción de polimerización diana polimeriza etileno y al menos un comonomero en presencia de un catalizador seleccionado de un grupo constituido por catalizadores Ziegler-Natta, cromo, óxido crómico, $AlCl_3$, cobalto, hierro, paladio, y metaloceno.
5. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1, 2, ó 4, en el cual el comonomero es una alfa-olefina C_3-C_{10} .
6. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual el producto polímero es polietileno, cada una de la reacción de polimerización inicial, la transición, y la reacción de polimerización diana se realiza en un reactor de lecho fluidizado en fase gaseosa, la ratio de concentraciones es una ratio de concentraciones de comonomero a etileno en el reactor de lecho fluidizado en fase gaseosa, y la ratio de alimentaciones es una ratio de tasa de alimentación de comonomero a tasa de alimentación de etileno en el reactor de lecho fluidizado en fase gaseosa.
7. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual durante el paso (a) y comenzando al principio de la transición, la primera de la ratio de concentraciones y la ratio de alimentaciones se mantiene en el valor al menos sustancialmente constante.
8. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en el cual durante el paso (a), la primera de la ratio de concentraciones y la ratio de alimentaciones se mantiene en el valor al menos sustancialmente constante durante un intervalo inicial de la transición mientras se deja variar la otra de la ratio de concentraciones y la ratio de alimentaciones y dicha primera de la ratio de concentraciones y la ratio de alimentaciones se mantiene en otro valor al menos sustancialmente constante durante un intervalo subsiguiente de la transición mientras se deja variar dicha otra de la ratio de concentraciones y la ratio de alimentaciones.
9. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual el paso (b) incluye el paso de determinar a partir de los primeros datos que es probable que se produzca un polímero que tiene densidad excesivamente baja durante la transición por determinación de que dicha otra de la ratio de concentraciones y la ratio de alimentaciones ha aumentado hasta un valor umbral predeterminado.
10. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual al menos una de la temperatura del reactor y la concentración de monómero en el reactor cambia durante la transición.
11. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual la concentración de al menos uno de un agente de continuidad e hidrógeno en el reactor cambia durante la transición.

12. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual la concentración de al menos uno de isopentano e hidrógeno en el reactor cambia durante la transición.

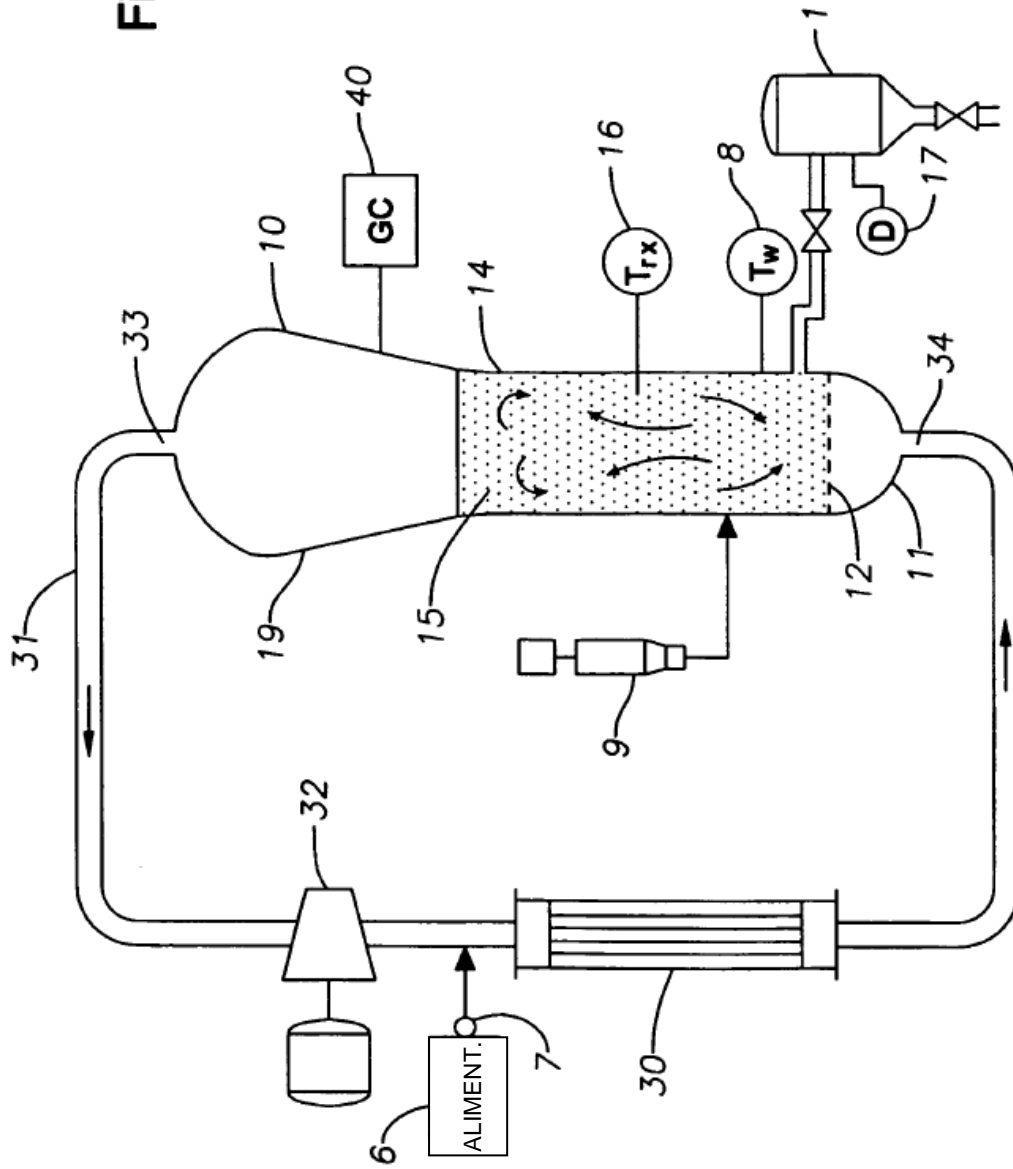
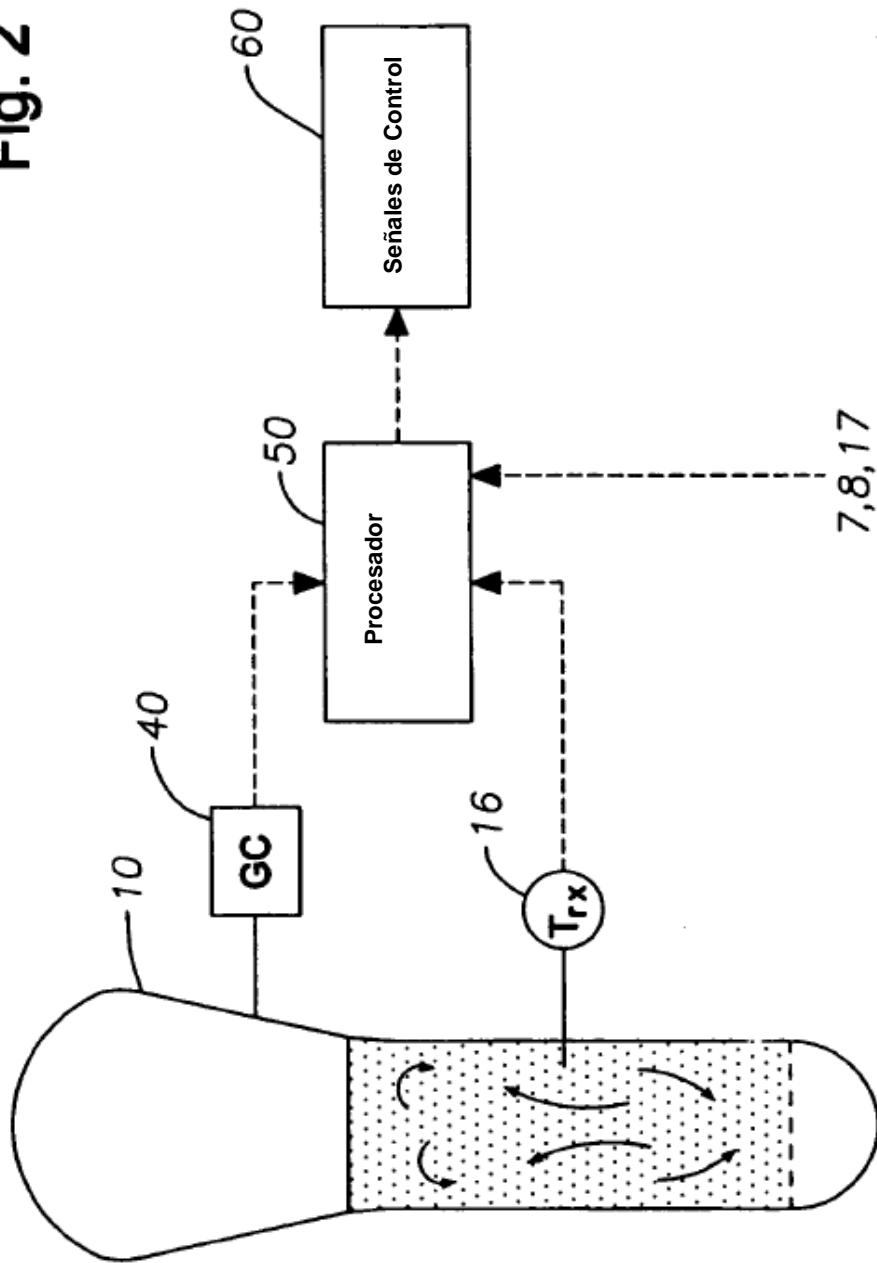


Fig. 1

Fig. 2



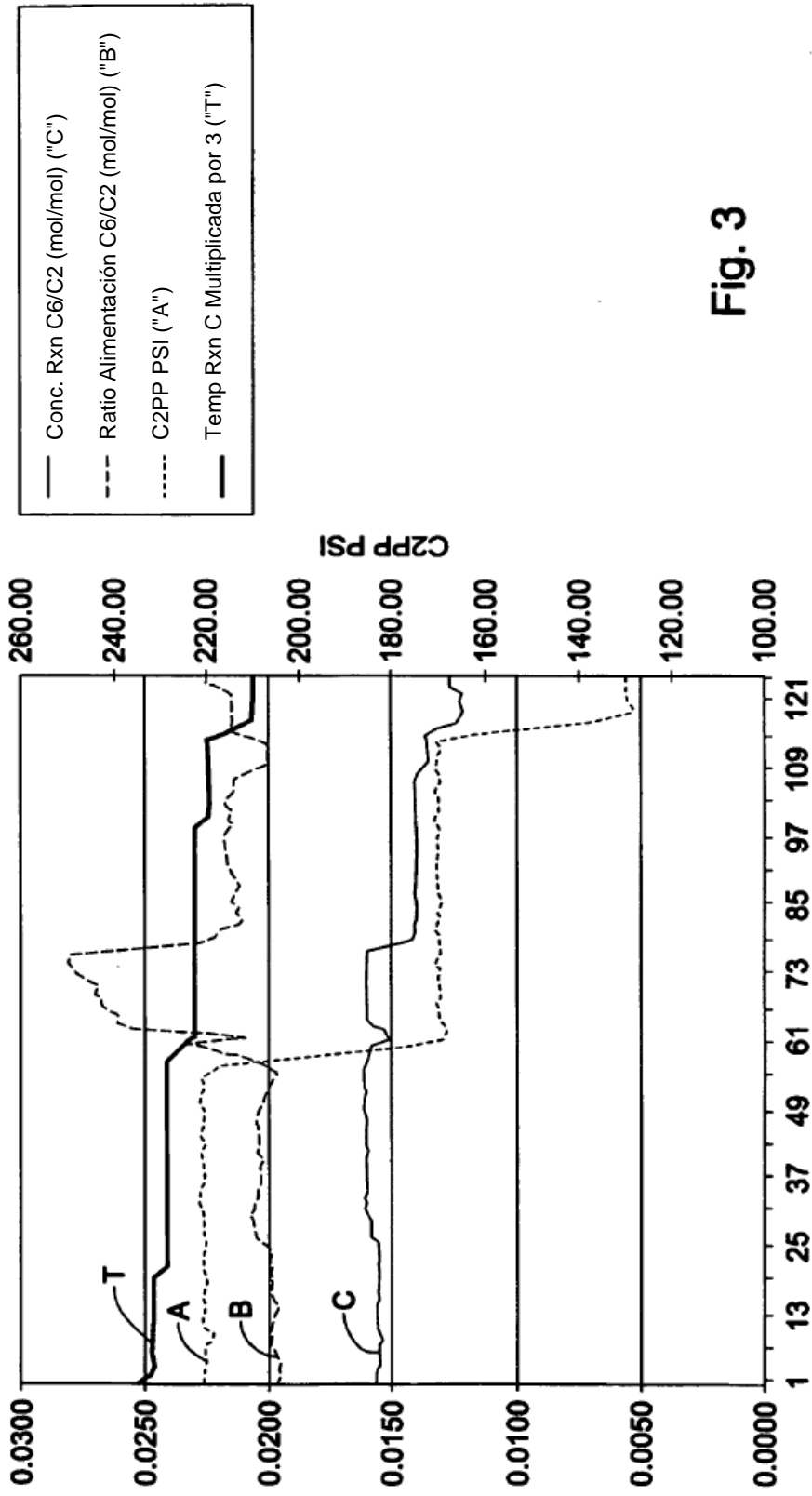


Fig. 3

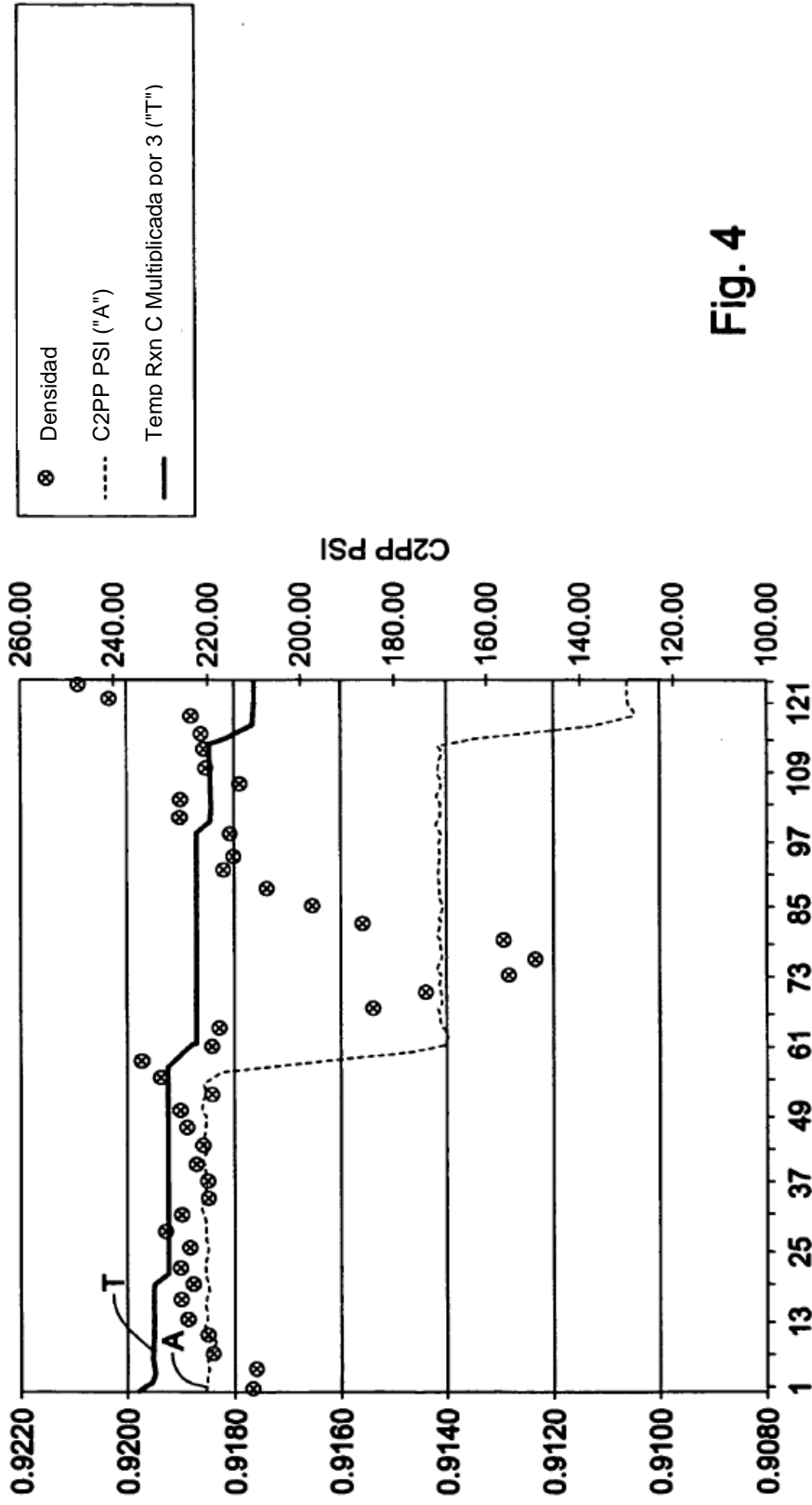


Fig. 4

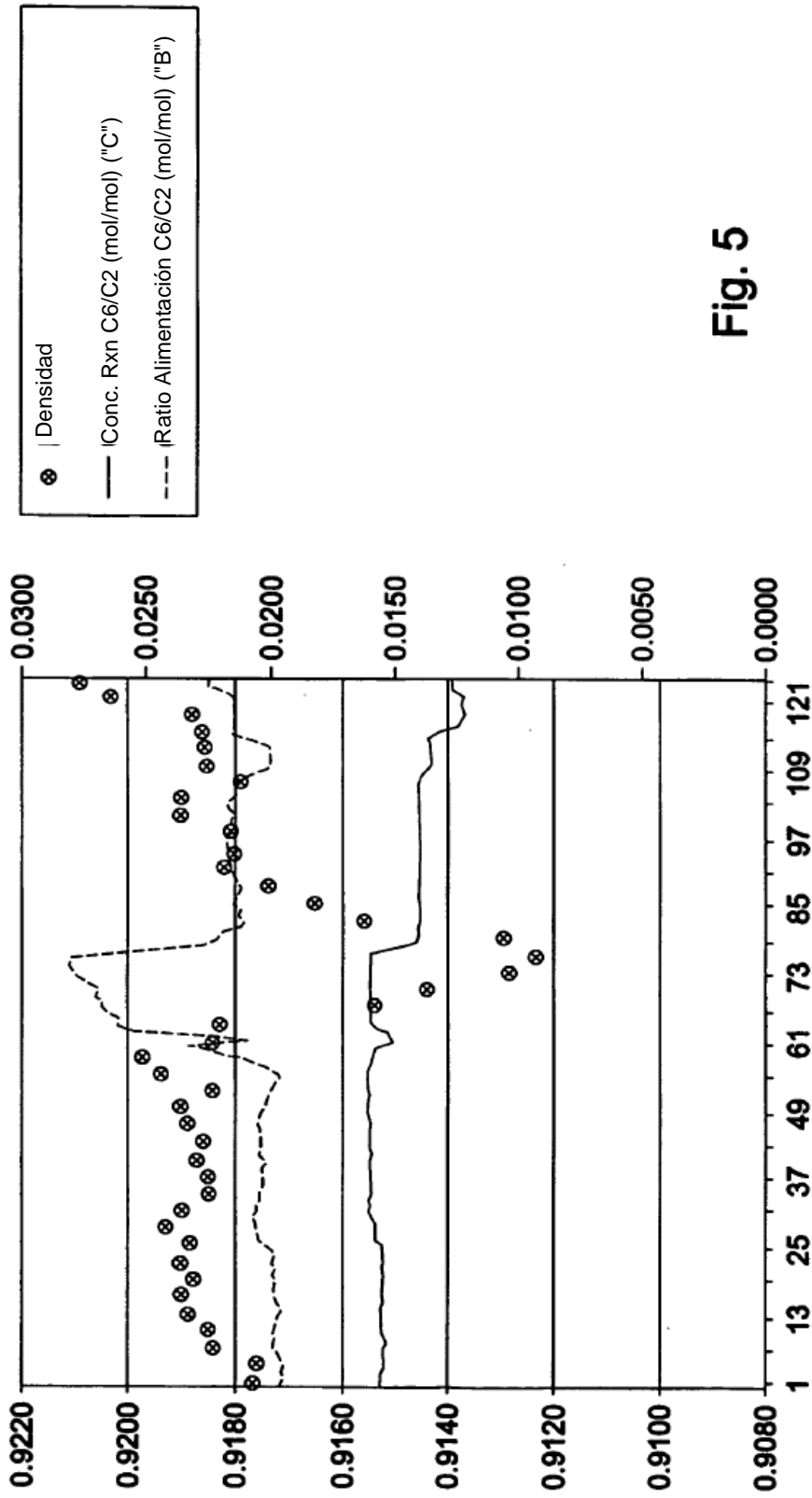


Fig. 5